



HAL
open science

Analyse TeraHertz sur site en temps réel des composés réglementés à l'émission atmosphérique en phase gazeuse du Centre de Valorisation Énergétique de la Communauté Urbaine de Dunkerque.

Jean Decker

► **To cite this version:**

Jean Decker. Analyse TeraHertz sur site en temps réel des composés réglementés à l'émission atmosphérique en phase gazeuse du Centre de Valorisation Énergétique de la Communauté Urbaine de Dunkerque.. Optique [physics.optics]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2024. Français. NNT : 2024DUNK0696 . tel-04614536

HAL Id: tel-04614536

<https://theses.hal.science/tel-04614536>

Submitted on 17 Jun 2024

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

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



Thèse de Doctorat

*Mention Physique
Spécialité Milieux dilués et optique fondamentale*

présentée à l'École Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)

de l'Université du Littoral Côte d'Opale

par

Jean DECKER

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

*Analyse TeraHertz sur site en temps réel des composés
réglementés à l'émission atmosphérique en phase gazeuse
du Centre de Valorisation Énergétique de la Communauté
Urbaine de Dunkerque*

Soutenue le 31 Janvier 2024, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

| | | | |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------------------|
| M. G. Mouret | Professeur | LPCA ULCO | Président |
| M. A. Tomas | Professeur | IMT Nord Europe | Rapporteur |
| M. G. Gaborit | Maitre de Conférence HDR | CROMA USMB | Rapporteur |
| M ^{me} S. Eliet Barois | Ingénieur de Recherche | IEMN CNRS | Examineur |
| M. F. Cazier | Ingénieur de Recherche | CCM ULCO | Invité |
| M. A. Cuisset | Professeur | LPCA ULCO | Directeur de thèse |
| M. J. Dumont | Collaborateur Industriel | Paprec Energies 59 | Co-directeur de thèse |



Mots clés: spectroscopie terahertz en phase gazeuse, valorisation énergétique déchets par incinération, émission atmosphérique

Keywords: terahertz gas phase spectroscopy, waste recovery center, atmospheric emission

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, Alexandre Tomas, Gwenaël Gaborit, Sophie Eliet Barois, Fabrice Cazier et Gaël Mouret d'avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Je remercie également la communauté urbaine de Dunkerque et la Direction réduction et valorisation des déchets, Jérôme Cerroti, Marion Philippon et Simon Policante, qui ont impulsé ce projet et nous ont accompagné tout au long.

Je remercie Paprec Energies 59, mon co-directeur de thèse Julien Dumont, Camille Quenot et Alexandre Olivier d'avoir accepté cette collaboration et permis sa réalisation, ainsi que Frédéric Desmedt, Fatima-Zahra Tasga, Isabelle Labaeye, Vincent Damageux et Reynald Gourlay, et plus généralement tous les membres de Paprec Energies 59 et les personnes que j'ai pu cotoyer au CVE.

J'exprime toute ma gratitude à mon directeur de thèse Arnaud Cuisset pour la confiance qu'il m'a accordée depuis mon arrivée au LPCA et durant mes travaux de thèse, pour son soutien et son accompagnement, ainsi qu'à Gaël Mouret, Frank Hindle et tous les membres de l'équipe THz qui m'ont accompagné et guidé durant toutes ces années. Je remercie également Fabrice Cazier et les membres du CCM, ainsi que Patrick Augustin et Marc Fourmentin pour leur collaboration et leur participation à ce projet. Je remercie Eric Fertein, Nicolas Houzel, Pierre Kulinski, Colwyn Bracquart, Quentin Messaoudi et Minh-Nhut Ngo pour leur aide lors de ces travaux, et plus généralement chaque membre du LPCA et de la MREI avec qui j'ai pu collaborer et échanger.

Je remercie Jean-François Lampin pour sa participation à mon comité de suivi et François Rohart et Jean Vander Auwera pour nos échanges et discussions.

Un remerciement particulier est adressé à mon ami Jonas, mais également à tous mes amis et collègues, Yamina, Houceine, Fabien, Coralie, Thien, Bastien, Mhamad, Wilfried, Youssef et tous les autres pour tous ces moments passés à vos côtés.

Enfin, je tiens à remercier infiniment ma famille et mes proches qui m'ont toujours soutenu et notamment durant ma reprise d'études, et sans qui je n'en serais pas la aujourd'hui.

Acronymes

A | B | C | D | F | G | H | I | J | L | M | N | P | Q | R | S | T | U | V

A

AMC Amplification Multiplication Chain.

AMS Automated Measuring System.

AST Annual Survey Test.

B

BREF Best available techniques REference documents.

C

CCM Centre Commun de Mesures.

CDMS Cologne Database Molecular Spectroscopy.

CEAS Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy.

COV composé organique volatile.

COV_s composés organiques volatils.

CRDS Cavity Ring-Down Spectroscopy.

CUD Communauté Urbaine de Dunkerque.

CVE Centre de Valorisation Energétique.

D

DAHS Data Acquisition and Handling System.

F

FEL Free Electron Laser.

FID Flame Ionisation Detection.

FLD First Level Data.

FTIR Fourier Transform InfraRed.

G

GC Gas Chromatography.

GEISA Gestion et Etudes des Informations Spectroscopiques Atmosphériques.

H

HAP_s hydrocarbures aromatiques polycycliques.

HITRAN High-resolution TRANsmission molecular absorption database.

I

IED Industrial Emissions Directive.

IR InfraRouge.

J

JPL Jet Propulsion Laboratory.

L

LOD Limit of Detection.

LPCA Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère.

LTA Long Time Average.

M

MIS Milieu Interstellaire.

MS Mass Spectrometry.

MTD Meilleures Techniques Disponibles.

N

ND Non Diffractive.

NEP Noise Equivalent Power.

NO_x oxydes d'azote.

P

PCI Pouvoir Calorifique Inférieur.

PF Preconcentration Factor.

Q

QAL Quality Assurance Level.

QCL Quantum Cascade Laser.

R

RCU Réseau de Chaleur Urbain.

RF Radio-Fréquence.

S

SCR Selective Catalytic Reduction.

SI Système International.

SNCR Non Selective Catalytic Reduction.

SNR Signal to Noise Ratio.

SO_x oxydes de soufre.

SRM Standard Reference Method.

STA Short Time Average.

T

TDS Time Domain Spectroscopy.

TF Transformée de Fourier.

THz TeraHertz.

TRL Technology Readiness Level.

U

ULCO Université du Littoral Côte d'Opale.

UMA Unité Mobile Atmosphérique.

UV UltraViolet.

V

VLE Valeurs Limites d'Emission.

Table des matières

| | |
|---|------------|
| Remerciements | v |
| Acronymes | vii |
| Table des matières | xi |
| Introduction | 1 |
| 1 Valorisation énergétique des déchets | 5 |
| Introduction | 6 |
| 1.1 Déchets : définition, classification, voies de traitements | 7 |
| 1.2 Le CVE de la CUD | 9 |
| 1.3 Règlementation liée à l'incinération des déchets | 26 |
| 1.4 Système automatisé de surveillance pour les émissions atmosphériques | 34 |
| 1.5 Performances des systèmes de mesure automatisé et des méthodes de mesurage de référence | 44 |
| Conclusion | 47 |
| 2 Spectroscopie Rotationnelle TeraHertz | 49 |
| Introduction | 50 |
| 2.1 Le domaine THz | 51 |
| 2.2 Bases de la spectroscopie rotationnelle | 52 |
| 2.3 Spectres théoriques simulés des polluants réglementés à l'émission du CVE | 74 |
| 2.4 Outils expérimentaux et méthodologie | 77 |
| 2.5 Métrologie de polluants gazeux par spectroscopie THz - Etat de l'art | 96 |
| 2.6 Applications et transfert de la technologie THz vers le milieu industriel | 102 |
| Conclusion | 105 |
| 3 Méthodes expérimentales et analytiques | 107 |
| Introduction | 107 |
| 3.1 Développement du Spectromètre TeraHertz | 108 |
| 3.2 Modélisation de profil de raie modulé en fréquence | 130 |
| Conclusion | 139 |

| | |
|--|------------|
| 4 Mesures THz sur site industriel | 141 |
| 4.1 Installation du spectromètre THz au CVE | 142 |
| 4.2 Suivi quantitatif THz en temps réel des polluants réglementés du CVE . | 144 |
| 4.3 Mesures des COVs via préconcentration | 150 |
| Conclusion | 166 |
| Conclusion | 169 |
| Bibliographie | 173 |
| A Spectroscopie THz en cavité | 183 |
| B Étude LIDAR des émissions du CVE dans l’atmosphère | 193 |
| C Production scientifique | 201 |
| Résumé | 203 |

Introduction

Le pôle de valorisation de Dunkerque, dont l'exploitant est la société Paprec Énergies 59 appartenant aujourd'hui à la division Paprec Energies du groupe Paprec, gère la valorisation des déchets de la Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD), depuis le rachat en juillet 2021 à Dalkia Wastenergy (ex TIRU), filiale EDF, qui exploitait le site depuis 2016. Le Centre de Valorisation Énergétique (CVE) traite les déchets ménagers de la CUD en les valorisant à travers l'incinération en énergie thermique et électrique. L'activité du pôle est réalisée avec une complète maîtrise des impacts sur l'environnement. La certification *ISO 14001*, attribuée au site, repose sur le principe d'amélioration continue des performances environnementales et assure des impacts minimisés. L'une des priorités réside dans la maîtrise des rejets atmosphériques. L'exploitant est vigilant à ce que les seuils d'émission des substances issues de la combustion des déchets (acides, oxydes, dioxines) soient largement inférieurs à ceux fixés par le cadre réglementaire. Cette performance est rendue possible par les équipements d'analyse à l'émission qui permettent de mesurer et quantifier en continu une quinzaine de paramètres, majoritairement des émissions gazeuses polluantes (HF , HCl , SO_2 , NO_x , CO , NH_3 , COV_t) grâce à deux spectromètres InfraRouge (IR) à Transformée de Fourier (TF) (Fourier Transform InfraRed (FTIR)), développés et maintenus par la société *Envea*, installés dans la zone d'évacuation des fumées traitées, afin de quantifier les émissions atmosphériques, en termes de composés gazeux d'intérêt environnemental. Ces mesures présentent certaines limites pour l'exploitant. Tout d'abord en termes de sélectivité, les interférences spectrales entre composants réduisent la qualité des mesures et dans le cas des composés organiques volatils (COV_s), ne permet pas de déterminer individuellement la nature des composés rejetés dans l'atmosphère. La nécessité de calibrer la réponse de l'appareil avec un standard sur tous les composés ciblés et le fait que la justesse des mesures soit directement liée à la qualité du calibrage en font aussi une limitation. Ensuite, avec l'évolution des normes, l'exploitant s'attend à devoir étendre la surveillance à d'autres composés et à réduire les incertitudes de mesures.

Les chercheurs du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA), depuis plus de 25 ans, ont développé une expertise reconnue internationalement dans le développement d'instrumentation TeraHertz (THz) et la spectroscopie rotationnelle des gaz

exploitant ce domaine de fréquence. Dans le cadre d'expériences de laboratoire, cette technologie a démontré sa capacité à détecter, quantifier et suivre dans le temps une large variété de composés moléculaires polaires présents à l'état de traces en phase gazeuse, et ce même dans des environnements complexes (fumées, émissions organiques, plasmas...)^{1,2}.

Comparée à la spectroscopie IR, technique la plus largement utilisée pour la surveillance en continu des émissions atmosphériques industrielles, la spectroscopie THz présente un certain nombre d'avantages inhérents à la spectroscopie rotationnelle et aux longueurs d'ondes submillimétriques : on peut citer l'excellente sélectivité de la méthode, la capacité à réaliser une quantification absolue des composés détectés sans standard de calibrage et enfin la possibilité de sonder des environnements plus diffusifs à plus courtes longueurs d'ondes (fumées, brouillards, ...). Pourtant, comparée aux autres spectroscopies optiques et aux méthodes standards d'instrumentation analytique, la spectroscopie THz haute-résolution a été longtemps confinée aux laboratoires de recherche spécialisés seulement, en raison de sources et détecteurs fragiles et délicats d'emploi, restreignant leurs utilisations aux spécialistes du domaine, ainsi qu'aux performances bien moindres en terme de sensibilité que celles obtenues avec les technologies IR et UltraViolet (UV) où encore la spectrométrie de masse. Néanmoins, ces dernières années, les progrès en électronique, nanotechnologie et physique des semi-conducteurs ont permis de construire des spectromètres robustes, compacts, largement accordables, simplement utilisables pour la détection d'une large variété de gaz à l'état de traces. Des seuils de détection de l'ordre du ppm (partie par million) voire sub-ppm, sont atteints pour les composés polaires à faible masse moléculaire tels que *HCl*, *SO₂*, *HCN*, *NH₃*, *H₂S*, *OCS*, etc... La technologie THz est désormais largement utilisée au LPCA pour la métrologie de traces dans divers environnements, y compris les émissions industrielles et échantillons d'intérêts environnemental et sanitaire^{3,4}.

La CUD, animée par une volonté de forte cohésion territoriale, est promotrice de collaborations et partenariats entre les différents acteurs locaux impliqués dans le développement durable. Conventionnée avec l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) depuis 2014, elle participe et favorise la recherche sur son territoire via un financement annuel sur appel à projets et des co-financements de thèses au sein du Pôle Métropolitain de la Côte d'Opale (PMCO). Souhaitant faire du pôle de valorisation un terrain d'expérimentation et un tremplin pour l'innovation en matière de recherche autour de la thématique du traitement et de la valorisation des déchets, la direction du service de la Transition Écologique des Territoires, en charge de la gestion des déchets de la communauté urbaine, a impulsé un partenariat public-privé entre le LPCA et le Centre Commun de Mesures (CCM) de l'ULCO, et l'exploitant du CVE Paprec Énergies 59, à travers le projet TeraWaste. Bénéficiant du dispositif *CIFRE* (Conventions Industrielles de

Formation par la REcherche), ce travail de doctorat avait pour but d'explorer le potentiel de la spectroscopie THz à devenir un instrument de diagnostic process et de surveillance en continu des émissions industrielles.

Grâce au financement acquis dans le cadre du projet CPER (contrat de plan État-Région) IReNE (Innovation Recherche en Environnement) phase 5 « *TERAWASTE* », nous avons développé un tout nouveau spectromètre THz exploitant une chaîne de multiplication de fréquences amplifiée conçue par une jeune start-up française *LYTID*. Un spectromètre couvrant une large gamme de fréquences (62-620 GHz), a été conçu, optimisé et caractérisé pour mesurer l'ensemble des composés polaires réglementés par la directive des émissions industrielles relative à l'incinération des déchets à partir de leurs signatures rotationnelles. Les équipements d'échantillonnage de gaz, acquis grâce au financement apporté par la CUD, ont permis l'utilisation de l'instrument sur site. La capacité de la spectroscopie THz à réaliser un suivi multi-composés en temps réel a été démontrée pour la première fois sur site industriel, avec la mesure des composés réglementés majoritairement présents dans le process. Les résultats montrent un très bon accord avec les instruments de surveillance en continu en place, ainsi qu'avec des instruments certifiés réglementaires utilisant d'autres techniques que nous avons installées ponctuellement. En parallèle, un modèle de profil de raie modulé en fréquence a été développé, ouvrant la possibilité d'une quantification relative en temps réel sans recours aux standards de calibrage utilisés par l'instrument IR pour chaque polluant ciblé. Enfin, compte tenu du système de traitement des fumées dont est équipé le site, particulièrement performant, les émissions atmosphériques sont relativement faibles en terme de concentration pour les composés réglementés, atteignant les limites de détection des instruments actuels. Nous avons donc développé un système de préconcentration, permettant d'augmenter la sensibilité de l'instrument et ainsi mettre en avant la capacité de la spectroscopie THz à détecter individuellement un grand nombre de composés polaires, notamment les COV_s , polaires et légers, non détectables et/ou non discriminables par les instruments actuellement utilisés. Le couplage du système de préconcentration au spectromètre a été optimisé et la caractérisation de l'adsorbant utilisé a été en partie réalisée. La pertinence de la technique a été évaluée au laboratoire par l'analyse d'air exhalé, ainsi que sur site, où plusieurs COV_s présents à des concentrations aussi faibles que la dizaine de ppb (partie par billion) ont été détectés.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre décrit le CVE et son fonctionnement, la réglementation en vigueur en termes d'émissions atmosphériques et de systèmes de surveillance, l'instrument de surveillance utilisé sur site, et dresse l'état des lieux des instruments disponibles dédiés à la mesure industrielle et les limitations quant à leur

performances et aux méthodes de mesurage de référence actuels.

- Le deuxième chapitre donne les bases théoriques de la spectroscopie rotationnelle, évalue les avantages et inconvénients des types de spectroscopie des deux instruments à partir de simulations de spectres, décrit les équipements THz disponibles à ce jour et le type de spectroscopie utilisés dans ces travaux, dresse l'état de l'art de la métrologie de polluants gazeux par spectroscopie THz ainsi que du transfert de la technologie THz vers le milieu industriel.
- Le troisième chapitre décrit le spectromètre développé, la caractérisation des éléments le constituant ainsi que de ses performances, puis détaille le modèle analytique permettant une spectroscopie quantitative modulée en fréquence.
- Le quatrième chapitre décrit l'instrument sur site et son installation, présente les résultats des mesures en temps réel des composés réglementés réalisées, puis décrit le développement du système de préconcentration, sa caractérisation et la validation de la méthode, et les performances obtenues sur site ciblant en particulier la mesure individuelle de composé organique volatile (COV).

Traitement des déchets ménagers par incinération et valorisation énergétique

Sommaire du présent chapitre

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 6 |
| 1.1 Déchets : définition, classification, voies de traitements | 7 |
| 1.2 Le CVE de la CUD | 9 |
| 1.2.1 Le circuit des déchets et de leurs produits de combustion dans une installation d'incinération d'ordures ménagères : exemple du CVE | 10 |
| 1.2.2 Combustion | 13 |
| 1.2.3 Valorisation énergétique | 19 |
| 1.2.4 Traitement des fumées | 21 |
| 1.3 Règlementation liée à l'incinération des déchets | 26 |
| 1.3.1 Valeur limite d'émission des polluants | 27 |
| 1.3.2 Système de surveillance continue des émissions | 28 |
| 1.3.3 Respect des exigences réglementaires | 33 |
| 1.4 Système automatisé de surveillance pour les émissions atmosphériques | 34 |
| 1.4.1 Principales techniques d'analyse de gaz | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 1.4.2 Système automatisé de mesure des émissions atmosphériques du CVE | 38 |
| 1.5 Performances des systèmes de mesure automatisé et des méthodes de mesurage de référence | 44 |
| 1.5.1 Procédure d'étalonnage QAL2 et de contrôle réglementaire . | 44 |
| 1.5.2 Étude de performance en conditions réelles | 47 |
| Conclusion | 47 |

Introduction

La production de déchets est l'aboutissement du cycle économique qui inclut l'extraction de matières, leur utilisation dans la production de biens et de services, la consommation des produits et leur fin de vie⁵. La production de déchets intervient aussi bien dans les étapes de fabrication de biens (déchets de fabrication) que dans les étapes de consommation intermédiaires et finales (déchets post-consommation). Dans un contexte de demande croissante de biens, la communauté internationale et les territoires s'attachent à mettre en place des réglementations et des mesures visant à réduire la production de déchets, à promouvoir leur recyclage ou leur réutilisation afin de diminuer les pressions exercées sur les ressources naturelles et l'environnement.

Malgré la multiplication de démarches de prévention des déchets, visant à éviter sa production, ceux-ci sont toujours produits en grande quantité et un plan, au niveau européen et national, encadre la gestion de ces déchets en protégeant au mieux l'environnement et la santé humaine⁶. Ainsi, le producteur ou détenteur est responsable du déchet, il est tenu d'en assurer ou d'en faire assurer la gestion jusqu'à valorisation ou élimination finale, le traitement des déchets doit être réalisé dans des installations appropriées, et les différents modes de traitement sont hiérarchisés : la réutilisation en premier lieu, puis le recyclage, ensuite la valorisation, et enfin l'élimination.

Aussi, lorsqu'un déchet n'est ni réutilisable ni recyclable, la valorisation, c'est-à-dire toute opération dont le résultat principal est que des déchets servent à des fins utiles en substitution à d'autres substances ou objets qui auraient été utilisés à la place, est privilégiée. En particulier, cela concerne la « valorisation énergétique », qui consiste à utiliser des déchets en substitution de combustibles pour la production de chaleur et/ou d'énergie, voie privilégiée pour le traitement des déchets ménagers et assimilés.

Ce premier chapitre, après avoir défini la notion de déchets, leur classification en fonction de leurs types et les modes de traitement associés, présente le traitement des déchets par incinération et valorisation énergétique à travers l'exemple du CVE de la CUD, la réglementation associée à un tel type de site en termes d'émissions atmosphériques et à

la surveillance associée, aux moyens disponibles pour assurer cette surveillance et à leurs performances.

Dans une première partie, le fonctionnement du site est décrit en reconstituant le circuit du déchet et de ses produits de combustion dans son ensemble, les mécanismes de formation des polluants lors de la combustion sont ensuite détaillés, puis l'aspect valorisation énergétique abordé, et le traitement des fumées et ses différents procédés, spécifiques au type de polluants ciblés, mis en œuvre, sont enfin décrits.

La seconde partie traite de la réglementation à laquelle est soumis un tel site, en termes d'émissions atmosphériques principalement. Les Valeurs Limites d'Emission (VLE) des polluants réglementés sont données, les exigences requises concernant les systèmes de surveillance en continu permettant la mesure de ces polluants sont décrites, et les règles et procédures encadrant le respect de ces exigences réglementaires, auquel l'exploitant est soumis, sont données.

Une troisième partie décrit le système automatisé de mesure utilisé sur site, son fonctionnement et ses caractéristiques en termes de performances et ses limitations.

Une quatrième partie dresse un bref inventaire des différents instruments de mesure certifiés réglementaires disponibles à ce jour, leurs avantages et leurs inconvénients.

Une cinquième partie établit un état des lieux actuel de la mesure de polluants à l'émission en incinération et de la réglementation associée, en s'appuyant sur un rapport portant sur l'étude des performances des systèmes de mesure sur site et des méthodes de référence standards définies par la réglementation⁷.

Nous concluons en évaluant les perspectives envisageables en termes d'évolution réglementaire, au niveau des VLE mais aussi de composés réglementés, au regard de l'évolution des instruments de mesure.

1.1 Déchets : définition, classification, voies de traitements

Selon la loi du 15 juillet 1975, l'article L.541-1-1 du Code de l'environnement, est considéré comme constituant un déchet « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit, ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que le détenteur destine à l'abandon ».

Derrière cette définition très générale se trouvent des déchets très variés, répartis suivant différentes classifications qui se superposent, en fonction de leur origine, de leur dangerosité et du type de risque qu'ils représentent⁸.

Selon le producteur du déchet, ils peuvent être divisés en deux classes :

- les déchets ménagers, dont le producteur initial est un ménage ;
- les déchets d'activités économiques (DAE), dont le producteur initial n'est pas un

ménage.

La gestion des déchets ménagers relève de la responsabilité des collectivités territoriales dans le cadre du « service public de gestion des déchets ». La gestion des déchets d'activités économiques est de la responsabilité du producteur de ces déchets, et ne relève pas du service public de gestion des déchets, hormis pour les déchets dits « assimilés », pour lesquels ils n'existe pas de sujétions techniques particulières par rapport à la gestion des déchets ménagers. On parle alors de « déchets ménagers et assimilés ».

Selon les propriétés du déchet, on distingue :

- les déchets dangereux, qui présentent une ou plusieurs des quinze propriétés de danger définies au niveau européen (inflammables, toxiques, à risque infectieux, dangereux pour l'environnement, ...) et font l'objet de règles de gestion particulières en raison des risques particuliers sanitaires et environnementaux associés à leur manipulation.
- les déchets non dangereux, ne présentant aucune des quinze propriétés de danger, dont les règles de gestion sont plus souples que pour les déchets dangereux, comme les biodéchets, les déchets de verre, de plastique ou de bois par exemple.
- les déchets non dangereux inertes, qui sont des déchets solides inertes physiquement, chimiquement et biologiquement. Il s'agit en majorité des déchets provenant du secteur du bâtiment et des travaux publics (gravats, briques, tuiles, etc).

La « nomenclature des déchets » est une codification réglementaire établie au niveau européen qui permet d'identifier chaque type de déchet par un code à six chiffres faisant référence au secteur de production du déchet. Les déchets dangereux sont signalés par une étoile après le code. La nomenclature des déchets est la référence en termes de classification des déchets. Le code du déchet issu de cette nomenclature est nécessaire dans tous les documents officiels de gestion de ce déchet.

La figure 1.1 présente les voies de traitement des déchets possibles.

| Traitement | | | |
|-----------------------------------|--|---|---|
| Valorisation (matière et énergie) | | | Élimination |
| Valorisation matière | | Valorisation énergétique | Stockage Incinération sans valorisation énergétique |
| Recyclage | Remblaiement Conversion de déchets en combustibles | Incinération avec valorisation énergétique | |
| Réutilisation | | | |
| Régénération Compostage... | | | |

FIGURE 1.1 – Voies majoritaire de traitement des déchets. Crédit⁹.

En 2020, d'après les données transmises par le Ministère de l'Environnement à Eurostat, 315 millions de tonnes de déchets ont été produits en France^{5,10}. Tous déchets confondus, 72% ont été valorisés, dont 54% par recyclage et 10% par remblayage. 48 millions de tonnes ont été envoyés vers les installations de traitement des déchets ménagers et assimilés (hors refus de traitement de ces mêmes installations), composées, à cette date, de 723 centres de compostage, 364 centres de tri, 119 unités d'incinération dont 117 classées avec récupération d'énergie, 187 installations de stockage, ainsi que 19 unités de méthanisation. 14,5 millions de tonnes ont été incinérés avec dispositif de récupération d'énergie, produisant 15 284 GWh, dont 21% autoconsommés. Selon Eurostat, 38% des déchets municipaux français traités sont incinérés avec valorisation énergétique, ce qui plaçait la France en dixième position des pays européens, avec un taux de valorisation énergétique supérieur de près de 11 points à celui de l'Union Européenne, 27% (UE-27).

1.2 Le CVE de la CUD

Sur le territoire Dunkerquois, la CUD, en charge de la gestion des déchets ménagers, a depuis longtemps fait le choix de la valorisation. Au fil des années, elle a investi dans des outils de traitements modernes et performants s'inscrivant pleinement dans une logique de développement durable. Poursuivre la valorisation des déchets est un objectif affirmé dans la charte de gestion des déchets, véritable feuille de route de la politique déchet dont le territoire s'est doté dans le cadre d'une concertation avec les représentants des habitants. Un centre de tri nouvelle génération, actuellement en phase de développement, est venu se greffer au CVE, sur le site du pôle de valorisation. Le réseau de déchetterie sera modernisé afin d'être plus performant.

Le CVE du territoire Dunkerquois a pour objectif de traiter ce qui n'est traité ni par le centre de tri, ni par un centre de valorisation organique. C'est un équipement nécessaire pour maîtriser la chaîne des déchets ménagers mais aussi l'impact économique. Le monde de l'incinération des déchets ménagers étant un métier à part entière et nécessitant bon nombres de connaissances, la CUD a préféré confier l'exploitation de son site à des professionnels. Le choix s'est porté en 2016 vers la société *Tiru*, filiale d'*EDF*, qui a été rachetée en 2021 par la société *Paprec Energies*, filiale du groupe *Paprec*.

L'activité du site est la valorisation énergétique des déchets ménagers produits par les habitants des communes adhérentes à la CUD. Il assure également la réception et le transfert des fermentescibles vers une plate-forme de traitement, pour valorisation matière en compost végétal. La valorisation consiste à brûler les ordures ménagères et les refus de tri, pour créer de la vapeur qui sera en partie convertie en eau chaude par un échangeur et distribuée sur le « réseau de chaleur urbain », et servira à produire de

l'électricité via un turbo-alternateur. Le CVE traite ainsi 86000 tonnes de déchets par an et produit quelques 40 MWh électriques dont 35 MWh sont destinés à la revente, soit l'équivalent de la consommation d'environ 17000 foyers (hors chauffage).

1.2.1 Le circuit des déchets et de leurs produits de combustion dans une installation d'incinération d'ordures ménagères : exemple du CVE

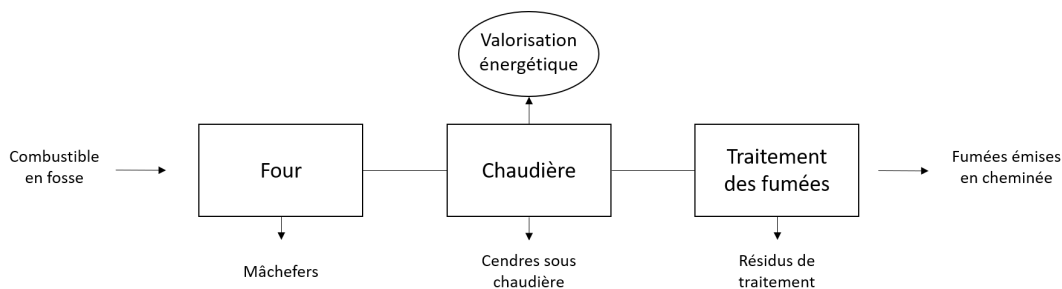


FIGURE 1.2 – Schéma simplifié d'une installation-type d'incinération

L'incinération des déchets nécessite l'enchaînement continu d'opérations qui garantissent un traitement adéquat. Avant d'accéder au quai de déchargement, les véhicules d'apport et de collecte sont d'abord pesés sur des bascules afin de déterminer les quantités de déchets entrants. Les déchets entrent ensuite véritablement dans l'usine d'incinération, schématisée en plusieurs unités, de façon simplifiée sur la figure 1.2, et détaillée du CVE de la CUD sur la figure 1.3 page ci-contre. On y trouve :

- la fosse de stockage des déchets ;
- le four d'incinération ;
- la chaudière qui génère de la vapeur en refroidissant les gaz de combustion ;
- les installations de traitement des fumées ;
- la cheminée d'évacuation des fumées ;
- le dispositif de valorisation énergétique de la vapeur générée par la chaudière ;
- les dispositifs d'évacuation des résidus d'incinération et d'épuration des fumées.

Les déchets sont directement déversés par les véhicules dans la *fosse de réception et de stockage*, d'un volume en eau d'environ 4000 m³. Le gerbage et l'homogénéisation des déchets dans la fosse, ainsi que l'enfournement sont assurés par deux ensembles pont roulant/grappin. Le chargement des déchets dans le *four d'incinération* s'effectue par l'intermédiaire d'une trémie d'alimentation, qui, de par son rôle de zone de stockage « tampon » des déchets, assure un enfournement continu et régulier, tout en assurant l'étanchéité du four en limitant l'entrée d'air parasite. Les déchets sont ensuite introduits dans le four au moyen de poussoirs. Le four est de type « four à grilles », constitués de barreaux fixes et mobiles disposés en rangées qui, de par leur mouvement de va et vient

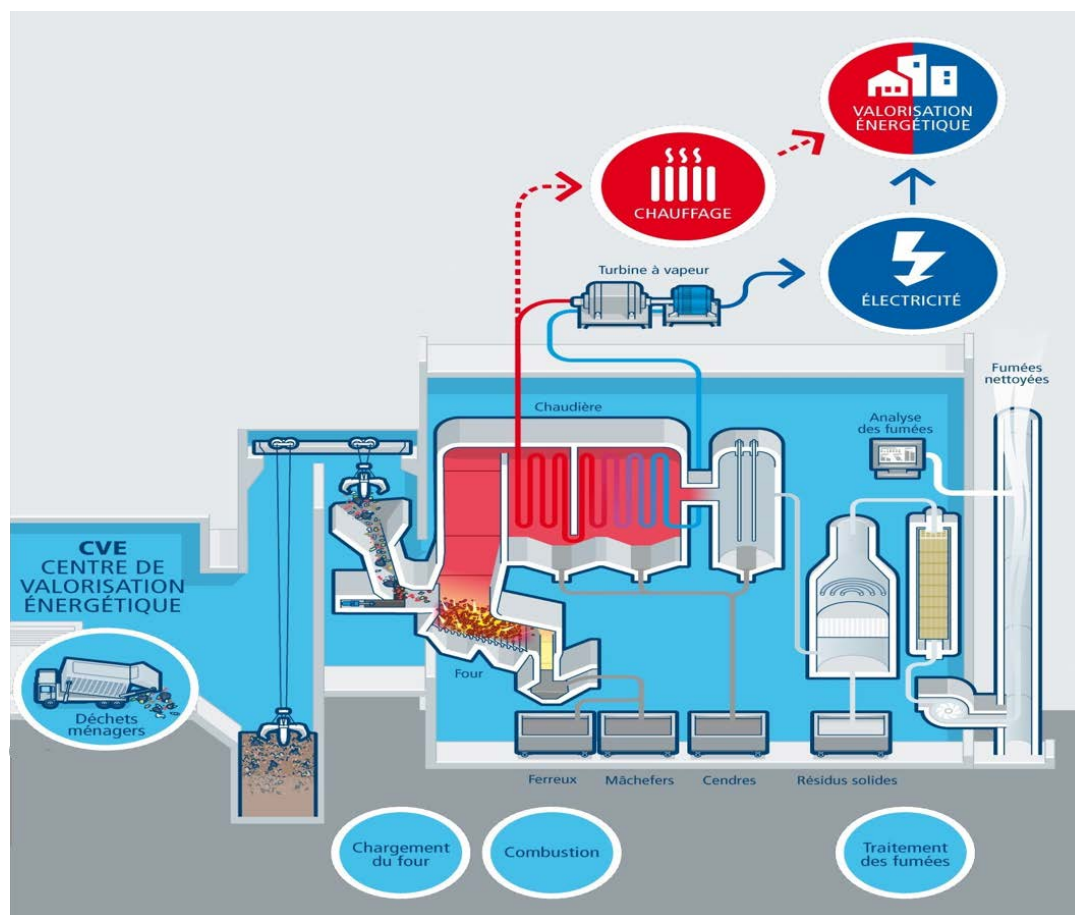


FIGURE 1.3 – Schéma du centre de valorisation énergétique de la communauté urbaine de Dunkerque. Crédit *Paprec Energies 59*.

continu, permettent le brassage et le transport des déchets. Un ensemble de ventilateurs permet l'injection contrôlée d'air « primaire » sous la grille, et d'air « secondaire » au dessus de la grille dans la chambre de combustion.

L'incinération se déroule en *trois phases principales*¹¹ :

- le *séchage*, résultant de la vaporisation de l'eau contenue dans la charge, dûe à l'apport d'énergie provenant du rayonnement des parois du four, à l'échange convectif avec les gaz chauds de combustion et l'air « primaire » réchauffé insufflé sous les grilles, ainsi que de l'échange conductif direct des solides en combustion. Les déchets se décomposent ensuite en matières volatiles (pyrolysats), combustibles, qui atteignent leur température d'inflammation (ignition).
- la *combustion*, qui sera détaillée section 1.2.2 page 13, qui se poursuit jusqu'à l'obtention
- d'un *mâchefer*, résidu solide imbrulé, qui est extrait du four puis évacué en centre

de traitement ou valorisé.

L'incinération génère, en plus des constituants majoritaires de l'air tels que le diazote et le dioxygène, les gaz de combustion « classiques » tels que l'eau et le dioxyde de carbone, mais aussi des acides et molécules complexes dérivant de composés halogénés (chlore, soufre et fluor principalement), des poussières, des métaux lourds, des COV_s et oxydes d'azote (NO_x), qui représentent l'ensemble des polluants atmosphériques¹¹.

Une combustion complète des déchets ménagers et des gaz produits lors du séchage et de l'inflammation des matières volatiles nécessite le respect de *trois paramètres fondamentaux*¹¹ :

- un *temps de séjour* suffisant dans le four (45 mn à 1 h pour les déchets sur la grille et de 2 à 4 secondes à partir de la zone de post-combustion),
- une *température régulée adéquate* comprise entre 900 et 1000°C en aval de la post-combustion,
- une *turbulence* suffisante en zone de post-combustion assurée par l'injection d'air secondaire.

Cette « règle des 3T » définit les conditions d'une « bonne incinération », garantissant un *minimum d'imbrulés gazeux* et une *homogénéisation des températures* des fumées.

Les fumées sont entraînées dans la chambre de postcombustion, premier parcours de la *chaudière* située à la verticale du foyer de combustion, par aspiration via la dépression constante dans la ligne d'incinération générée par le ventilateur de tirage situé en bout de ligne au pied de la cheminée. La *chaudière* de récupération est une « chaudière aquatubulaire » de type « horizontale » à 4 parcours, intégrés au four, sur lequel elle est posée. Elle assure le refroidissement des fumées avant leur traitement, en récupérant l'énergie calorifique qu'elles contiennent. Elle est de type « circulation naturelle » et produit de la vapeur surchauffée à une pression de 40 bars à 375°C. Cette vapeur d'eau surchauffée sera ensuite utilisée directement comme énergie thermique et distribuée sur le Réseau de Chaleur Urbain (RCU), et/ou transformée en énergie électrique via une turbine à vapeur et distribuée sur le réseau électrique. Le fonctionnement de la *chaudière* et la *valorisation énergétique* associée seront détaillés section 1.2.3 page 19. Les fumées, passent d'une température d'environ 1000°C en zone de combustion, à une température de 170°C en sortie de *chaudière*.

A cette température, elles peuvent être traitées afin de réduire au mieux les concentrations de polluants avant d'être rejetées dans l'atmosphère. Le traitement des fumées met en œuvre un certain nombre de dispositifs qui visent à réduire notablement (de 90 à 99,9 % et parfois plus) ces polluants. Le « dépoussiérage » des fumées est réalisé par un électrofiltre qui, au moyen d'une décharge électrique à haute tension, va permettre de séparer les cendres et poussières des fumées et de pouvoir ensuite les extraire. Une fois

dépoussiérées, les fumées vont être envoyées dans un laveur de type « humide », qui a pour rôle de piéger la majorité des polluants : injection de coke de lignite pour piéger les métaux lourds et les dioxines, d'eau pour piéger l'acide chlorhydrique et les poussières fines, et de soude pour piéger le dioxyde de soufre et l'acide chlorhydrique restant. Ensuite, les fumées sont envoyées vers un système de dénitrification, une installation de réduction catalytique sélective servant à réduire les concentrations des dérivés d'azotes NO_x , à l'aide d'eau ammoniacale. Le traitement des fumées sera détaillé section 1.2.4 page 21. Les fumées épurées sont ensuite rejetées dans l'atmosphère par une cheminée. Le traitement des fumées de type « humide » génère des « effluents » qui sont ensuite eux-mêmes traités par une station d'épuration suivant le traitement classique : neutralisation, coagulation et floculation. Les boues récupérées après séparation sont ensuite déshydratées pour former des « gateaux de filtration » et évacuées en centre de traitement tandis que la phase liquide est réinjectée en tête de station.

L'unité étant classée Installation Classée pour la Protection de l'Environnement (ICPE), les rejets solides, résidus de combustion, aqueux provenant du traitement des fumées ainsi que les rejets atmosphériques sont contrôlés de manière continue.

1.2.2 Combustion

Les déchets ménagers sont caractérisés par une forte hétérogénéité dans¹¹ :

- la nature et la composition des matériaux (papiers, verre, déchets alimentaires,...) ainsi que leur état physique (dimensions, densité, ...), qui vont favoriser ou non le mélange air-déchets.
- le taux d'humidité qu'ils présentent, dont dépend le temps de séchage nécessaire à l'évaporation avant incinération.
- la proportion de matière inerte, variable en fonction du type de collecte (globale ou après tri sélectif), du bassin versant de l'usine (urbain, rural, mixte), et de la proportion de déchets industriels banals, déchets d'activités économiques non dangereux. Leur concentration massique est de l'ordre de 25 à 30 % mais peut atteindre 15 à 40 % exceptionnellement, ce qui entraîne une modification du taux d'imbrulés à temps de séjour en foyer identique, et par conséquent de temps de refroidissement d'inertes.

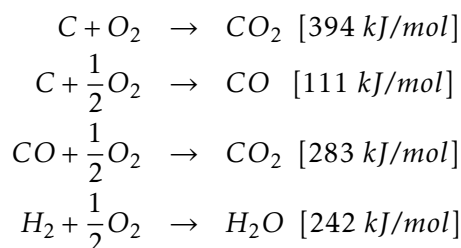
Ils sont caractérisés par leur Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI), défini comme la quantité de chaleur produite par la combustion totale de l'unité de masse de combustible considéré, lorsque l'eau produite se retrouve à l'état de vapeur. L'unité légale du Système International (SI) est le J/kg.

La destruction thermique d'un déchet peut être obtenue par des réactions d'oxydation entre la matière (gazeuse, solide ou liquide) du déchet et un agent oxydant. Lorsque

l'agent oxydant est l'air ou l'oxygène, on parle alors de *combustion* ou *incinération*. La combustion des déchets solides est un processus extrêmement complexe, de par la nature des réactions des matières combustibles et des produits de combustion qui en résultent. La part combustible des déchets ménagers est constituée essentiellement par les molécules organiques qu'ils contiennent, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, et dans une moindre mesure l'azote, le chlore, le sodium, le potassium et le soufre. Ils contiennent également des traces de la plupart des éléments non radioactifs du tableau périodique de *Mendeleiev*, soit dans la matière organique soit dans la matière inerte. Les réactions de combustion pour les solides nécessitent en général, pour être complètes, un excès d'air par rapport à la demande stœchiométrique en oxygène. Si tel est le cas, les produits de combustion gazeux (fumées) ou solides (mâchefers, cendres) sont alors incombustibles. La combustion se fait par « étapes » successives au fur et à mesure de l'échauffement de la matière qui se décompose progressivement, intervenant à différentes échelles de temps et de températures¹¹ :

- la *déshydratation*, phase pendant laquelle l'humidité contenue dans le déchet s'élimine par évaporation,
- la *dévolatilisation* a lieu lorsque les chaînes organiques macromoléculaires se rompent et forment des molécules plus petites, dont les plus volatiles et combustibles, passent sous forme gazeuse (CO , H_2 , CH_4 , ...) et s'oxydent immédiatement en présence d'oxygène pour constituer les flammes. On parle alors de *pyrolyse*. Elle a lieu à des échelles de temps de l'ordre de quelques centaines de millisecondes.
- l'*oxydation* du « tar » (ou goudron), lorsque les chaînes organiques d'hydrocarbures, plus lourdes, se réduisent progressivement à plus haute température, et du « char » (ou carbonisât), qui demeure dans la matière en cours d'oxydation, et évolue progressivement vers l'état de mâchefers. Ces processus d'oxydation interviennent à des échelles de temps de l'ordre de plusieurs secondes.

Réaction de combustion Les réactions de combustion sont donc multiples et extrêmement variées, nous ne citons ici que les principales dont l'aspect exothermique est prépondérant dans l'entretien et la formation de la flamme, et ne générant que des gaz de combustion « classique »¹¹ :

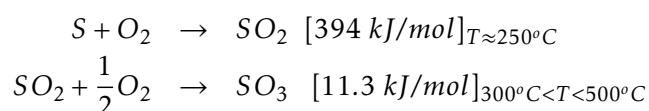


En cas d'oxydation totale, les éléments carbone et monoxyde de carbone disparaissent, la combustion ne génère que du dioxyde de carbone et de l'eau, on dit qu'elle est complète.

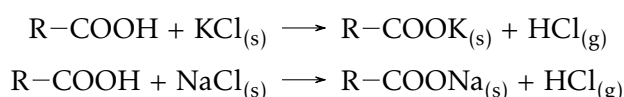
Mécanismes de formation des principaux polluants gazeux

Les gaz acides Les principaux gaz acides générés par l'incinération des déchets ménagers sont les oxydes de soufre (SO_x), l'acide chlorhydrique HCl, et dans une moindre mesure l'acide fluorhydrique HF.

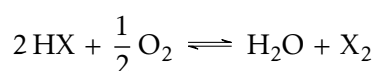
Les SO_x proviennent de l'oxydation du soufre présent dans les déchets par l'oxygène. Les composés soufrés sont issus des dérivés pétroliers, provenant de papier usagé et de plaque de plâtre notamment¹². Cette oxydation est plus ou moins complète selon la température :



Le chlorure d'hydrogène provient de la combustion des composés organiques chlorés et des chlorures présents dans les plastiques, le papier et le carton entre autres. Sous forme de chlorures minéraux et métalliques solides, ils réagissent avec les groupes carboxyliques pour former du chlorure d'hydrogène gazeux suivant les réactions :



De manière générale, les acides halogénés (HX) et les éléments libres (X_2) ($X=F, Cl, Br, I$) sont en équilibre dynamique avec la vapeur d'eau et l'oxygène selon la réaction de *Deacon*¹² :



La réaction étant endothermique, l'augmentation de la température favorise la conversion vers la forme acide pour le chlore, le brome et l'iode, elle est négligeable dans le cas du fluor.

Les oxydes d'azote Les oxydes d'azote sont les composés formés d'oxygène et d'azote, de formule N_xO_y . Le terme « NO_x » est utilisé plus spécifiquement pour caractériser les émissions de polluants, et correspond à la somme du monoxyde d'azote NO et du dioxyde

d'azote NO_2 . Le terme « NO_y » désigne alors l'ensemble plus large des composés azotés.

Les NO_x sont produits lors de toute combustion à l'air, par réaction entre l'azote (de l'air ou du combustible) et l'oxygène de l'air. Dans une unité de combustion, on considère que les rejets gazeux à l'émission de la cheminée sont constitués à 95 % de NO, les 5 % restants étant NO_2 , résultant de l'oxydation de NO par l'oxygène des fumées à basse température¹¹.

Selon l'origine de l'azote et le milieu réactionnel, on distingue trois mécanismes de formation, illustrés sur la figure 1.4¹² :

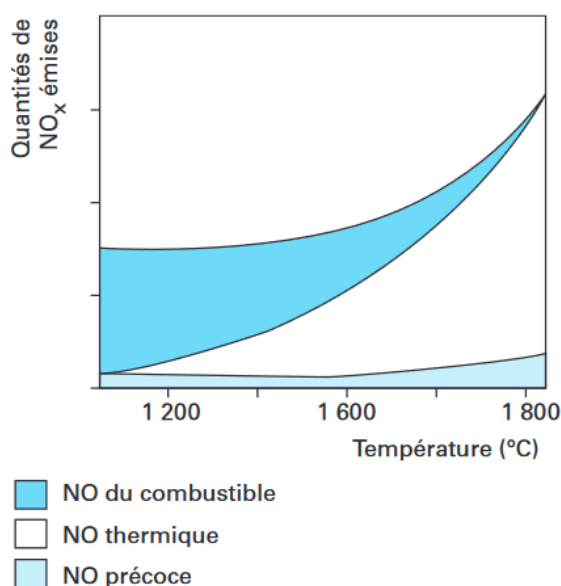
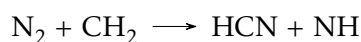
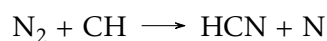


FIGURE 1.4 – Influence relative de la température de flamme sur les différents mécanismes de formation des NO_x ¹³.

Le NO « précoce » (ou NO « prompt ») qui se forme dans la zone réactionnelle de la flamme par l'attaque de l'azote de l'air par des radicaux hydrocarbonés, selon les deux réactions types :



Les radicaux formés peuvent ensuite contribuer à la formation de NO suivant l'un des chemins donnés par le schéma de *Miller et Bowman*, figure 1.5 page suivante. La quantité de NO « précoce » est faible au regard des autres contributions, il ne représente que 5 à 10 % des NO_x dans les fumées.

Le NO « thermique » qui se forme par rupture de la liaison azote-azote et recombinaison

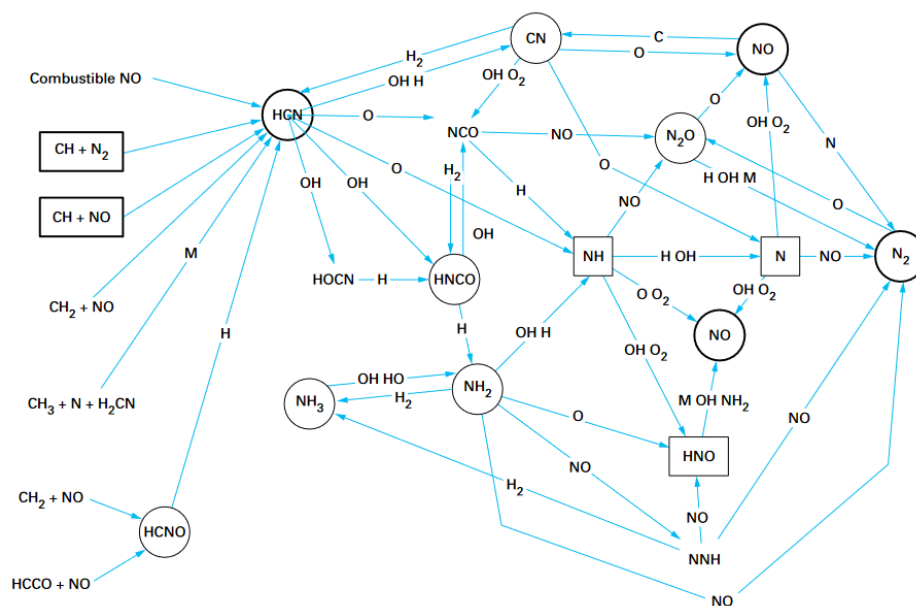
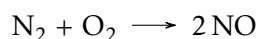


FIGURE 1.5 – Réseau de relations des différents éléments entrant dans les réactions des oxydes d'azote : Schéma de de Miller et Bowman¹⁴.

raison avec l'oxygène de l'air, selon le mécanisme de « Zeldovich », dont la réaction globale s'écrit :



Le taux et la cinétique de réaction sont fortement dépendants de la température, les réactions ont lieu derrière le front de la flamme et sont lentes comparées aux deux autres voies de formation. Le NO « thermique » représente 20 à 30 % des NO_x .

Le NO « combustible » qui se forme à partir de l'azote contenu dans le combustible, selon le schéma réactionnel décrit par la figure 1.6 page suivante. Lors de la pyrolyse, l'azote lié aux atomes de carbone ou d'hydrogène N_x va former des radicaux libres qui vont réagir à leur tour avec l'oxygène de la flamme et former NCO, qui réagit ensuite avec l'air pour former NH et NH_2 , qui réagissent à leur tour avec les radicaux oxygénés pour former du NO. Les liaisons de l'azote avec tous ces éléments intermédiaires étant beaucoup plus faibles que la liaison qui le lie à lui même dans N_2 , la formation de NO « combustible » se fera même à des températures limitées, c'est donc la voie majoritaire de formation de NO_x lorsque l'oxygène est en excès dans la zone réactionnelle.

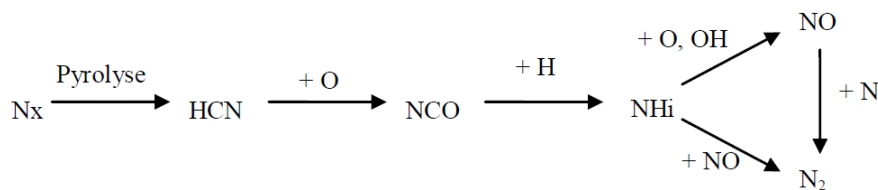
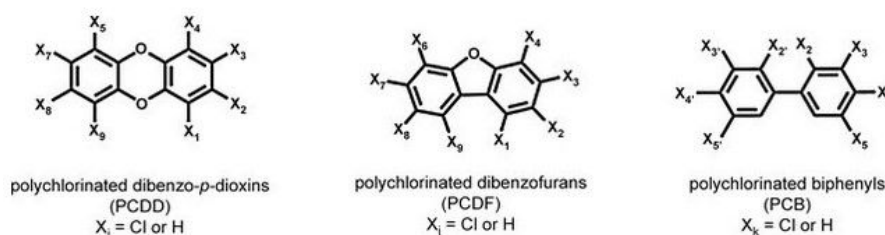


FIGURE 1.6 – Mécanisme de formation du NO « combustible »

Les composés organiques Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP_s) sont des molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène, dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques. Générés par combustion, ils sont dits « pyrolytiques », et sont issus d'une combustion incomplète de la matière organique à haute température dans des conditions déficientes en oxygène, faisant intervenir la production de radicaux libres. Des COV_s légers, tels que l'acétylène et le propylène, en réagissant entre eux, forment des cycles benzéniques, qui à leur tour réagissent avec ces mêmes COV_s et forment des molécules de plus en plus lourdes¹².

Les dioxines sont une famille de molécules organochlorées ou organobromées, hétérocycliques et aromatiques ayant deux atomes d'oxygène dans un cycle aromatique. Les dioxines sont souvent formées de deux cycles aromatiques pontés ou non par des oxygènes et substitués par des chlores (et/ou des bromes), jusqu'au nombre de 8. Il existe donc, en fonction des positions et du nombre d'atomes de chlore, une large variété de composés, regroupés en polychlorodibenzodioxines (PCDD) et polybromodibenzodioxines (PBDD), et composés furaniques (PCDF ou PBDF), représentés sur la figure 1.7.

FIGURE 1.7 – Structures chimiques des PCDD, PCDF et PCB, communément appelés composés de type dioxine, furane, ou PCB respectivement¹⁵.

Leur toxicité est très variable suivant la structure moléculaire. Dans un incinérateur, ils peuvent être formés suivant divers mécanismes possibles¹⁶ :

- à partir de précurseurs organochlorés ou organobromés ($300 < T < 700^\circ\text{C}$);
- à partir de composés organiques non chlorés, avec du chlore ou du brome en

- présence d'un catalyseur métallique comme du cuivre ($250 < T < 450^{\circ}\text{C}$);
- par recombinaison de fragments de molécules organiques chlorées ou bromées.

Composition des fumées et teneur en polluants en sortie de four Les fumées générées par l'incinération d'ordures ménagères possèdent la composition volumique, en gaz principaux, suivante¹¹ :

- N_2 : 65 à 70 %
- H_2O : 12 à 18 %
- CO_2 : 7 à 12 %
- O_2 : 6 à 12 %

La teneur en polluants règlementés, en fonction de la nature des déchets incinérés, varie avant le traitement dans les fourchettes indiquées sur le tableau 1.1a page 28¹¹ :

1.2.3 Valorisation énergétique

La valorisation énergétique suppose d'une part la récupération de la chaleur générée par la combustion contenue dans les fumées, au moyen de la chaudière, d'autre part l'utilisation de la chaleur récupérée, via un réseau de chaleur utilisant directement la vapeur produite par la chaudière, ou via l'électricité produite par un groupe turbo-alternateur en transformant cette même vapeur.

La chaudière de récupération est une chaudière aquatubulaire à circulation naturelle : de l'eau circule à l'intérieur des tubes, comme dans un serpentin placé à l'intérieur d'une immense chambre à combustion. Les fumées issues du foyer y sont refroidies par passages successifs dans les quatre parcours la constituant, illustrés sur la figure 1.8 page suivante :

- le premier parcours, vertical de grande hauteur permet un temps de séjour important des fumées à haute température. L'échange thermique fumées-parois tubulaires s'y fait principalement par rayonnement.
- les second et troisième parcours verticaux, où les fumées sont refroidies également par rayonnement, sont dimensionnés pour assurer une première décantation des poussières et abaisser la température des fumées à la valeur requise avant leur entrée dans les surchauffeurs.
- le quatrième parcours horizontal est le siège des échanges thermiques par convection et par rayonnement. Il est dimensionné pour obtenir des vitesses et des températures de fumées à travers les différents échangeurs le constituant limitant le phénomène d'érosion et minimisant l'encrassement des faisceaux.

L'eau de la chaudière a une importance cruciale pour sa durée de vie. Pour éviter tout risques d'entartrement et de corrosion, elle est complètement déminéralisée. L'eau destinée

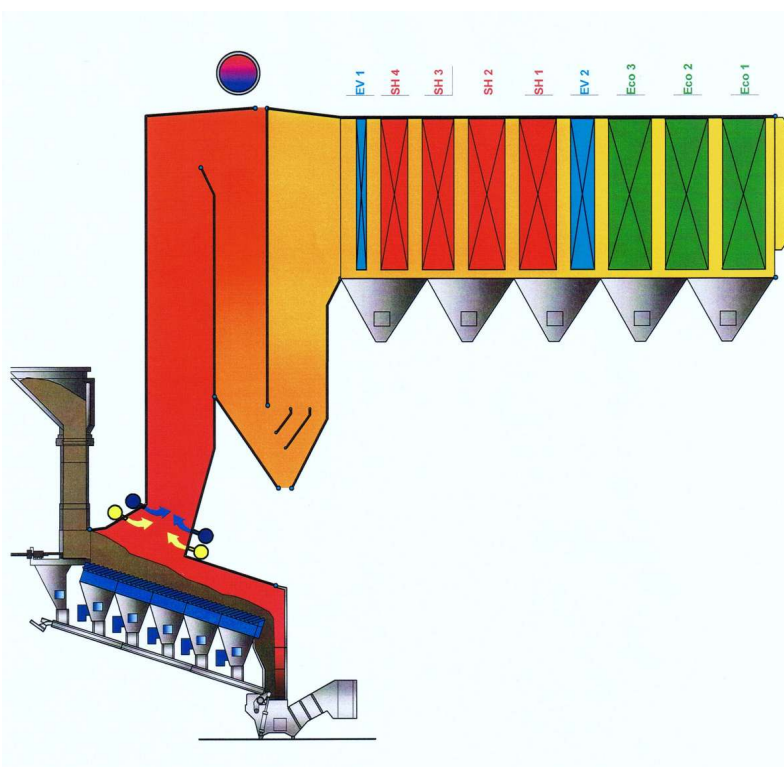


FIGURE 1.8 – Schéma de la chaudière (EV : évaporateur (bleu); SH : surchauffeur (rouge); Eco : économiseur (vert)). La circulation de l'eau s'effectue à contre-courant des fumées, soit de l'économiseur 1 à l'évaporateur 1. Crédit Paprec Energies 59.

à être vaporisée circule à « contre-courant » des fumées, dans les différents éléments qui constituent la chaudière. Les *économiseurs* servent à préchauffer l'eau issue de la bache alimentaire et à refroidir les fumées sortie chaudière. Ils sont au nombre de trois disposés en série. L'eau alimentaire commence par traverser le premier économiseur et rejoint le *ballon de chaudière* en sortant à une température comprise entre 220 et 250°C. A ce stade, elle est toujours en phase liquide. Le ballon sert de réservoir tampon pour absorber les variations de la production de vapeur par une régulation de niveau. Sa pression de service est de 45 bars pour 260°C. On trouve deux états dans le ballon : la phase liquide qui provient des économiseurs pour aller vers les évaporateurs, et la phase vapeur saturée (qui contient des gouttelettes d'eau) qui ressort des évaporateurs pour rejoindre les surchauffeurs. Les *évaporateurs* servent à changer l'état de l'eau de la phase liquide à la phase vapeur. Ils constituent les parois de la chaudière, c'est-à-dire les parois du parcours à rayonnement (chambre de combustion, 2^e et 3^e parcours) et les parois du parcours convectif (parcours horizontal). Une fois vaporisée l'eau retourne au ballon chaudière et est ensuite dirigée vers les *surchauffeurs*. Ils sont composés de quatre blocs en série. Les trois premiers surchauffeurs sont à contre-courant des fumées, le dernier bloc quand à lui

est à co-courant. En provenance du ballon, la vapeur saturée traverse les surchauffeurs 1 et 2 passant de 260 à 380°C. A ce stade commence la régulation de température de la vapeur sèche par injection d'eau alimentaire (désurchauffe) entre les surchauffeurs 2 et 3 et entre les surchauffeurs 3 et 4. En sortie du surchauffeur 4, la température régulée est à 375°C et la vapeur ne contient plus aucune goutte d'eau (indispensable pour la turbine).

La vapeur produite par la chaudière est alors valorisée selon deux voies :

- en alimentant directement le RCU : elle est conditionnée (régulée en température et en pression) et comptée avant d'être distribuée au réseau, et utilisable aussi bien par le réseau de chauffage urbain que par les industriels.
- en produisant de l'électricité via le groupe turbo-alternateur : la vapeur est envoyée dans la turbine dans laquelle elle se détend et entraîne la rotation du rotor, l'énergie mécanique ainsi générée peut alors être transformée en énergie électrique par l'alternateur. L'électricité ainsi obtenue est distribuée sur le réseau électrique.

1.2.4 Traitement des fumées

De manière générale, pour le traitement d'un polluant, quel que soit son type ou phase, il s'agit, en premier lieu, de prendre en compte ses caractéristiques physico-chimiques propres, ou granulométriques dans le cas particulier des particules, pour en contrôler sa concentration¹⁷. Les procédés utilisés, classifiés sur la figure 1.9, peuvent aller de l'élimination ou la destruction complète, à la simple récupération et au stockage.

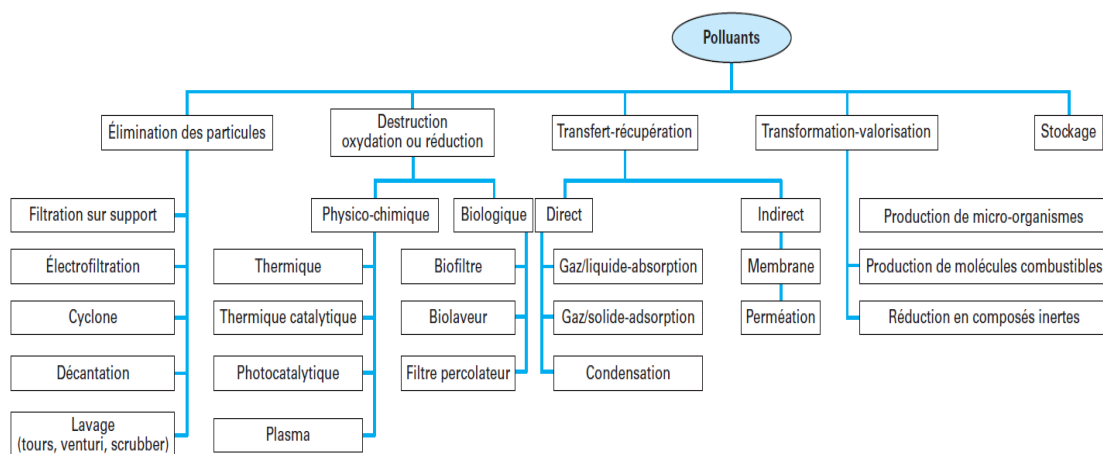


FIGURE 1.9 – Procédés de traitement et réduction des polluants présents dans les émissions gazeuses industrielles¹⁷.

Comme nous l'avons vu précédemment, les fumées sont constituées de poussières, quasi omniprésentes, de vapeur d'eau, ainsi que d'un large spectre de constituants de

caractéristiques très différentes. Dans le cas de particules, la séparation s'effectue en fonction de la taille, tandis que pour les polluants en phase gazeuse, de leurs propriétés physico-chimiques¹⁷. Aussi, leur traitement va nécessiter un ensemble d'opérations unitaires, spécifiques à chaque composé ciblé afin d'obtenir une qualité de rejets gazeux respectant la réglementation en vigueur.

Traitement des particules La première étape du traitement consiste à dépoussiérer les fumées. Cette opération peut se faire par séparation électrique en phase sèche ou humide, par centrifugation, par filtration mécanique ou par lavage. L'équipement le plus répandu, et utilisé ici, est *l'électrofiltre*, mode de dépoussiérage par séparation électrique en voie sèche, qui consiste à charger électriquement les particules en faisant circuler les fumées dans une zone fortement ionisée, et à les attirer vers des plaques portées à un potentiel opposé, comme illustré sur la figure 1.10.

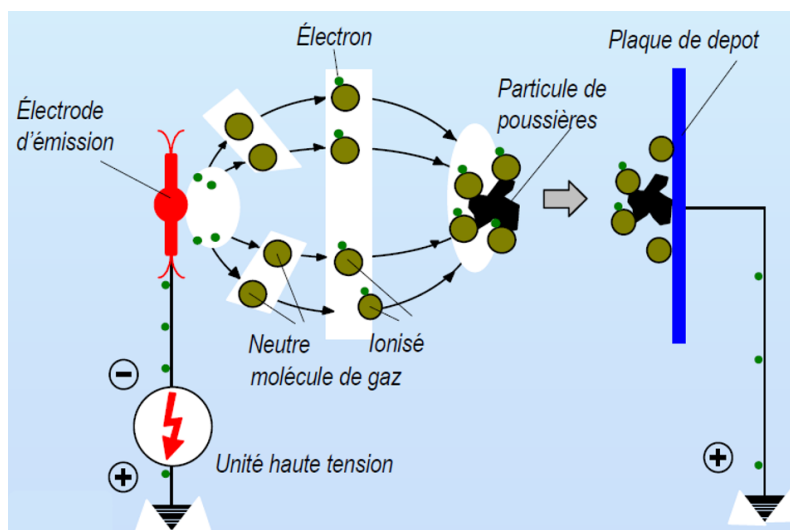


FIGURE 1.10 – Schéma de fonctionnement d'un électrofiltre. Crédit Paprec Energies 59.

Les plaques de dépôt, constituant les électrodes collectrices, à pôle positif et reliées à la terre, forment des ruelles (ou couloirs) de circulation pour les fumées. Les électrodes émettrices, placées au centre de chaque ruelle, génèrent, dès lors qu'elles sont soumises à une haute tension négative, une décharge coronaire ionisant les fumées environnantes. Les ions négatifs sont précipités sur les plaques réceptrices sous l'effet du champ électrique, en attirant les particules de même polarité. Les ions positifs retournent aux électrodes d'émission, négatives, et, compte tenu de la faible distance à parcourir, ne chargent que peu de particules. De ce fait, la précipitation des poussières sur les électrodes d'émission est minimale par rapport à la précipitation sur les plaques de dépôt. La poussière ainsi séparée, tombe dans des trémies puis est évacuée par des systèmes d'extraction.

Traitement des gaz acides Les principaux gaz acides générés par la combustion de déchets ménagers sont le dioxyde de soufre SO_2 et l'acide chlorhydrique HCl . Compte tenu de leur caractère acide, les procédés de neutralisation, par réaction avec une base, ont naturellement été choisis. On distingue trois types de traitement, dites « voie humide », « voie semi-sèche », ou « voie sèche », selon la phase du réactif utilisé, détaillé sur la figure 1.11. Le traitement utilisé et détaillé ici est un procédé de type « humide », réalisé

| Procédé | | Récupération |
|-----------------|--|--|
| Voie humide | Lavage par un lait de chaux ou une suspension de carbonate de calcium | Récupération de gypse (plâtre), sauf cas particuliers (combustion de lignites) |
| | Lavage par une solution ammoniacale | Récupération d'hydrogénosulfite d'ammonium |
| Voie semi-sèche | Réaction dans une tour d'absorption avec un agent neutralisant atomisé (dissous dans l'eau ou mis en suspension) | Récupération d'un filtrat difficile à valoriser (mélange avec des cendres volantes) |
| Voie sèche | Adsorption sur des agents neutralisants solides (chaux éteinte ou bicarbonate du sodium) Injection d'agents neutralisants solides ($CaCO_3$) dans le foyer des chaudières | Séparation des polluants par électrofiltres à sec ou filtres à manches |
| | Adsorption sur charbon actif | Récupération de gaz enrichi en SO_2 pour production de SO_3 puis par lavage à l'eau de H_2SO_4 |

FIGURE 1.11 – Principaux procédés de désulfuration¹⁷.

par un *laveur*. Le *laveur* a pour fonction principale la captation des gaz acides, mais aussi des fines particules de poussière, des métaux lourds et des sels présents sous forme de vapeur, d'aérosols ou de poussières. Il est composé de trois étages de séparation, un étage « quench », un étage « garnissage » et un étage « ring-jet ». Les différents étages de lavage sont conçus comme des circuits séparés les uns des autres. Le liquide de lavage parcourt le laveur dans le sens contraire aux fumées, les fumées remontent dans la tour de lavage après injection dans le « quench » tandis que le liquide de lavage s'écoule du haut vers le bas. La figure 1.12 page suivante schématise les différents éléments qui le constituent et leur fonctionnement. Le « quench » a pour fonction le refroidissement et la saturation des fumées en eau, et la séparation des acides forts (HCl et HF) et du mercure (Hg) des fumées par dissolution. Une grande partie de la poussière résiduelle encore présente est également séparée ici. Afin de favoriser la dissolution des acides restants et la neutralisation du dioxyde de soufre, un contact intensif entre les fumées et le liquide de lavage est réalisé à l'intérieur de l'étage de « garnissage ». Le garnissage composé d'anneaux présentant une importante surface spécifique par rapport à leur volume, favorise les échanges par contact entre phase liquide et phase gazeuse. L'injection de soude en partie haute du « garnissage » permet la neutralisation du dioxyde de soufre, par la formation de sulfite dans un premier temps, puis par oxydation en sulfate de soude dans un deuxième temps,

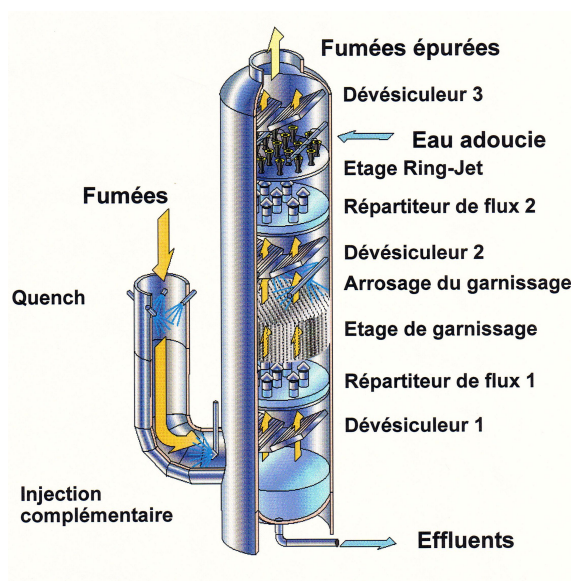
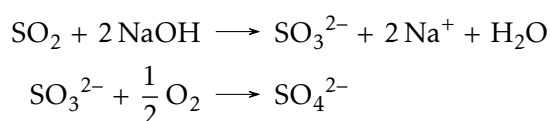


FIGURE 1.12 – Schéma descriptif du laveur. Crédit *Paprec Energies 59*.

suivant les réactions :



Enfin, l'étage « ring-jet » permet la séparation des poussières fines et aérosols contenus dans les fumées. Les fumées sont accélérées dans plusieurs systèmes *Venturi*. Le liquide de lavage (eau adoucie), injecté en amont du col, est progressivement accéléré par les fumées et atomisé au niveau du col, favorisant ainsi la captation des particules par les gouttelettes liquide.

Traitement des NO_x La voie généralement choisie pour traiter les NO_x est celle de leur réduction en diazote gazeux N_2 . Il existe différents types de traitement le permettant.

Dans le cas du *reburning*, l'injection de gaz naturel (CH_4 , CO , H_2) dans la zone de post-combustion conduit à la formation de radicaux (CH , CH_2 , ...), qui vont former, en partie, du N_2 en réagissant avec NO suivant les mécanismes indiqués figure 1.5 page 17.

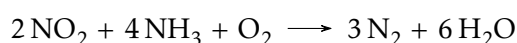
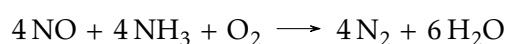
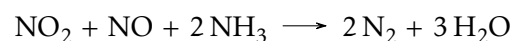
La *réduction sélective*, catalytique ou non, est le type de traitement majoritairement utilisé, qui se fait par injection de réactifs permettant la libération d'un radical NH_2 qui va attaquer les molécules NO et NO_2 . Ces réactifs peuvent être :

- l'ammoniac NH_3
- l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

— l'acide cyanurique (HOCN)₃

Très réactives, au contact de NO et NO_2 , ces molécules en présence d'oxygène, peuvent réduire ces dernières pour produire de l'azote gazeux N_2 et de la vapeur d'eau, mais également reformer des NO_x sous certaines conditions de température et de mélanges, comme indiqué par la figure 1.5 page 17.

Les réactions de dénitrification avec l'ammoniac peuvent s'écrire¹⁴ :



La réduction des NO_x avec les réactifs cités peut se faire à deux niveaux de températures :

- à $\sim 950^\circ\text{C}$, sans catalyseur, c'est la réduction sélective non catalytique (Non Selective Catalytic Reduction (SNCR));
- à $250\text{-}350^\circ\text{C}$ voire moins, avec catalyseur, c'est la réduction sélective catalytique (Selective Catalytic Reduction (SCR));

Le principe de réduction est similaire pour les deux types, et nous ne décrivons que la SCR qui nous concerne.

Le système SCR du CVE est basé sur l'injection d'eau ammoniacale (NH_4OH) à 25% dans le caisson catalytique, composé de trois étages de modules catalytiques. Ces modules sont conçus en structure de nid d'abeilles, constitués de nombreux canaux, formant des alvéoles de grande surface spécifique, à travers desquels passent les fumées préalablement traitées, maximisant ainsi le contact entre les fumées, le réactif et le catalyseur. Les catalyseurs sont déposés sur des supports céramiques contenant de l'oxyde de titane (TiO_2), et les catalyseurs sont des oxydes métalliques, le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) et l'oxyde de tungstène (WO_3). Cette combinaison support-substance active exige une température de 240°C pour favoriser la réaction, et offre les meilleures performances et la meilleure longévité.

La réaction parasite d'oxydation de SO_2 par l' O_2 en SO_3 , entraînant la formation de particules solides de sulfates et bisulfates d'ammonium (NH_4HSO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{HSO}_4$) pouvant, en se condensant sur les alvéoles, entraîner la désactivation du catalyseur, doivent être limitées, en maintenant une température suffisamment élevée.

Le système est dimensionné en fonction du degré de séparation des NO_x souhaité, de la composition des fumées, du temps de séjour, etc, et l'injection du réactif aux conditions stœchiométriques par pulvérisation est réglée en fonction de la teneur en NO_x en temps réel des fumées avant le système SCR. L'efficacité de tels systèmes permet d'atteindre des

rendements de dénitrification de l'ordre de 70 à 90%.

Composition des fumées et teneur en polluants après traitement La composition volumique des fumées en gaz principaux est globalement identique avant et après traitement (cf section 1.2.2 page 19). La teneur moyenne en polluants règlementés après traitement des fumées est indiquée sur tableau 1.1a page 28 :

1.3 Règlementation liée à l'incinération des déchets

La directive européenne 2010/75/UE relative aux émissions industrielles (Industrial Emissions Directive (IED)) a pour objectif de parvenir à un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble, grâce à une prévention et à une réduction intégrée des émissions industrielles dans l'ensemble de l'Union Européenne^{18,19}.

Elle réunit en un seul texte les sept directives préexistantes distinctes relatives aux émissions industrielles, et en renforce les dispositions en se basant sur les principes directeurs suivants :

- le recours aux Meilleures Techniques Disponibles (MTD) dans l'exploitation des activités concernées, les MTD devant être le fondement de la définition des VLE et conditions de l'autorisation.
- le réexamen périodique des conditions d'autorisation.
- la remise en état du site dans un état au moins équivalent à celui décrit dans un « rapport de base » décrivant l'état environnemental avant la mise en service.

Les termes MTD, définis dans la directive, signifient l'ensemble des moyens (techniques, procédés, installations ou dispositions) les plus efficaces en matière de protection de l'environnement dans son ensemble, à disposition de l'exploitant d'un secteur industriel. L'échange d'informations entre états membres, industriels, organisations de protection de l'environnement et la Commission Européenne aboutit à la création de documents de référence appelés « BREF » (Best available techniques REFerence documents (BREF)) et « conclusions sur les MTD ». Compte tenu de l'évolution des techniques, les BREF ont vocation d'être revus périodiquement.

La transposition en droit national reprend au plus près les dispositions de la directive IED. Ainsi, l'autorisation d'exploiter délivrée par arrêté préfectoral est fondée sur la conformité avec les BREF et conclusions sur les MTD.

La législation des installations classées confère donc à l'État des pouvoirs : d'autorisation ou de refus d'autorisation de fonctionnement d'une installation ; de réglementation (imposer le respect de certaines dispositions techniques, autoriser ou refuser le fonctionnement d'une installation) ; de contrôle ; de sanction.

Après autorisation d'exploiter par les autorités compétentes, l'exploitant se soumet à la réglementation en vigueur, au contrôle périodique, et à une auto-surveillance en continue des rejets et émissions polluantes avec déclaration aux autorités compétentes. Il est dans l'obligation réglementaire de suivre les émissions atmosphériques pour certains polluants en les mesurant de manière continue, ou semi-continue, suivant les arrêtés ministériels du 3 août 2018 relatifs aux installations de combustion soumises à autorisation ou enregistrement au titre des rubriques 2910 et 2931, de la décision d'exécution (UE) 2017/1442 de la Commission du 31 juillet 2017.

Les sections suivantes sont basées sur les documents¹⁸⁻²⁰ ainsi que sur l'arrêté préfectoral d'autorisation d'exploitation du CVE par la CUD du 25/06/2012, et le rapport de l'INERIS discuté en section 1.4⁷.

1.3.1 Valeur limite d'émission des polluants

Les mesures continues déterminent la concentration de gaz ciblés et de poussières, le débit des gaz ainsi que la température, la pression et la teneur en eau. Les mesures semi-continues concernent le cadmium et le thallium, les métaux lourds (antimoine, arsenic, plomb, chrome, cobalt, cuivre, manganèse, nickel et vanadium) et les dioxines, pour lesquelles les MTD actuelles ne permettent pas de mesurer les seuils émis de façon continue.

Le nouveau document BREF, publié fin 2019 et devant être appliqué avant le 03 décembre 2023 impose une surveillance continue des émissions de mercure, qui n'était que semi-continues jusqu'à présent¹⁹.

Nous nous concentrerons uniquement sur la partie détection de gaz, objet de ce travail de thèse.

Le tableau 1.1 page suivante est un tableau récapitulatif issu du « BREF Waste Incineration » (WI-BREF), réglementation actuellement en vigueur pour les composés faisant l'objet d'une mesure continue (1.1a page suivante) et semi-continue (1.1b page suivante) pour l'incinération d'ordures ménagères, qui définit les valeurs limites d'émission (VLE) journalière et semi-horaires autorisée, en mg/Nm^3 ($mg/Normo.m^3$, soit un m^3 dans les conditions normales de température ($0^\circ C$) et de pression (1.01325 hPa)), converties en $ppmv$, à température ambiante ($25^\circ C$) et pression atmosphérique, pour les gaz pour chaque composé réglementé¹⁹. Les VLE demi-heure, plus importantes, sont déterminées afin d'encadrer les pics d'émission ponctuels pouvant se produire lors de conditions de fonctionnement dégradées et d'événements particuliers, comme nous le verrons au dernier chapitre section 4.2.2 page 146.

| Composé | Teneur amont | VLE_{30min} | VLE_j | Teneur émission |
|-----------------------|--------------|---------------|---------|-----------------|
| (ppm) | | | | |
| SO_2 | 5 - 500 | 8 | 4 | 2 |
| CO | 0 - 10 | 85 | 40 | 1 |
| NH_3 | 0 | 25 | 2,5 | 0 |
| NO_x | 10 - 300 | 160 | 40 | 20 |
| COV_t | 1 - 5 | 30 | 15 | 0 |
| HCl | 300 - 1500 | 30 | 3 | 0,1 |
| HF | 0 - 2 | 2 | 0,5 | 0 |
| (mg/Nm ³) | | | | |
| Poussières | 2 - 5 | 20 | 5 | 0.05 |
| Mercuré | ~ 0 | 0,04 | 0,02 | ~ 0 |

(a)

| Composé | VLE_j |
|---|-----------------------|
| | (mg/Nm ³) |
| $Cd + Ti$ | 0,05 |
| $Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V$ | 0.5 |
| Dioxines et furannes | $0,08 * 10^{-3}$ |

(b)

TABLEAU 1.1 – Composition typique des fumées avant traitement et à l'émission atmosphérique au CVE, d'après le retour d'expérience de fonctionnement du site (Crédit *Paprec Energies 59*), et valeurs limites d'émissions semi-horaires et journalières, exprimées en mg/Nm³ et converties en *ppmv* pour les composés gazeux à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique, pour les composés soumis à une mesure continue en a), et semi-continue en b). Les VLE sont issues du *WI BREF Incineration* du 12/11/2019 et de l'arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter du 25/06/2012.

1.3.2 Système de surveillance continue des émissions

La figure 1.13 page ci-contre schématise l'architecture type d'un système de surveillance continue des émissions atmosphériques pour une installation d'incinération. Un tel système est constitué : d'analyseurs, ou systèmes de mesure automatisé (Automated Measuring System (AMS)), pour la surveillance des polluants gazeux ; d'analyseurs (AMS) pour la surveillance des poussières ; d'un système d'acquisition et de traitement des données (Data Acquisition and Handling System (DAHS)) permettant la restitution des mesures.

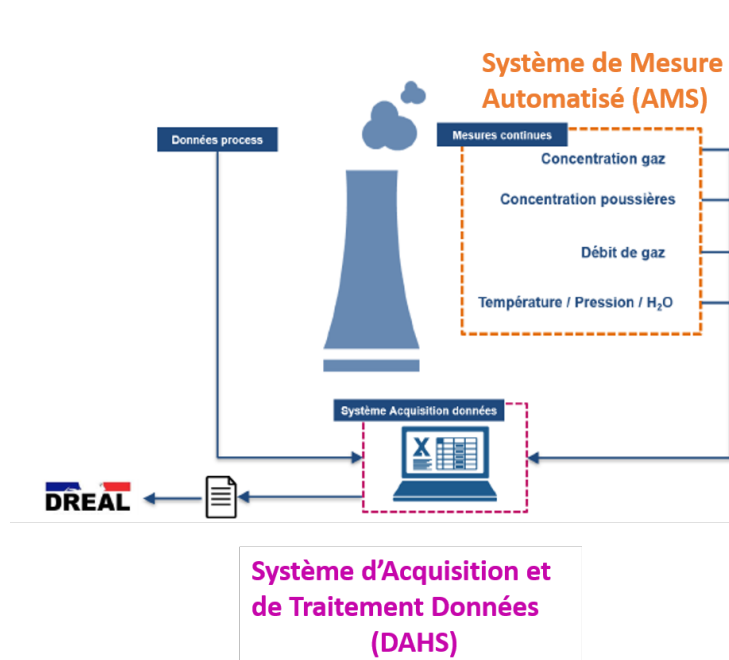


FIGURE 1.13 – Architecture type d'un système de surveillance continue des émissions atmosphériques pour une installation d'incinération²⁰.

Système automatisé de mesure en continu des émissions

Les AMS sont de différents types²⁰ :

- *in-situ* lorsque l'unité de détection est située dans le courant gazeux ou dans une partie de celui-ci ;
- *extractifs* lorsque l'unité de détection est physiquement séparée du courant gazeux par un système de prélèvement et de conditionnement de l'échantillon.

Outre l'analyseur, s'il est de type extractif, un AMS comporte un système de prélèvement de l'échantillon (sonde de prélèvement, ligne de prélèvement, débitmètre, régulateur, pompes d'alimentation) et de conditionnement des gaz (filtre à poussières, dispositif d'extraction de la vapeur d'eau, convertisseur NO_2/NO , système de dilution, etc). En plus des analyseurs, qui fournissent les mesures brutes de concentrations de polluants, des données dites périphériques sont nécessaires pour procéder à la conversion des valeurs mesurées (mesures dites "brutes") et les ramener aux conditions normales de température, de pression, sur gaz sec (teneur en vapeur d'eau requise) et à un taux d'oxygène de référence.

Les systèmes extractifs « classiques » comportent 3 techniques d'échantillonnage distinctes :

- l'échantillonnage dit « sec » qui permet de filtrer les poussières et d'assécher le gaz.

Les mesures obtenues par ces systèmes sont ainsi directement exprimées sur gaz sec ;

- l'échantillonnage dit « humide » qui filtre les poussières mais ne sèche pas le gaz. L'échantillon est maintenu à une température supérieure au point de rosée avant d'être injecté dans l'unité d'analyse qui est elle-même chauffée ;
- l'échantillonnage « basse pression » qui permet de filtrer puis extraire et acheminer le gaz à basse pression. Le transfert vers un analyseur adapté se fait via une ligne basse température (20 à 80°C).

Les points de prélèvement ou de mesurage doivent être implantés dans une section dont les caractéristiques sont favorables aux mesurages de vitesse et débit notamment, et conduire à des mesures représentatives. De plus, des points de mesurage supplémentaires sont nécessaires pour les contrôles périodiques. Les solutions de conditionnement et de transfert des gaz doivent garantir l'intégrité de l'échantillon, en limitant les risques de condensation et d'altération des gaz prélevés, et en assurant l'étanchéité des lignes de transferts. Des dispositifs de contrôle, de tests et d'ajustages sont nécessaires pour s'assurer du bon fonctionnement de tous les éléments de l'AMS qui contribuent de manière importante à sa performance et garantissent la validité de la mesure.

Niveaux d'assurance qualité et contrôle

Un AMS, pour être utilisé en tant qu'outil de suivi des émissions atmosphériques d'une installation d'incinération classée ICPE (installations classées protection de l'environnement), doit satisfaire un certain nombre de « niveaux d'assurance qualité » (Quality Assurance Level (QAL)) et de « contrôle qualité » (Annual Survey Test (AST))^{20,21} :

QAL1 : Certification de conformité selon la norme EN 14181 (NF Environnement, TUV ou MCERTS) de l'analyseur à mesurer les composés.

QAL2 : Certification de l'aptitude de l'analyseur à mesurer en conditions réelles après installation sur site ; Étalonnage de l'appareil via une méthode de référence standard (Standard Reference Method (SRM)), tous les trois ans, réalisé par un organisme externe de contrôle.

QAL3 : Contrôle qualité en routine pour confirmer que l'étalonnage reste valable, et que la dérive et la fidélité de l'AMS restent sous contrôle.

AST : Ensemble des procédures de surveillance annuelle pour évaluer que l'AMS fonctionne toujours correctement et que la fonction d'étalonnage et la variabilité restent valables et conformes, réalisés par un organisme externe.

La figure 1.14 page suivante décrit le suivi métrologique d'un AMS dans le temps par les procédures QAL et AST visant à certifier l'aptitude d'un analyseur à la surveillance en continue des émissions gazeuses.

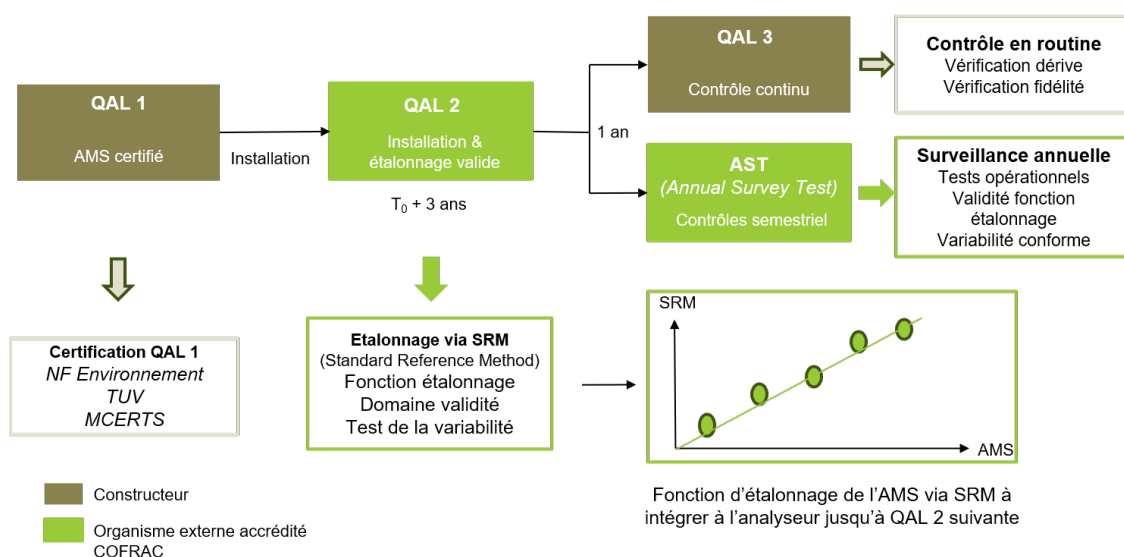


FIGURE 1.14 – Niveaux d'assurances et de contrôle qualité relatifs aux AMS et périodicité des procédures à effectuer.

L'exploitant, responsable des équipements qu'il utilise, a donc à charge d'effectuer les opérations et contrôles visant à assurer et garantir le bon fonctionnement des AMS et d'en fournir la preuve aux autorités compétentes sur demande et lors d'audits.

Nous reviendrons plus en détail sur ces procédures dans la section 1.5.1 page 44.

Système d'acquisition et de traitement des données

L'acquisition, le traitement et l'évaluation des données relatives à l'émission permettent l'édition de rapports d'émission à transmettre aux autorités. Les mesures de l'AMS, les mesures périphériques et les paramètres de l'installation sont donc enregistrés et traités ; Ces systèmes DAHS doivent respecter les exigences de la norme NF EN 17255 (Émissions de sources fixes — Systèmes d'acquisition et de traitement de données)²⁰, qui définit :

- le mode d'acquisition de données brutes issues de l'AMS et leur enregistrement ;
- les méthodes de calcul des moyennes selon la validité et la disponibilité des données ;
- l'évaluation du respect des limites réglementaires ;
- les données à fournir pour l'édition des rapports destinés aux autorités.

Le système DAHS nécessite donc :

- les valeurs des concentrations de polluants et l'état des analyseurs correspondants ;
- le débit des fumées et l'état du mesureur de débit ;
- les données périphériques (température, pression, humidité, oxygène) et l'état des mesureurs ;

- les données du process (état : marche/arrêt/démarrage ou autre)

Ces données constituent les données de premier niveau (First Level Data (FLD)), et doivent être obtenues avec un pas d'acquisition de dix secondes au maximum, ou des moyennes de données brutes avec une durée de moyennage d'une minute au maximum. Chaque donnée doit être horodatée et associée à l'état du mesureur et du process. Lorsque l'AMS est en maintenance, en défaut, ou en cours de test opérationnel, la donnée FLD devient invalide.

Des moyennes (calculées à partir de la somme des FLD valides divisées le nombre de valeurs FLD valides) sont calculées sur les périodes :

- horaires, soit des moyennes « court-terme » (Short Time Average (STA));
- journalières, mensuelles et annuelles, soit des moyennes « long-terme » (Long Time Average (LTA)).

Moyenne à court terme STA Si pendant une période de moyennage STA, l'installation est en arrêt pour au moins un tiers du temps de la période, la moyenne ne sera pas utilisée pour l'évaluation du respect de la VLE et pour le calcul des LTA, mais ne sera pas considérée indisponible pour le calcul des exigences de disponibilité des moyennes. Si le nombre de valeurs FLD valides est inférieur aux deux tiers du nombre total de valeurs de la période considérée, la moyenne STA est considérée invalide.

En fonction du type de données fournies par l'AMS, les valeurs seront corrigées pour être exprimées aux conditions de référence standardisées. Si nécessaire, les corrections à appliquer sont les suivantes :

- correction aux conditions normales de température et de pression (CNTP) :

$$\bar{X}^{CNTP} = \bar{X} \cdot \frac{1013.25}{\bar{P}} \cdot \frac{(\bar{T} + 273.15)}{273.15}, \quad (1.1)$$

avec \bar{X} la valeur moyenne considérée, \bar{P} et \bar{T} la pression moyenne en *hPa* et la température moyenne en *K* respectivement, et \bar{X}^{CNTP} la valeur moyenne considérée ramenée aux conditions normales de température et de pression, soit *O°C* et la pression atmosphérique.

- correction sur gaz sec :

$$\bar{X}_{sec}^{CNTP} = \bar{X}^{CNTP} \cdot \frac{100}{(100 - \overline{[H_2O]})}, \quad (1.2)$$

avec $\overline{[H_2O]}$ la concentration moyenne en eau, en pourcentage volumique.

— correction à y % d' O_2 :

$$\overline{X}_{sec,[O_2]_{y\%}}^{CNTP} = \overline{X}_{sec}^{CNTP} \cdot \frac{(21 - \overline{[O_2]}_{sec})}{(21 - \overline{[O_2]}_{y\%})} \quad (1.3)$$

avec $\overline{[O_2]}$ la concentration moyenne en dioxygène, en pourcentage volumique.

Intervalle de confiance Les directives européennes préconisent que les incertitudes de mesure soient considérées sous la forme d'un intervalle de confiance à 95% (IC95) et déduites des STA standardisées. Un intervalle de confiance est spécifié pour certains polluants, et donné dans le tableau 1.2 :

| Composé | CO | SO ₂ | NO _x | COV _t | HCl | HF | Poussières | Mercure |
|----------|----|-----------------|-----------------|------------------|-----|----|------------|---------|
| IC95 (%) | 10 | 20 | 20 | 30 | 30 | 40 | 30 | 40 |

TABLEAU 1.2 – Incertitudes de confiance à 95% fixées par le *WI BREF Incineration* du 12/11/2019 et de l'arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter du 25/06/2012¹⁹.

L'intervalle de confiance à 95% (IC95) est alors multiplié par la valeur de la VLE correspondante et retranché à la valeur moyenne STA. La valeur moyenne STA avec application de l'intervalle de confiance à 95% est ainsi donnée par :

$$\left[\overline{X}_{sec,[O_2]_{y\%}}^{CNTP} \right]_{95\%} = \overline{X}_{sec,[O_2]_{y\%}}^{CNTP} - (IC95.VLE)$$

Moyenne à long terme LTA Les moyennes à long terme LTA sont calculées en effectuant la moyenne arithmétique des valeurs STA à 95% valides. Une valeur moyenne journalière est valide lorsque strictement moins de trois valeurs horaires à 95% ont été invalidées. Une valeur moyenne mensuelle est valide lorsqu'au moins 10% des valeurs moyennes horaires à 95% sont valides.

1.3.3 Respect des exigences réglementaires

Le DAHS intègre les exigences réglementaires applicables, précisées aussi bien dans la réglementation européenne et nationale que dans l'arrêté préfectoral relatif à l'installation.

Au titre des arrêtés européens et nationaux, on peut citer les exigences suivantes :

- Vis-à-vis du respect des VLE, pour l'année civile en cours :
 - Pas plus de 5% des valeurs STA à 95% ne dépassent 200% de la VLE;
 - Aucune valeur LTA journalière ne dépasse 110% de la VLE;
 - Aucune valeur LTA mensuelle ne dépasse la VLE;

— Vis-à-vis du respect des exigences de disponibilité des moyennes :

— Pas plus de dix moyennes journalières invalides.

Au niveau de l'arrêté préfectoral, des règles de dépassement des VLE contraignant les conditions d'alimentation du four sont ensuite définies :

— Pour les substances traitées par le système de traitement des fumées, dès que le dépassement d'une VLE est identifié, des actions correctives doivent être entreprises. Si le problème n'est pas résolu dans un délai de l'ordre de deux à trois heures consécutives, l'alimentation des déchets est arrêtée et la procédure d'arrêt de la ligne d'incinération est lancée. L'arrêté fixe une durée maximale de dépassement de VLE de 4 heures consécutives et 60 heures cumulées par an.

— Pour les poussières, si la valeur moyenne semi-horaire est supérieure à la VLE semi-horaire et inférieure à 150 mg/Nm^3 , le compteur « dépassement 4 heures » est activé, et si la valeur moyenne semi-horaire est supérieure à 150 mg/Nm^3 , l'alimentation en déchets de la ligne est automatiquement interrompue et ce tant que la nouvelle moyenne semi-horaire n'est pas inférieure à la VLE semi-horaire. Si celle-ci est supérieure, l'alimentation de la trémie sera interdite jusqu'à la vidange complète du four.

— Pour CO et COV, il en va de même que pour les poussières avec des valeurs seuils égales aux VLE semi-horaires, soit 85 et 20 ppmv respectivement.

Le compteur 60 h (cumulées par an) est incrémenté de 30 min à chaque moyenne semi-horaire dépassée.

Le non respect de l'une de ces exigences suffit à entraîner automatiquement l'arrêt de l'alimentation de la trémie en déchets, soit l'arrêt de la ligne, et ce jusqu'à ce que l'exigence soit de nouveau respectée.

1.4 Système automatisé de surveillance pour les émissions atmosphériques

1.4.1 Principales techniques d'analyse de gaz

L'analyse de gaz, et notamment atmosphériques, peut être réalisée par différentes techniques, plus ou moins éprouvées et « matures ». L'analyse de matrices gazeuses complexes, riches en composés à l'état de traces, nécessite des techniques à la fois sensibles et sélectives. L'analyse sur des échelles de temps relativement courtes, en temps réel, et en environnement industriel rajoutent des difficultés supplémentaires. Le choix des techniques appropriées va ainsi dépendre des composés recherchés et de leurs concentrations, de la matrice plus ou moins complexe à analyser, et de la précision et de la rapidité souhaitée. Ainsi, on peut avoir recours à des techniques électrochimiques, chromatographiques ou

spectrométriques. Nous ne parlerons pas des méthodes électrochimiques qui, bien que présentant de nombreux avantages tels que leur facilité d'utilisation, leur compacité ainsi que leur faible coût, manquent encore de robustesse et de justesse pour en faire des instruments de mesure en continu de référence²².

Le tableau 1.3 présente les principales techniques et leurs capacités à détecter les composés d'intérêt environnemental réglementés en émission atmosphérique industrielle.

| Technique | Type | NO _x | SO ₂ | CO | COV _t | NH ₃ | HCl | HF | CO ₂ |
|--------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------|------------------|-----------------|-----|----|-----------------|
| NDIR | extractif in-situ | ✓ | ✓ | EN 15058 SRM | ✓* | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| IR GFC | extractif in-situ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | | | ✓ |
| FTIR | extractif | ✓ | ✓ | ✓ | ✓* | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| TDLAS | extractif in-situ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | ✓ | ✓ |
| CEAS CRDS | extractif | ✓ | ✓ | ✓ | ✓* | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| DOAS | extractif in-situ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| PAS | extractif | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Chimi-luminescence | extractif | EN 14792 SRM | ✓ | | | ✓ | | | |
| GC-FID | extractif | | | ✓ | EN 12619 SRM | | | | |

* Certains COV_s, spécifiques pour chaque instrument.

TABLEAU 1.3 – Principales techniques d'analyse en phase gazeuse et composés détectables associés par des instruments certifiés pour la surveillance à l'émission. Crédit^{22,23}.

La spectroscopie IR Non Diffractive (ND) (NDIR) exploite l'absorption du rayonnement IR par le composé à détecter, l'absorbance est déterminée via la différence de signal mesurée avec ou sans composés absorbants. Cette méthode, non destructive, automatisable et facilement utilisable, est la méthode de référence pour CO (tableau 1.3). Bien que pouvant mesurer un bon nombre de composés en fonction de la longueur d'onde utilisée, cette méthode est mono-composé car non dispersive. De plus, les interférences spectrales

entre composés en font une méthode peu sélective, limitant son utilisation dans le cas de matrices complexes²⁴.

Pour augmenter la sélectivité, l'utilisation de filtres gazeux est utilisée, on parle alors de spectroscopie IR à corrélation par filtre gazeux (IR GFC). La mesure du faisceau absorbé par le composé ciblé pur, produits par le disque de corrélation, ensuite absorbés soit par le gaz ciblé soit à travers un gaz neutre, permet de déterminer la contribution des interférents contenus dans le gaz cible. En soustrayant cette contribution à la mesure du faisceau à travers le gaz cible, la contribution du gaz cible seulement est déterminée, permettant ainsi de réduire les effets d'interférence. Cette technique, plus sélective et plus fiable, est utilisée par de nombreux instruments certifiés. Néanmoins, les interférences dans une même bande d'absorption limitent la sélectivité de la méthode²⁴.

La spectroscopie IR par TF (FTIR), basée sur une méthode interférométrique, qui sera discutée plus en détail dans la section suivante 1.4.2 page 38, est la technique majoritairement utilisée à ce jour pour la mesure industrielle, compte tenu de sa capacité à détecter un grand nombre de composés simultanément.

La spectroscopie d'absorption par diode laser accordable, utilise des sources lasers relativement puissantes et accordables sur plusieurs dizaines de nm dans l'IR proche jusqu'à plusieurs μm dans le moyen IR. Couplés à des cellules multi-passages, les sensibilités et les temps de réponse très courts associés, jusqu'à quelques dizaines de secondes selon la sensibilité souhaitée, et le grand nombre de gaz mesurables en font une technique très performante. De plus, pouvant être utilisée in-situ, directement à travers la cheminée d'émission par exemple, elle limite les inconvénients liés à l'échantillonnage des systèmes extractifs. En revanche, l'utilisation d'une source laser possédant une couverture spectrale très limitée rend la technique mono-composé²⁵.

La spectroscopie d'absorption à cavité résonante (Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)) et la spectroscopie d'absorption par amplification résonante (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS)) sont basées sur l'utilisation d'une source laser accordable associée à une cavité résonante type Fabry-Pérot. La sensibilité est grandement accrue compte tenu des trajets optiques pouvant atteindre jusqu'à plusieurs dizaines de km, et offrent les limites de détection les plus importantes à ce jour, pouvant atteindre le ppt (partie par trillion), et ce avec des temps de réponse relativement courts. La CRDS permet de plus une quantification absolue. En revanche, les sources lasers limitent encore le nombre de composés détectables²⁶. A ce jour, des instruments couplant plusieurs sources lasers à une même cavité et plusieurs cavités dans un même instrument, permettent de mesurer simultanément quelques composés²⁷. Néanmoins, les matrices de gaz doivent être nécessairement connues au préalable afin de tenir compte des interférences, l'analyse d'un grand nombre de composés dans des matrices complexes devient alors difficilement

envisageable. Ces techniques sont discutées plus en détail en annexe A page 183.

La spectroscopie d'absorption optique différentielle (DOAS), fait partie des quelques méthodes de mesures pouvant être utilisées in-situ. Dans le visible et l'UV, la mesure de transitions ro-vibroniques, permettent avec des sources large bande, de détecter un grand nombre de composés simultanément²⁸. Les interférences entre composés nécessitent en revanche des techniques de traitements de spectres évoluées ainsi que la connaissance au préalable de la matrice étudiée, et d'un instrument préalablement calibré.

La spectroscopie d'absorption photo-acoustique (PAS) est basée sur la mesure de l'onde acoustique, par un microphone ou un diapason, générée par l'augmentation de température du gaz induite par la relaxation collisionnelle des composés après absorption. Cette méthode de détection, par définition universelle, permet en utilisant des sources laser IR d'atteindre des sensibilités très intéressantes de l'ordre du ppb mais limitent la détection à un ou quelques composés, et dans le cas de la détection de plusieurs composés, les interférences réduisent encore la sélectivité et nécessitent de connaître la matrice de gaz au préalable²⁹.

La luminescence est le phénomène par lequel certaines molécules portées à un état excité retournent à l'état fondamental en restituant une partie de l'énergie sous forme d'émission de lumière. Lorsque l'excitation résulte d'une réaction chimique, on parle de chimiluminescence. Les analyseurs de NO_x sont basés sur l'oxydation totale de NO par l'ozone qui conduit à NO_2^* dans un état excité et revient à l'état fondamental par l'émission d'un photon caractéristique. La réduction catalytique des NO_x en NO , réalisée par un convertisseur au molybdène chauffé ($T \geq 350^\circ\text{C}$) ou photolytique, permet en analysant l'échantillon directement et alternativement converti, de déduire la concentration en NO et en NO_x . Cette méthode, spécifique aux NO_x est très sensible, pouvant atteindre des limites de détection (Limit of Detection (LOD)) sub-ppbv, et constitue la méthode de référence à l'air ambiant et à l'émission (tableau 1.3 page 35). Des interférences peuvent néanmoins biaiser la mesure pour des échantillons riches en eau, en CO_2 et en NH_3 ²³.

La chromatographie en phase gazeuse (Gas Chromatography (GC)) couplée à une détection par spectrométrie de masse (Mass Spectrometry (MS)) ou par ionisation de flamme (Flame Ionisation Detection (FID)) sont des techniques analytiques robustes et puissantes permettant de détecter un grand nombre de composés avec une grande sensibilité^{30,31}. L'analyse se déroule en plusieurs étapes, la séparation dans le temps des composés dans une colonne, puis la détection via le type de détecteur couplé, limitant la mesure résolue en temps. La colonne de séparation et la détection utilisées sont spécifiques au composé ciblés. La MS, compte tenu de son encombrement, est difficilement transportable et généralement réservée aux mesures en laboratoire. Pour les composés organiques, la FID, consistant à détecter les ions et particules chargés générés par combustion dans le

détecteur, est adaptée et constitue la méthode de référence pour les COV_s (tableau 1.3 page 35). L'utilisation d'un gaz vecteur pour transporter l'échantillon dans la colonne et d'air mais surtout d'hydrogène pour générer la flamme rendent son utilisation sur site délicate et réservée à des personnels qualifiés.

Une étude réalisée en 2005, en comparant les mesures de COV_s réalisées via GC-FID et FTIR à l'émission en incinération, a montré qu'en condition de fonctionnement standard, lorsque la combustion est complète, une mesure de CH_4 était suffisamment représentative pour quantifier les COV_s totaux, comme l'exige la réglementation³².

1.4.2 Système automatisé de mesure des émissions atmosphériques du CVE

La société *Envea*, qui équipe le CVE en AMS, est un acteur majeur dans fourniture de solutions de gestion environnementale pour la protection du vivant et de la planète. Elle conçoit des systèmes de mesure de haute précision ainsi que des solutions de traitement des données environnementales et de reporting avec un savoir-faire particulier dans le développement de solutions complètes clé en main.

Les AMS de surveillance sont installés dans un local dédié climatisé situé au plus proche de la cheminée, comme le montre la figure 1.15



FIGURE 1.15 – Local (à gauche) dédié aux AMS (au milieu) à proximité de la cheminée du CVE (à droite) équipées de points de prélèvements et d'échantillonnages des fumées.

Les mesures semi-continues concernent les composés pour lesquels les valeurs émises sont trop faibles pour être détectées par les instruments de mesure continus actuels, et/ou que les techniques de mesure ne permettent pas ou difficilement l'installation sur site des instruments en vue d'une mesure en continue. Elles concernent les dioxines et furannes et les métaux.

Compte tenu des teneurs en métaux largement inférieures aux VLE, la réglementation n'exige que des mesures ponctuelles (plusieurs fois par an) réalisées par les organismes de

contrôle externe lors des contrôles périodiques. La méthode consiste à piéger la fraction particulaire sur filtre et la phase gazeuse dans une solution d'absorption dédiée et l'analyse est réalisée en laboratoire par des techniques de spectrométrie à plasma à couplage inductif ICP (Inductively Coupled Plasma) couplée à des détecteurs types spectromètre d'absorption atomique AES (Atomic Emission Spectroscopy) ou spectromètre de masse MS.

Les mesures de dioxines doivent être semi-continues, et réalisées par un AMS. Elles sont réalisées au CVE par l'instrument *Amesa-D* de la société *Envea*. La méthode de mesure consiste à l'échantillonnage isocinétique des émissions en continu avec adsorption sur une cartouche contenant une résine de type XAD2 avec filtre piégeant les phases solides, liquides et gazeuses, pendant une durée de 4 semaines maximum. Les conditions de prélèvement, débit, température, sont enregistrées par l'instrument et les données fournies au laboratoire externe accrédité en charge du changement de cartouche et de l'analyse, réalisée ultérieurement. L'analyse se fait généralement par GC-MS haute performance et les données transmises aux autorités ainsi qu'à l'exploitant.

Concernant les mesures continues, les analyseurs de poussières sont généralement des instruments de type « in-situ » où la sonde est directement installée dans la cheminée, limitant ainsi les risques liés à l'échantillonnage avec présence de particules. La technique majoritaire est la mesure optique par transmission ou diffusion, où l'atténuation du faisceau émis due à l'absorption et à la diffusion par les particules permet de remonter à la concentration par l'étalonnage de l'instrument. Le CVE est équipé des opacimètres *QAL181* d'*Envea*.

Récemment, le mercure a été intégré aux composés à mesurer en continu. Les instruments de mesure commerciaux sont des spectromètres d'absorption atomique (Atomic Absorption Spectroscopy). L'échantillon est thermiquement atomisé par une flamme ou dans un four, les atomes à l'état fondamental vaporisés sont soumis à un rayonnement spécifique correspondant à l'énergie de transition du fondamental vers un état excité de l'élément à doser. L'absorption de ce rayonnement permet de déduire la concentration de l'élément absorbant. L'instrument équipant le CVE est le *SM-5* d'*Envea*.

En environnement industriel, et notamment en incinération, pour la surveillance en continu des composés gazeux à l'émission atmosphérique, nécessitant des mesures multi-composés résolues en temps, la technique la plus couramment utilisée est la spectroscopie IR par TF basse-résolution. Sa capacité à détecter le CH_4 , autorisant sous conditions à mesurer les COV_s totaux, en fait la seule technique permettant de mesurer tous les composés gazeux réglementés avec un seul et même instrument.

Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie IR par TF (FTIR) est une technique majeure de spectroscopie optique permettant de mesurer le spectre d'absorption, de diffusion, ou d'émission d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz. A partir d'une mesure dans le domaine temporel, un interférogramme, on produit un spectre dans le domaine fréquentiel par une TF numérique. Il s'agit d'une technique de premier plan pour mesurer un spectre de l'IR proche à l'IR lointain. La spectroscopie FTIR est très largement utilisée pour l'étude des excitations de basses et moyennes énergies telles que les transitions vibrationnelles voire rovibrationnelles si la résolution de l'instrument le permet.

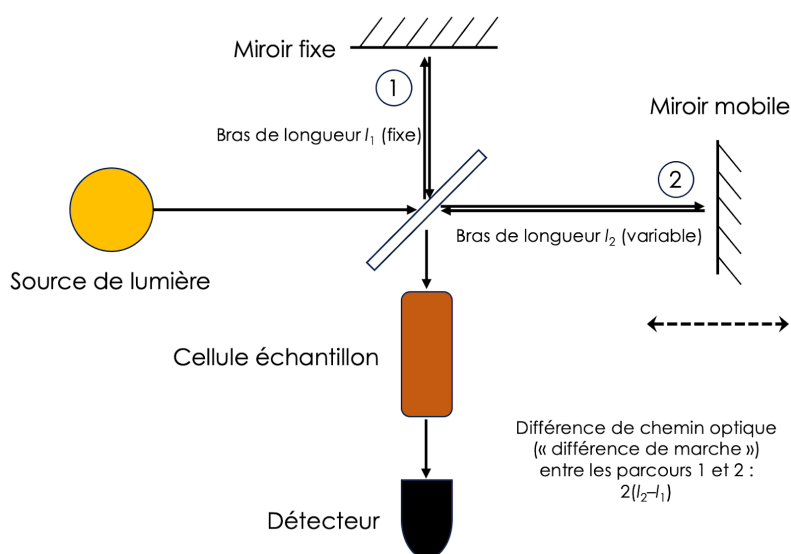


FIGURE 1.16 – Interféromètre de Michelson utilisé dans les spectromètre infrarouge à transformée de Fourier³³.

Le spectromètre à TF est à la base un interféromètre de Michelson, donc un dispositif interférentiel, schématisé sur la figure 1.16. Il est constitué de deux bras munis chacun d'un miroir plan et dont l'un est mobile. La lumière issue de la source à large bande spectrale est scindée en deux par une lame séparatrice. Ainsi, la différence de chemin optique entre ces deux bras est variable et peut aller jusqu'à quelques mètres pour les spectromètres à haute-résolution. Les ondes issues de chaque bras du Michelson vont se recombiner et interférer de façon constructive ou destructive. Si l'interférence est constructive, l'intensité lumineuse sur l'écran d'observation est maximale sinon elle est minimale voire même nulle. En déplaçant le miroir mobile sur une large distance, nous voyons défiler les franges d'interférences et l'enregistrement de ce phénomène donne lieu à une courbe appelée interférogramme. La source lumineuse utilisée est en général de type Globar, source de type corps noir incohérente et large spectralement. Un Globar

est tout simplement un filament chauffé et qui va émettre toutes les longueurs d'onde donnant à la spectroscopie FTIR son caractère multiplex, permettant d'avoir un spectre de l'échantillon gazeux à caractériser sur une large gamme spectrale, notamment dans le domaine IR. La lumière issue du Global est collimatée et focalisée sur un trou d'entrée puis dirigée vers l'interféromètre de Michelson. L'échantillon est placé juste en sortie de l'interféromètre et avant le détecteur. Afin d'obtenir le spectre de l'échantillon, on applique à l'interférogramme la TF, qui permet de convertir le signal enregistré en fonction de la différence de marche en un spectre généralement présenté fonction du nombre d'onde. Plus la différence de marche augmente, plus l'instrument aura un grand pouvoir de résolution en longueur d'onde ou en fréquence. Les scans à basse-résolution ($> 1 \text{ cm}^{-1}$) ne prennent que quelques secondes, alors qu'à haute-résolution ($< 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) ils durent plusieurs dizaines de minutes. La spectroscopie FTIR en phase gazeuse requiert une résolution suffisante pour distinguer les transitions rovibrationnelles individuelles. Pour des mesures à pression atmosphérique, l'élargissement collisionnel est tel que l'on observe des bandes (contours rovibrationnels) qui se recouvrent entre elles. La quantification des composés passe par la connaissance la plus précise des sections efficaces propres à chaque bande. Les interférences entre composés sont une source importante d'erreur dans cette quantification. En effet, l'analyse d'une matrice de gaz spécifique demande à ce que soit connue sa composition de façon à pouvoir utiliser la bibliothèque des spectres de ces composés pour la gestion des interférences croisées. Toute matrice particulière demande à établir une configuration de traitement des données.

Description de l'AMS multi-gaz commercialisé par la société ENVEA

Compte tenu de la réglementation, le fabricant double chaque équipement de surveillance à l'émission afin de garantir une continuité des mesures en pouvant basculer de l'un à l'autre si un appareil devenait défaillant, ou lors des étapes de maintenance et de calibrage des appareils. Un analyseur supplémentaire est installé en sortie de l'électrofiltre, en amont du traitement des composés gazeux afin de connaître la composition des fumées en process et éventuellement réguler le traitement des gaz acides en fonction de la teneur en composés.

Les analyseurs de gaz *MIR-FT Envea* sont de type « extractifs » multi-gaz et utilisent la technique de spectroscopie FTIR. L'échantillonnage, dit « humide » est réalisé au moyen d'une sonde de prélèvement reliée à une ligne chauffée qui assure l'acheminement des fumées jusqu'à l'analyseur à l'aide d'un système de prélèvement de gaz couplé à l'appareil, et permet ensuite l'injection dans la cellule de mesure et l'évacuation. L'appareil travaille donc à une température de 180°C, supérieure à celle des fumées (170°C), afin d'éviter tout problème de condensation des composés lors du prélèvement, et à pression atmosphérique.

Ils opèrent dans le moyen Infrarouge ($800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) avec une résolution de 8 cm^{-1} , et grâce à une cellule multi-passage de type *White*, le trajet optique obtenu est de 5 m dans une chambre de 15 cm. Les avantages de la technique large-bande sont sa sensibilité et son temps de réponse, permettant de faire de la détection multi-composés en moyennant les acquisitions sur une durée de 120 s. Une valeur est extrapolée toutes les 10 s afin de respecter la réglementation. Le schéma de principe de l'instrument est illustré sur la figure 1.17.

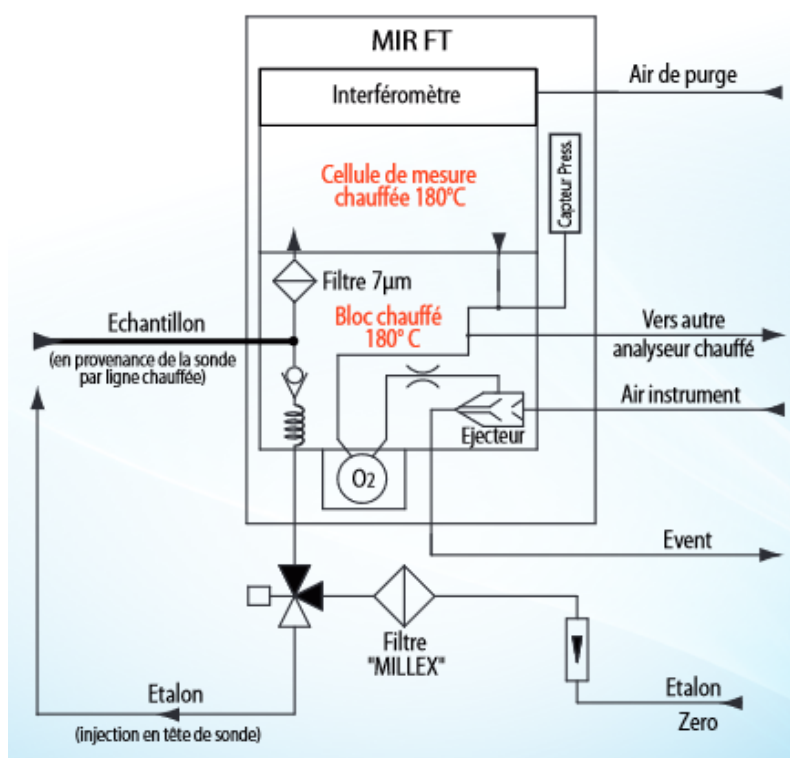
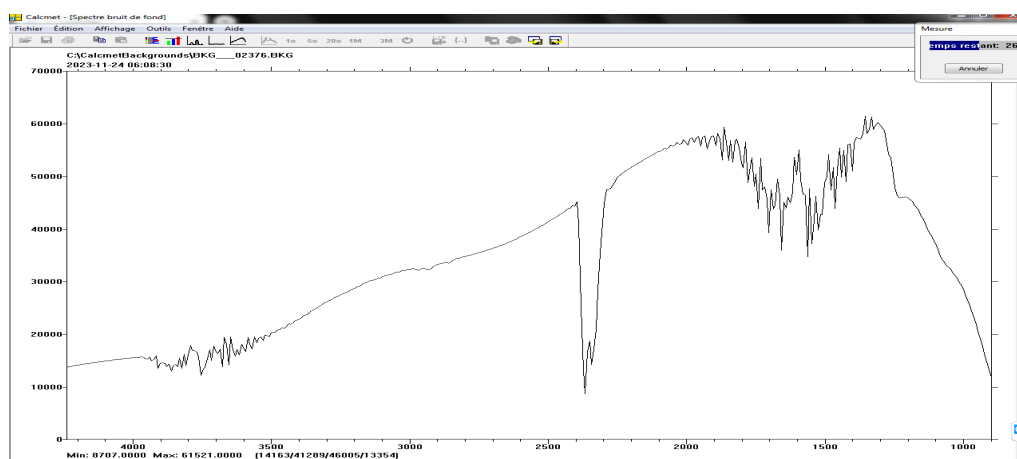


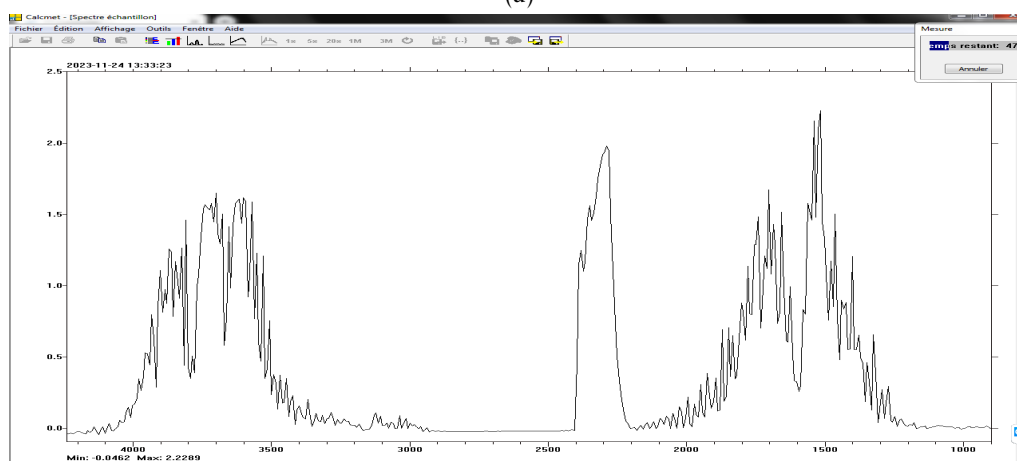
FIGURE 1.17 – Schéma de principe du MIR-FT Envea. Crédit Envea

Le fait de travailler à la température des fumées permet d'éliminer tout biais de mesure potentiel engendré par le refroidissement des fumées. En revanche, les bandes d'absorption, très larges spectralement à pression atmosphérique et la forte présence d'eau (20%) dans les fumées, engendrent un recouvrement spectral des bandes d'absorption qui ne facilite pas l'interprétation des spectres, comme nous verrons section 2.3 page 74 sur la figure 2.13a page 76. La figure 1.18 page suivante présente un exemple de spectres de transmission et d'absorption typiques mesurés par l'instrument.

Un calibrage de l'instrument pour les composés ciblés ainsi que pour la teneur en eau est nécessaire afin d'effectuer la quantification, qui est d'autant plus précise que le calibrage l'est.



(a)



(b)

FIGURE 1.18 – Exemple de spectre de transmission en a) et d'absorption en b) mesurés par les AMS MIR-FT d'Envea au CVE. Crédit Envea.

Les spécifications de l'instrument, données par le fabricant, indiquent une répétabilité de 2%, une dérive à zéro et une dérive d'étalonnage de 1% sur 30 jours, et une limite de détection de 2% de la pleine échelle. L'instrument est certifié QAL1 pour plusieurs échelles de mesure, 0/75, 0/300 et 0/1500 ppmv par exemple pour CO. L'échelle utilisée correspond à celle permettant de couvrir l'ensemble des valeurs attendues sur site pour chaque composé. Les limites de détection ont donc été estimées en considérant la borne supérieure de l'échelle certifiée QAL1 la plus faible pour chaque composé, échelle utilisée au CVE compte tenu des faibles teneurs à l'émission atmosphérique. Les erreurs associées sont issues du certificat QAL1 de l'instrument, exprimées en %, propres à chaque composé. Le tableau 1.4 page suivante regroupe les limites de détection (LOD) et incertitudes associées de l'instrument pour chaque composé. La mesure des COV_s est donnée en

équivalent méthane et donc réalisée en mesurant CH_4 , comme discuté section 1.4.1 page 34.

| Composé | LOD (ppm) |
|---------|-----------|
| SO_2 | 0,57 |
| CO | 1,3 |
| NH_3 | 0,43 |
| NO | 2,45 |
| NO_2 | 2,12 |
| N_2O | 1,11 |
| HCl | 0,2 |
| HF | 0,07 |
| CH_4 | 0,46 |

TABLEAU 1.4 – Limites de détection de l'instrument *Envea MIR-FT*. Crédit *Envea*.

Les concentrations mesurées sont transmises en temps réel via un réseau intranet à la supervision (outil informatique de pilotage du process) et contrôlées par l'opérateur pilote en salle de contrôle, et transmises à la DREAL mensuellement. La vue de la supervision des systèmes de mesures en continu des émissions atmosphériques du CVE, regroupant toutes les informations relatives aux émissions atmosphériques ainsi qu'aux conditions de fonctionnement du process est illustrée sur la figure 1.19 page ci-contre.

1.5 Performances des systèmes de mesure automatisé et des méthodes de mesurage de référence

1.5.1 Procédure d'étalonnage QAL2 et de contrôle réglementaire

La procédure QAL2, l'étalonnage du système de surveillance continue sur site, doit être effectuée par un organisme externe de contrôle (accrédité), lors de l'installation sur site et répétée tous les trois ans. Cette procédure consiste à faire des mesurages parallèles entre l'organisme de contrôle via une SRM et l'AMS de l'exploitant et déterminer la fonction d'étalonnage résultante pour chaque composé. Elle se déroule en quatre étapes :

Étape 1 : Tests opérationnels.

Étape 2 : Mesurages parallèles avec une SRM.

Étape 3 : Calculs des fonctions d'étalonnage et domaine de validité, test de variabilité.

Étape 4 : Rapport QAL2.

1.5. Performances des systèmes de mesure automatisé et des méthodes de mesurage de référence45

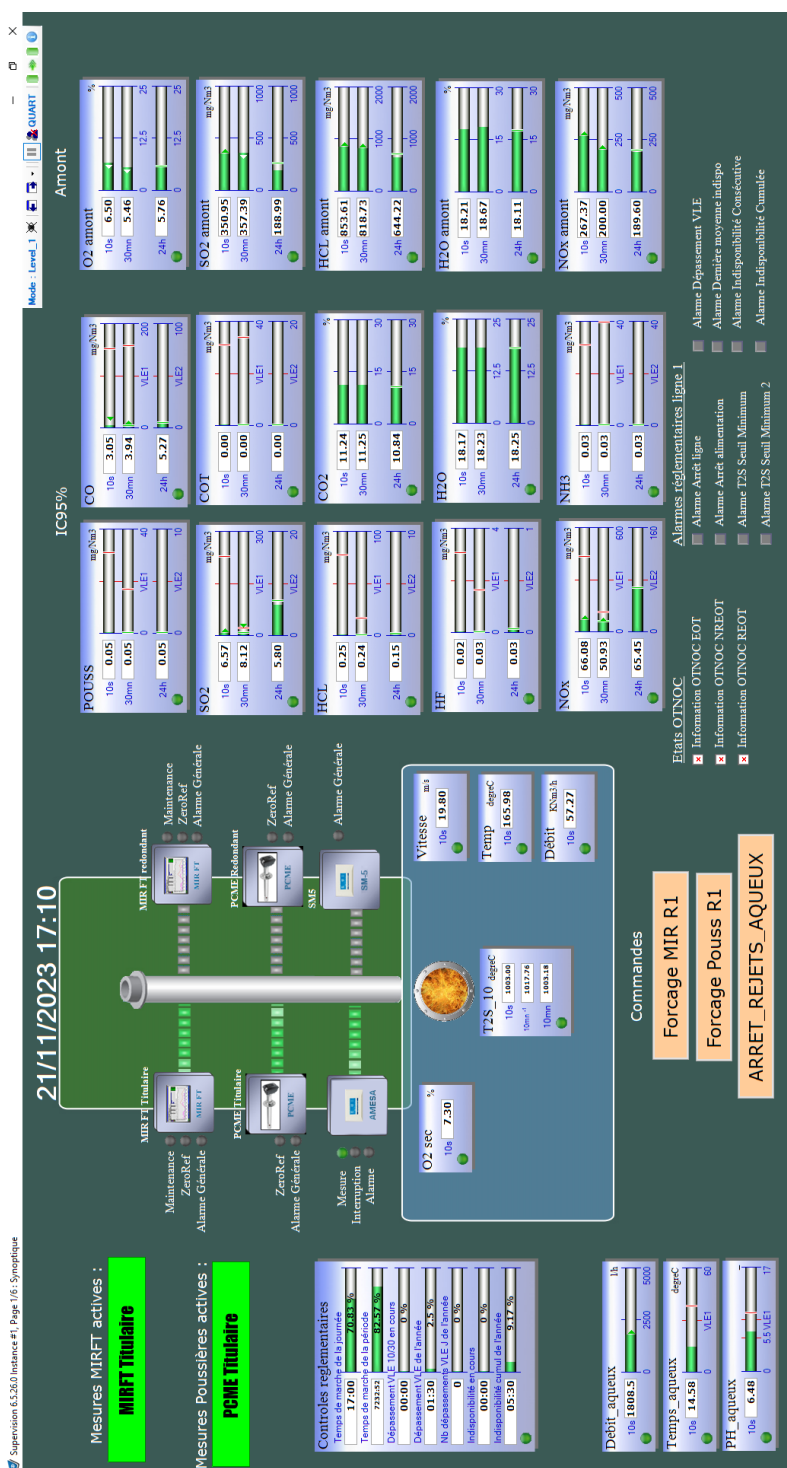


FIGURE 1.19 – Vue de la supervision des systèmes de mesures en continu des émissions atmosphériques du CVE

Les mesures effectuées doivent être représentatives dans le temps et dans l'espace : les prélèvements doivent être représentatifs (isocinétisme) de l'échantillon et effectués dans des conditions équivalentes à ceux des AMS, et les mesures corrélées au régime de fonctionnement de l'installation et aux conditions associées.

Pour les gaz, les SRM pour HCl , NH_3 et SO_2 sont le piégeage par barboteurs puis analyse par chromatographie ionique notamment. Pour HF , le piégeage sur filtre et barboteur permet de récupérer la fraction particulaire et gazeuse, analysées également par chromatographie ionique. Pour CO , la SRM est la spectroscopie NDIR, et des analyseurs multi-gaz portable en sont couramment équipés, comme nous le verrons section 4.2.1 page 144. Pour les NO_x , la SRM est la chimiluminescence, et des analyseurs dédiés NO_x sont utilisés. Le tableau 1.3 page 35 présente les SRM pour les méthodes pour lesquelles les mesures sont continues.

En réalisant une série de mesurages parallèles, de nombres et durées variables en fonction des composés (6h de mesure par échantillonnage continu de 30 mn pour SO_2 par exemple), et en traçant la concentration du SRM en fonction de celle de l'AMS, la droite d'étalonnage est établie en effectuant une régression linéaire des points de mesure, comme illustré sur la figure 1.14 page 31. Le domaine de validité de cette fonction correspond à l'intervalle $[0; C_{max}^{SRM}]$ défini par la valeur maximale mesurée via SRM.

Les droites d'étalonnages déterminées pour chaque composé réglementé sont ensuite intégrées à l'AMS, et un test de variabilité permet de valider que la droite d'étalonnage modélise bien les points expérimentaux. Ces fonctions d'étalonnage sont utilisées par l'AMS jusqu'au prochain QAL2, et les AST, réalisés de la même manière qu'un QAL2 sur des temps plus court (moins de points de mesures), permettent de vérifier qu'elles sont toujours valables et que la variabilité reste conforme.

Des contrôles inopinés, à minima annuels, sont diligentés par la DREAL et effectués par des organismes de contrôle désignés, autres que ceux sollicités par l'exploitant, et consistent à effectuer un AST afin de vérifier indépendamment le bon fonctionnement des AMS et la validité des mesures qu'ils fournissent.

L'exploitant a également à charge d'effectuer des QAL3 consistant à vérifier le bon fonctionnement de l'AMS en routine, que sa dérive et sa fidélité restent sous contrôle. Ces contrôles, plus ou moins fréquents selon le comportement des instruments, sont réalisés par les personnels des fournisseurs d'instruments en charge de la maintenance des équipements sur site, et par des tests de routine, de plus en plus automatisés. La vérification de la dérive de l'instrument est effectuée via l'injection en tête de ligne de prélèvement d'un gaz, neutre pour la dérive à zéro, effectuée de façon automatique et quotidiennement par exemple, et de gaz aux concentrations typiques mesurées sur site pour la dérive en un point, de manière ponctuelle, et garantissent la fiabilité des mesures.

1.5.2 Étude de performance en conditions réelles

Dans un contexte d'abaissement des valeurs limites d'émission, les pouvoirs publics et associations professionnelles mènent des études de performances en conditions réelles des AMS et de SRM présentes sur le marché et de leur aptitude à satisfaire de nouvelles exigences à des niveaux d'émissions de plus en plus bas. Un rapport de l'INERIS⁷, portant sur deux études, l'une réalisée en 2016 dans le cadre de la révision des BREF, l'autre conduite pour le ministère de l'environnement, analyse, composé par composé, les capacités des AMS certifiés et des SRM, et propose une adaptation des règles de mise en œuvre des contrôles réglementaires et des procédures d'étalonnage et de contrôle.

Ainsi, le rapport montre qu'une bonne partie des AMS certifiés ont des limites de quantification faibles, leur permettant de conserver leur conformité pour des gammes plus faibles que celles pour lesquels ils sont certifiés. En revanche, les essais inter-laboratoires menés sur les SRM montrent que leurs performances ne sont pas meilleures que celle des AMS qu'ils sont sensés étalonner, ce qui nuit à la qualité des étalonnages.

De plus, le rapport montre que les procédures d'étalonnage QAL2 ne sont pertinentes que si suffisamment de données, au voisinage de la VLE journalière notamment, sont disponibles. Si lors de la QAL2, les concentrations n'ont que peu varié et que les valeurs sont restées faibles, les écarts relatifs entre AMS et SRM peuvent être importants bien que le test de variabilité soit satisfait. Ainsi, après étalonnage, l'incertitude maximale de l'AMS peut ne pas être respectée lorsque la concentration s'approche de la VLE journalière. De même, dans le cas de mesure d'émissions gazeuses de faibles concentrations, la majorité des AMS ne respectent pas le seuil d'incertitude étendue associée à la mesure. Les meilleures techniques disponibles aujourd'hui certifiées réglementaires, notamment dans le cas de système de mesure multi-composés ne sont majoritairement pas en capacité de mesurer des concentrations de l'ordre du ppm tout en garantissant une incertitude de mesure de l'ordre de 20%, valeur d'incertitude étendue préconisée par la réglementation.

Conclusion

L'incinération avec valorisation énergétique est une des voies de traitements majoritaires pour les déchets municipaux. Les résidus et émissions générés par combustion, de manière générale, présentent un risque environnemental et sanitaire. D'abord limitées aux poussières et monoxyde de carbone dans les années 90, et par de simples recommandations d'exploitation, ce n'est qu'en 2000 qu'une directive européenne vient fixer pour la première fois des normes d'émissions pour les incinérateurs. Les compositions des fumées issues de l'incinération de déchets, relativement connues pour les ordures ménagères notamment, et les progrès technologiques permettent aux systèmes de traitements des

fumées actuels, obligatoires depuis 2009, de réduire considérablement les teneurs en substances polluantes des émissions atmosphériques. Ainsi, l'évolution constante de la réglementation tendant à encadrer de plus en plus strictement les émissions, en étendant les normes à de nouvelles substances et à des seuils d'émission de plus en plus faibles, permet de réduire l'impact environnemental et sanitaire. Évolution réglementaire et technologique vont de pair, et l'amélioration des instruments de mesure est la condition nécessaire permettant cette évolution.

De même, l'évolution de la composition de nos biens de consommation, et donc de nos déchets, introduit de nouvelles substances potentiellement toxiques, nécessitant en premier lieu des instruments de mesure de plus en plus performants permettant de les identifier et de développer des systèmes de traitements adéquats.

L'amélioration des instruments de mesure, de par leur sensibilité de détection et leur capacité de substances détectables, constitue un enjeu majeur. Les développements des techniques de mesure actuels, bien qu'offrant des sensibilités de plus en plus importantes, semblent limités d'une part par le nombre de composés détectables par un seul et même instrument, limitant leur « champ » d'utilisation, et d'autre part, nécessitent la connaissance au préalable de la composition de l'échantillon à analyser, réduisant leurs utilisations à des applications spécifiques.

La spectroscopie THz haute résolution en phase gazeuse, présente l'avantage de pouvoir détecter un grand nombre de substances, et ce avec une sensibilité suffisante pour la détection à l'état de trace. De plus, grâce à la sélectivité qu'elle offre sous certaines conditions, elle permet l'analyse d'un échantillon complexe sans nécessiter aucune information au préalable quant à l'échantillon considéré, et semble une alternative très intéressante et complémentaire au regard des techniques développées actuellement.

Spectroscopie Rotationnelle TeraHertz

Sommaire du présent chapitre

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 50 |
| 2.1 Le domaine THz | 51 |
| 2.2 Bases de la spectroscopie rotationnelle | 52 |
| 2.2.1 Niveaux d'énergie rotationnels - Hamiltonien effectif | 53 |
| 2.2.2 Intensité de raie | 65 |
| 2.2.3 Profil de raie | 68 |
| 2.2.4 Bases de données | 72 |
| 2.3 Spectres théoriques simulés des polluants réglementés à l'émission du CVE | 74 |
| 2.4 Outils expérimentaux et méthodologie | 77 |
| 2.4.1 Sources de rayonnement THz | 77 |
| 2.4.2 Détecteurs de rayonnement THz | 87 |
| 2.4.3 Spectromètre d'absorption sub-mm en phase gazeuse à chaîne de multiplication de fréquence | 91 |
| 2.5 Métrologie de polluants gazeux par spectroscopie THz - Etat de l'art | 96 |
| 2.5.1 Mesures spectroscopiques de composés d'intérêts environnementaux en laboratoire | 96 |
| 2.5.2 Avantages/Inconvénients de la spectroscopie rotationnelle THz par rapport aux autres techniques analytiques | 98 |

| | |
|--|------------|
| 2.6 Applications et transfert de la technologie THz vers le milieu industriel | 102 |
| 2.6.1 Contrôle industriel | 103 |
| 2.6.2 Sécurité et défense | 104 |
| 2.6.3 Biologie et médecine | 104 |
| Conclusion | 105 |

Introduction

Décrite depuis les années 1936 dans les ouvrages de spectroscopie atomique et moléculaire³⁴, la spectroscopie rotationnelle, occupant schématiquement la bande spectrale comprise entre 0,1 et 3 THz, a été rapidement identifiée comme un outil idéal pour l'identification et la quantification d'échantillons gazeux³⁵. A condition de posséder un moment dipolaire suffisant, une immense quantité d'espèces moléculaires (stables ou instables) possèdent un spectre de rotation intense et doivent pouvoir être détectées à l'état de trace. Cette région spectrale présente également un pouvoir de résolution exceptionnel. A basse pression, dans un régime d'élargissement Doppler, les recouvrements spectraux ne peuvent être qu'accidentels et rarissimes, offrant à la spectroscopie rotationnelle une sélectivité d'exception. Néanmoins, ce n'est que depuis la fin du $xx^{\text{ième}}$ siècle grâce à d'importants développements instrumentaux que le « gap spectral » que représente le domaine THz a pu être surmonté, stimulant ainsi ce domaine de recherche.

Ce chapitre décrit dans un premier temps le domaine THz et ses spécificités, puis fournit les bases théoriques de la spectroscopie rotationnelle et les outils nécessaires à l'analyse spectrale. La comparaison entre les spectres d'absorption de composés réglementés au CVE simulés, dans le domaine IR et THz dans les conditions expérimentales propres à l'AMS et au type de spectroscopie THz que nous réalisons, nous permettent d'évaluer les performances et limitations des techniques. Les outils expérimentaux, sources et détecteurs, disponibles à ce jour sont ensuite passés en revue, et permettent de présenter de manière générale un spectromètre d'absorption sub-mm à chaîne de multiplication de fréquence et les techniques de modulation associées utilisées au laboratoire. L'état de l'art de la métrologie de composés d'intérêt environnemental par spectroscopie THz est ensuite donné et ses avantages et limitations comparées aux autres techniques analytiques. Enfin, nous passons en revue les applications et le transfert de la technologie THz dans l'industrie à ce jour.

2.1 Le domaine THz

La figure 2.1 illustre la position particulière du domaine occupé par les ondes THz sur le spectre électromagnétique. Situé entre le domaine des micro-ondes et l'infrarouge, et utilisé en spectroscopie moléculaire pour sonder respectivement les transitions rotationnelles et vibrationnelles, le domaine THz s'étend sur deux décades de fréquences, entre 0,1 et 10 THz, et sur deux décades de longueurs d'ondes comprises entre 3 mm et 30 μm . En spectroscopie rotationnelle, le domaine des micro-ondes utilise des ondes dites « centimétriques », tandis que le domaine THz manipule les ondes dites « millimétriques » et « sub-millimétriques ». En spectroscopie vibrationnelle, le domaine THz s'associe à l'infrarouge lointain.

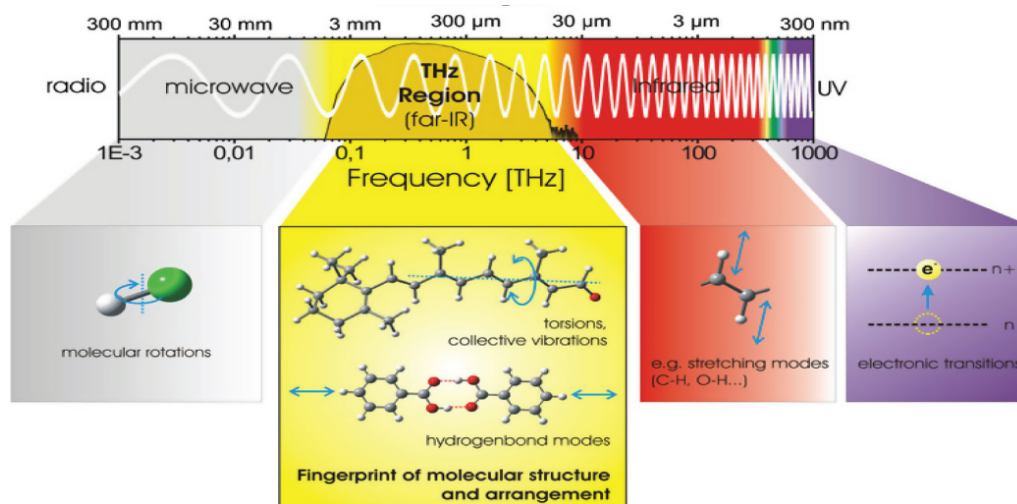


FIGURE 2.1 – Portion du spectre électromagnétique et spectroscopies associées aux différents domaines³⁶.

Cette position intermédiaire fait de la spectroscopie THz une spectroscopie d'une grande richesse informative, notamment pour les études en phase diluée. En effet, les ondes sub-millimétriques vont permettre de sonder des transitions rotationnelles d'énergie élevée traduisant la rotation de molécules légères, ainsi que des molécules plus lourdes dont on va exciter la rotation à hauts moments angulaires. Pour que ces transitions purement rotationnelles soient actives, il est, "en principe", nécessaire que la molécule possède un moment dipolaire permanent, c'est-à-dire une répartition de charges électriques telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

La figure 2.2 donne quelques ordres de grandeur concernant les énergies de rotation et de vibration d'une molécule. On constate que le premier niveau de rotation accessible est très bas en énergie, le rayonnement THz permet donc d'exciter la rotation moléculaire à haute énergie. Concernant la vibration moléculaire, seules les vibrations de basse-

fréquence sont accessibles, typiquement en dessous 10 THz. A la température ambiante, la population moléculaire, en l'absence d'autre mode d'excitation, se répartit sur ces niveaux selon la loi d'équilibre thermodynamique de Boltzmann, donnée par $N_i/N_0 = e^{-\frac{\Delta E_i}{k_b T}}$. Les niveaux rotationnels sont largement peuplés, mais les niveaux vibrationnels de basse-énergie ont aussi une population significative. Dans ce cas, le spectre THz rotationnel combine les transitions de rotation pure de l'état fondamental mais aussi celles de l'état vibrationnel excité, peuplé par l'énergie thermique à température ambiante.

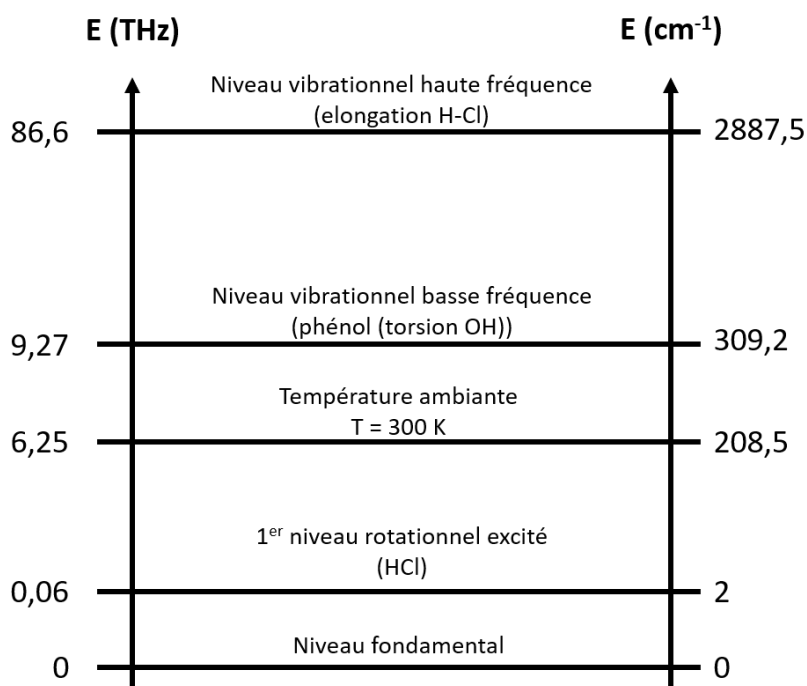


FIGURE 2.2 – Valeurs relatives des énergies rotationnelles et vibrationnelles.

2.2 Bases de la spectroscopie rotationnelle

La réalisation d'une étude de spectroscopie requiert, du point de vue théorique, de déterminer d'une part les niveaux d'énergie impliqués par la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant un hamiltonien approprié. De la connaissance de ces niveaux d'énergie, on en déduit les fréquences des transitions accessibles expérimentalement. D'autre part, il s'agit de déterminer les conditions de transitions (absorption ou émission) entre ces niveaux en établissant les règles de sélection donnant lieu aux transitions permises et interdites.

La spectroscopie rotationnelle, exploitant des sources cohérentes micro-ondes ou

THz, est en capacité de mesurer avec une très grande précision les moments d'inertie de molécules en rotation, ces derniers étant directement corrélés à la structure du rotor moléculaire, communément appelé "toupie" par les spectroscopistes.

2.2.1 Niveaux d'énergie rotationnels - Hamiltonien effectif

En admettant les principes de la mécanique quantique, on considère qu'une molécule n'existe que dans des états quantiques spécifiques, caractérisés par leurs nombres quantiques. L'énergie moléculaire est alors quantifiée et l'énergie interne totale, qui exclue l'énergie cinétique, correspond alors à la somme de l'énergie électronique, de vibration et de rotation³⁷ :

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.1)$$

Les différences d'énergie des trois modes diffèrent de plusieurs ordres de grandeur : $\Delta E_{elec} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}$, où ΔE_{rot} varie de 10^{-5} à $0,01$ eV.

L'application de l'hamiltonien de rotation \hat{H}_{rot} à l'équation de Schrödinger conduit à l'énergie de rotation :

$$\hat{H}_{rot} \Psi = E_{rot} \Psi \quad (2.2)$$

où Ψ est la fonction d'onde, pouvant s'écrire dans l'approximation de *Born-Oppenheimer* :

$$\Psi = \Psi_{elec} \times \Psi_{vib} \times \Psi_{rot} \quad (2.3)$$

Approximation du rotateur rigide

L'hamiltonien de rotation se déduit de l'énergie cinétique de rotation d'une toupie, donnée en mécanique classique par :

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \vec{\omega} (\mathbf{I} \vec{\omega}) \quad (2.4)$$

avec $\vec{\omega}$ le vecteur vitesse angulaire et \mathbf{I} le tenseur d'inertie, dont les éléments sont obtenus par sommation sur l'ensemble des N atomes, de masse respective m_i à la position r_i de coordonnées (x_i, y_i, z_i) par rapport au centre de masse, qui composent la molécule :

$$I = \sum_{i=1}^N m_i r_i^2 = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_{i=1}^N m_i x_i y_i & -\sum_{i=1}^N m_i x_i z_i \\ -\sum_{i=1}^N m_i x_i y_i & \sum_{i=1}^N m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_{i=1}^N m_i z_i y_i \\ -\sum_{i=1}^N m_i x_i z_i & -\sum_{i=1}^N m_i z_i y_i & \sum_{i=1}^N m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Dans le repère principal d'inertie, de coordonnées (x', y', z') , le tenseur d'inertie diagonalisé devient :

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N m_i (y_i'^2 + z_i'^2) & 0 & 0 \\ 0 & \sum_{i=1}^N m_i (x_i'^2 + z_i'^2) & 0 \\ 0 & 0 & \sum_{i=1}^N m_i (x_i'^2 + y_i'^2) \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

L'énergie cinétique de rotation prend alors la forme simplifiée suivante :

$$E_{rot} = \frac{1}{2} (I_{x'} \omega_{x'}^2 + I_{y'} \omega_{y'}^2 + I_{z'} \omega_{z'}^2) = \frac{1}{2} \left(\frac{P_{x'}^2}{I_{x'}} + \frac{P_{y'}^2}{I_{y'}} + \frac{P_{z'}^2}{I_{z'}} \right) = cte \quad (2.7)$$

en introduisant le moment angulaire défini par :

$$\vec{P} = I_{x'} \omega_{x'} \vec{e}_{x'} + I_{y'} \omega_{y'} \vec{e}_{y'} + I_{z'} \omega_{z'} \vec{e}_{z'} = P_{x'} \vec{e}_{x'} + P_{y'} \vec{e}_{y'} + P_{z'} \vec{e}_{z'} \quad (2.8)$$

$$P^2 = P_{x'}^2 + P_{y'}^2 + P_{z'}^2 = cte \quad (2.9)$$

La plupart des rotateurs moléculaires appartiennent à la catégorie des « toupies asymétriques », avec $I_{x'} \neq I_{y'} \neq I_{z'}$, mais il existe des situations particulières avec :

- $I_{x'} = I_{y'} \neq I_{z'}$ ou $I_{x'} \neq I_{y'} = I_{z'}$, on parle alors de « toupie symétrique » ;
- $I_{x'} = I_{y'} = I_{z'}$, on parle alors de « toupie sphérique » .

Contrairement à la physique classique où l'énergie rotationnelle d'une toupie varie continûment en fonction de sa vitesse angulaire, l'énergie rotationnelle de la toupie quantique ne peut prendre que des valeurs discrètes correspondant aux valeurs propres de l'équation de Schrödinger mettant en jeu un opérateur hamiltonien rotationnel exprimé en termes d'opérateurs de moment angulaire de la "toupie moléculaire".

Dans l'approximation du rotateur rigide, l'expression quantique de cet opérateur est la retranscription directe de l'équation classique 2.7 :

$$\hat{H}_{rot}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{J}_{x'}^2}{I_{x'}} + \frac{\hat{J}_{y'}^2}{I_{y'}} + \frac{\hat{J}_{z'}^2}{I_{z'}} \right) = A \hat{J}_a^2 + B \hat{J}_b^2 + C \hat{J}_c^2 \quad (2.10)$$

Ici, l'hamiltonien rotationnel \hat{H}_{rot}^0 fait intervenir les trois projections de l'opérateur moment angulaire \hat{J} sur les trois axes principaux d'inertie où les axes x', y', z' sont identifiées aux axes a, b, c de manière à avoir toujours $I_a \leq I_b \leq I_c$. A, B et C sont les trois constantes rotationnelles. Elles ont la dimension d'une énergie et sont inversement proportionnelles

aux trois moments d'inertie tel que $A \geq B \geq C$. On peut juger du degré d'asymétrie d'un rotateur en calculant le paramètre de Ray κ , défini à partir de ces constantes par :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.11)$$

Une toupie moléculaire proche de la symétrie aplatie aura un κ proche de +1 c'est à dire $A \approx B > C$. Une toupie moléculaire proche de la symétrie allongée aura un κ proche de -1 c'est à dire $A > B \approx C$. Les molécules les plus asymétriques ont un κ qui tend vers 0.

Cas d'une molécule diatomique

Dans l'approximation du rotateur rigide, une molécule diatomique $A - B$ constitue le système le plus simple. Il se modélise par deux masses ponctuelles M_A et M_B séparées par une distance constante r_{AB} tournant autour du centre de masse de la molécule G . Comme le montre la figure 2.3, ce modèle est équivalent du point de vue de son inertie à une masse réduite unique μ tournant autour d'un point fixe O à la distance r_{AB} . Le moment d'inertie I s'écrivant :

$$I = M_A r_A^2 + M_B r_B^2 = \mu r_{AB}^2 \text{ avec } \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (2.12)$$

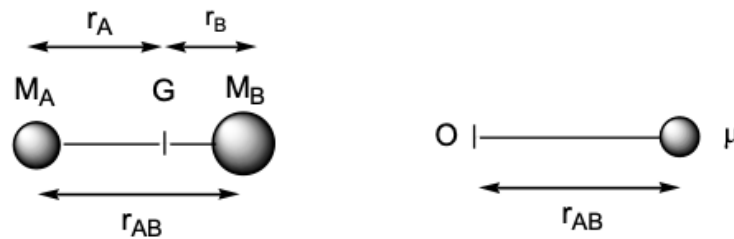


FIGURE 2.3 – Modèle du rotateur sphérique équivalent à une molécule diatomique.

L'énergie cinétique d'une particule de masse μ en rotation à la distance r_{AB} est obtenue à partir de l'hamiltonien \hat{H}_{rot}^0 où Δ est le Laplacien en coordonnées sphériques à $r = r_{AB}$ constant :

$$\hat{H}_{rot}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] = \frac{\hat{J}^2}{2I} = B\hat{J}^2 \quad (2.13)$$

L'équation 2.13 est une expression simplifiée de l'équation 2.10 dans le cas d'une molécule diatomique précisant l'expression de l'opérateur moment angulaire selon les coordonnées sphériques θ et ϕ . Les valeurs propres de l'énergie sont obtenues en résolvant

l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}_{rot}^0 \Psi(\theta, \phi) = B\hat{J}^2 \Psi(\theta, \phi) = E_{rot}^0 \Psi(\theta, \phi) \quad (2.14)$$

Dans cette équation aux valeurs propres, les fonctions propres de \hat{J}^2 sont des fonctions de type harmoniques sphériques $Y_{J,M_J}(\theta, \phi)$ (voir ref.[38] pour leur calcul). Les valeurs propres, quant à elles sont de la forme $\hbar^2 J(J+1)$ avec $J = 0, 1, 2, \dots$. Nous avons donc :

$$\hat{J}^2 Y_{J,M_J}(\theta, \phi) = \hbar^2 J(J+1) Y_{J,M_J}(\theta, \phi) \quad (2.15)$$

Dans le cas d'une molécule diatomique et plus généralement dans le cas d'une molécule linéaire, décrites par le nombre quantique entier moment angulaire J , les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_{rot}^0 = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1) \quad (2.16)$$

L'écart d'énergie entre deux niveaux successifs est donc donné par :

$$\Delta E_{rot}^0 = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1) \quad (2.17)$$

L'écart croit linéairement en J en prenant successivement les valeurs des multiples pairs de B .

Dans la référence [39], l'auteur souligne, à travers différentes distributions spectrales de molécules linéaires représentées sur la figure 2.4 page suivante, toute la puissance de la spectroscopie rotationnelle, capable de détecter des molécules polaires légères, à basse valeur de J , et des molécules plus lourdes à haute valeur de J . On comprend bien ici que pour étudier le spectre THz d'une molécule légère, il faudra privilégier l'extension spectrale de la source ; pour étudier une molécule plus lourde, il s'agira de résoudre un spectre congestionné sur une gamme spectrale réduite aux basses fréquences. La distribution en intensité est quant à elle dépendante de la température du gaz (voir section 2.2.2).

Le modèle du rotateur semi-rigide pour la rotation d'une molécule diatomique

Le rotateur rigide est une approximation très forte qui ignore le couplage entre la rotation et la vibration d'une molécule. En effet, lorsque la molécule diatomique AB tourne, par effet de distorsion centrifuge, la distance interatomique r_{AB} ne reste pas constante. Plus la molécule tourne vite (J élevé) plus r_{AB} s'éloigne de sa position d'équilibre et moins l'approximation du rotateur rigide est valable. Il s'agit alors de développer un modèle

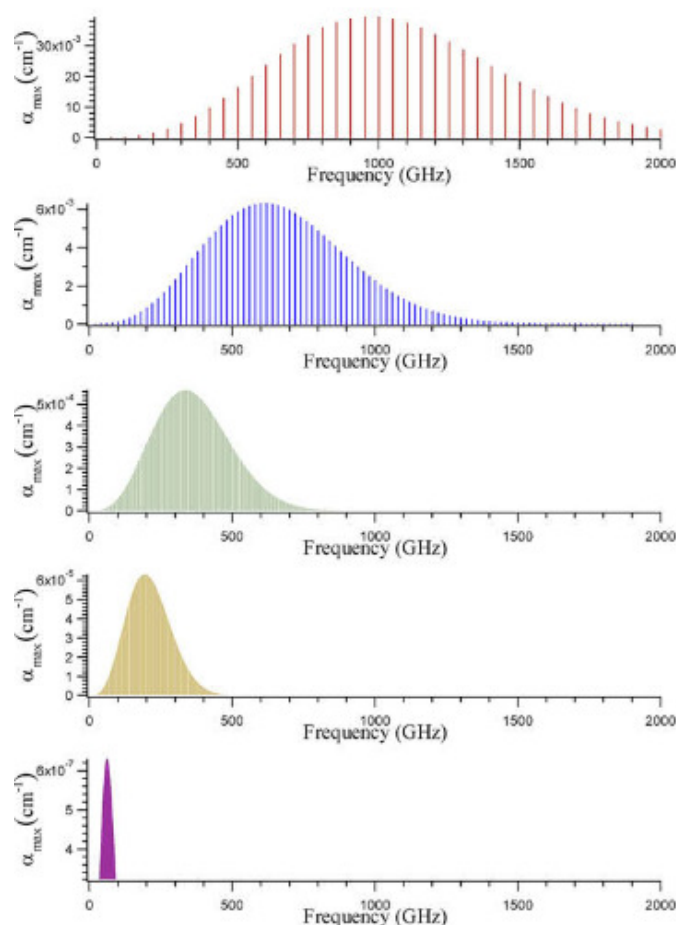


FIGURE 2.4 – Distribution spectrale en fonction de la taille des molécules modélisées à température ambiante. Les constantes rotationnelles augmentent du bas vers le haut : $B = 0.1 \text{ GHz}$; $B = 1 \text{ GHz}$; $B = 3 \text{ GHz}$; $B = 10 \text{ GHz}$ et $B = 25 \text{ GHz}$.³⁹.

dit "semi-rigide" pour prendre en compte cet effet vibrationnel induit par la rotation. Dans le cas général, il s'agit de créer un Hamiltonien semi-rigide "effectif" où des termes d'ordre supérieur en " \hat{J} " viennent se rajouter à H_{rot}^0 dans l'équation 2.14. Néanmoins, la molécule diatomique est un modèle suffisamment simple pour traiter sa "non-rigidité" dans la description d'un mouvement à la fois rotationnel et vibrationnel. Il suffit pour cela de reprendre les équations 2.13 et 2.14, de considérer une distance interatomique r variable et d'ajouter un terme potentiel $U(r)$ à l'équation de Schrödinger⁴⁰ :

$$\hat{H}_{rovib}\Psi(r, \theta, \phi) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi(r, \theta, \phi) + U(r)\Psi(r, \theta, \phi) = E_{rovib}\Psi(r, \theta, \phi) \quad (2.18)$$

La fonction $U(r)$ la plus communément choisie est le potentiel de Morse défini par :

$$U(r) = \mathcal{D}(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \quad (2.19)$$

où \mathcal{D} est l'énergie de dissociation de la molécule prise à partir du fond du puits de potentiel, a une constante et r_e la distance interatomique à l'équilibre. Ce potentiel est représenté sur la fig.2.5 (courbe rouge), il offre l'avantage de reproduire simplement l'anharmonicité de la vibration.

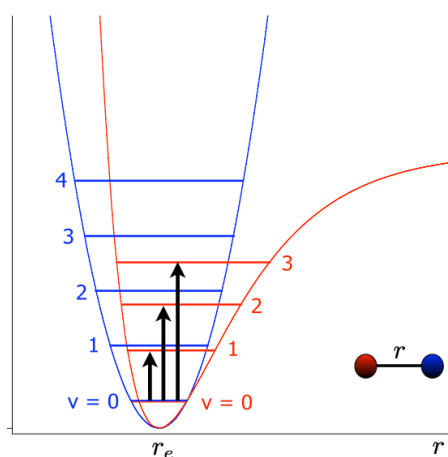


FIGURE 2.5 – Potentiel harmonique (approximation du rotateur rigide) en bleu, et potentiel de Morse $U(r) = \mathcal{D}(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$ en rouge (approximation du rotateur « semi-rigide »)³³.

Les énergies rovibrationnelles E_{rovib} , solutions de l'équation aux valeurs propres 2.18 peuvent être exprimées de la manière suivante :

$$E_{v,J} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e\chi_e(v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots \quad (2.20)$$

Le terme v représente ici le nombre quantique vibrationnel ($v = 0, 1, 2, 3, \dots$) représenté sur la fig. 2.5, ω_e la fréquence vibrationnelle fondamentale et χ_e sa correction anharmonique. Dans le domaine THz sont ciblées les transitions de rotation pure des molécules diatomiques, c'est-à-dire des transitions où $\Delta v = 0$ et $\Delta J = +1$. Ainsi la fréquence ν d'une transition $J \rightarrow J+1$ dans un état vibrationnel donné répond à l'équation :

$$\nu = 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)^3 + H_v(J+1)^3[(J+2)^3 - J^3] + \dots \quad (2.21)$$

En plus de la constante rotationnelle B définie dans l'équation 2.16 page 56 pour le rotateur rigide, de nouvelles constantes D, H, \dots apparaissent, communément appelées "constantes de distorsion centrifuge" qui corrigent, comme leur nom l'indique l'énergie de rotation de l'effet de distorsion centrifuge sur la liaison interatomique. D, H, \dots sont

qualifiées, respectivement, de constantes "quartiques", "sextiques",... en fonction du degré en J sur lequel la constante s'applique dans la relation 2.20. La spectroscopie THz a la capacité de sonder des transitions de rotation pure haute en fréquence, c'est-à-dire impliquant des niveaux d'énergie à haute valeur de J notamment pour les molécules les plus lourdes (voir fig.2.4). Pour ces niveaux, la contribution à l'énergie rotationnelle des effets de distorsion centrifuge sont loin d'être négligeables. Les relations 2.18 et 2.20 indiquent aussi par l'indice v que les constantes de rotation et de distorsion centrifuge B_v, D_v, H_v, \dots varient, pour une vibration donnée, des constantes à l'équilibre B_e, D_e, H_e . Ces constantes sont elles aussi soumises aux corrections vibrationnelles harmoniques et anharmoniques. Par exemple, pour B_v et D_v on a :

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (2.22)$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \dots \quad (2.23)$$

$\alpha_e, \beta_e, \gamma_e, \dots$ sont des constantes d'interaction rotation-vibration. A température ambiante, les niveaux vibrationnels basse-énergie sondables par spectroscopie THz (Fig.2.2) sont significativement peuplés et, en accord avec les équations 2.22 et 2.23, présentent des spectres de rotation pur distincts du spectre rotationnel de l'état fondamental. Ainsi même la spectroscopie THz purement rotationnelle donne un accès indirect aux propriétés vibrationnelles de la molécule, ce qui peut être particulièrement utile pour des vibrations basse-énergie inactives dans l'infra-rouge lointain.

Les spectres rotationnels des molécules linéaires sont facilement identifiables du fait que leurs raies sont régulièrement espacées. Sur la fig. 2.6, le spectre THz du monoxyde de carbone CO en est un parfait exemple : une trentaine de transitions rotationnelles sont mesurables entre 0 et 3,6 THz. Le spectre se présente comme un « peigne de fréquences THz ».

Description théorique des niveaux d'énergie rotationnels d'une molécule polyatomique

Niveaux d'énergie - Spectre d'une toupie rigide symétrique Nous avons vu dans la section 2.2.1 qu'un rotateur avec deux composantes inertielles égales était qualifié de toupie symétrique. Pour ce type de molécule, l'un des axes principaux d'inertie coïncide avec un axe de symétrie de la molécule. On distingue deux familles de toupies symétriques :

- Les toupies symétriques aplaties ($A = B, \kappa = +1$), dites « oblates » : c'est le cas par exemple de l'ammoniac NH_3 , du benzène C_6H_6 ou encore du chloroforme $\text{CH}(\text{Cl})_3$;
- Les toupies symétriques allongées ($B = C, \kappa = -1$), dites « prolates » : c'est le cas par exemple des molécules de type $\text{CH}_3\text{-X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$) comme l'acétonitrile CH_3CN , le chlorure de méthyle CH_3Cl ou encore l'iodure de méthyle CH_3I .

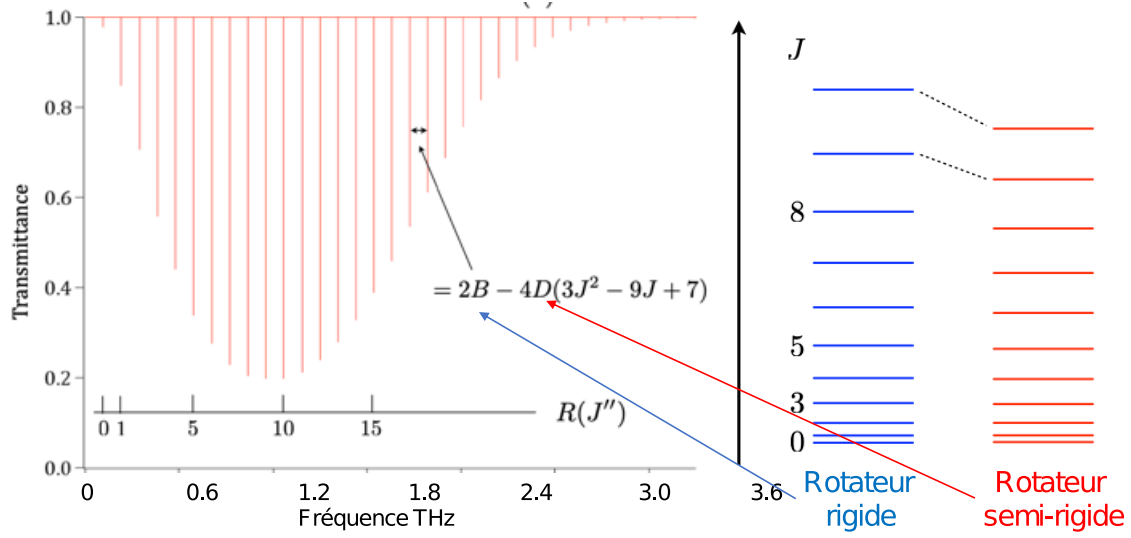


FIGURE 2.6 – Spectre THz rotationnel du monoxyde de carbone CO affiché en transmittance. La notation $R(J'')$ avec $0 \leq J'' \leq 15$ correspond aux transitions $J'' \rightarrow J'' + 1$. Les niveaux d'énergie dans les approximations du rotateur rigide et semi-rigide sont présentés sur la partie droite de la figure³³.

L'hamiltonien rotationnel "rigide" \hat{H}_{rot}^0 de l'équation 2.10 peut s'écrire :

$$\hat{H}_{rot}^0 = B\hat{J}^2 + (C - B)\hat{J}_a^2 \quad \text{toupie aplatie} \quad (2.24)$$

$$\hat{H}_{rot}^0 = B\hat{J}^2 + (A - B)\hat{J}_c^2 \quad \text{toupie allongée} \quad (2.25)$$

On voit que dans les hamiltoniens 2.24 et 2.25 interviennent deux opérateurs : le module du moment angulaire \hat{J} et sa projection sur l'axe principal coïncidant avec l'axe de symétrie : \hat{J}_a et \hat{J}_c respectivement pour la toupie aplatie et allongée. On peut montrer que ces opérateurs commutent ($[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$ avec $z = a, c$) [38] et, en conséquence, de "bons nombres quantiques" constituent leurs valeurs propres données ci-dessous en notation de Dirac :

$$\langle J, K | \hat{J}^2 | J, K \rangle = \hbar^2 J(J + 1) \quad \text{avec } J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.26)$$

$$\langle J, K | \hat{J}_z | J, K \rangle = \hbar K \quad \text{avec } K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm J \quad (2.27)$$

On en déduit alors l'expression de l'énergie rotationnelle pour une toupie symétrique aplatie ou allongée dans l'approximation du rotateur rigide :

$$E_{rot}^0 = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad \text{toupie aplatie} \quad (2.28)$$

$$E_{rot}^0 = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 \quad \text{toupie allongée} \quad (2.29)$$

On voit ici que les niveaux impliquant $K \neq 0$ sont deux fois dégénérés (en raison des 2 signes possibles de K). La figure 2.7 représente les niveaux d'énergie rotationnelle d'une toupie symétrique allongée (gauche) et aplatie (droite). On constate une progression en K à $J = cste$ vers les hautes énergies pour la molécule allongée et vers les basses énergies pour la molécule aplatie, ceci en raison du signe positif de $(A - B)$ dans l'équation 2.28 et du signe négatif de $(C - B)$ dans l'équation 2.29.

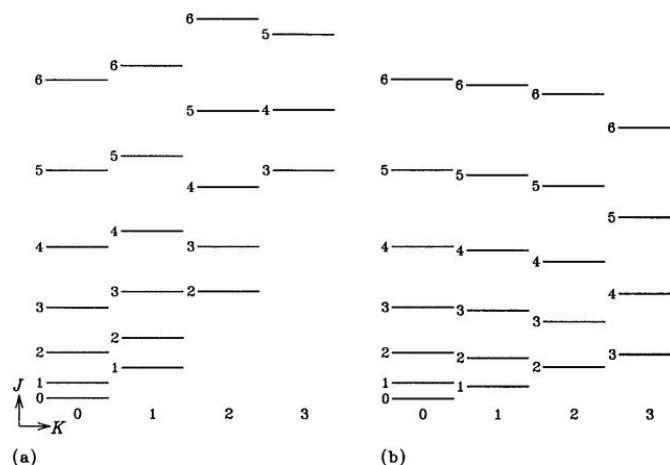


FIGURE 2.7 – Niveaux d'énergie rotationnelle d'une toupie symétrique allongée (gauche) et aplatie (droite). Crédit⁴¹.

Le moment dipolaire d'une molécule symétrique coïncide avec son axe de symétrie, ainsi une radiation résonnante entraîne une précession du moment angulaire \vec{J} autour de l'axe de symétrie sans faire varier sa projection J_z . En d'autres termes le nombre quantique K ne peut varier lors d'une transition rotationnelle qui obéit à la règle de sélection : $\Delta K = 0$. Ainsi, dans l'approximation du rotateur rigide, les fréquences des transitions d'une toupie symétrique (allongée ou aplatie) respectant les règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ et $\Delta K = 0$ sont rigoureusement identiques à celles d'une toupie linéaire (voir équation 2.16).

Le spectre d'une toupie symétrique se différencie du spectre d'une toupie linéaire via l'effet de distorsion centrifuge. L'équation 2.20, montre, pour une molécule diatomique, que le premier terme de correction de distorsion centrifuge est un terme quadratique en J . Pour la toupie symétrique, nous pouvons anticiper le même comportement en corrigeant les équations 2.28 et 2.29 par des termes quadratiques en $J^2(J+1)^2$, $J(J+1)K^2$, K^4 ⁴². Les niveaux d'énergie du rotateur symétrique semi-rigide s'expriment en ajoutant à E_{rot}^0 (équations 2.28 et 2.29) ces termes quadratiques pondérés par les constantes quartiques D_J , D_{JK} et D_K :

$$E_{rot} = E_{rot}^0 + D_J J^2(J+1)^2 + D_{JK} J(J+1)K^2 + D_K K^4 \quad (2.30)$$

La dépendance en K des fréquences pour une transition $J \rightarrow J+1$, $K \rightarrow K$ d'une toupie

symétrique s'exprime alors par la relation suivante (limitée aux termes quadratiques) :

$$\nu_{rot} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \quad (2.31)$$

On remarque que les constantes rotationnelles axiales (A et C respectivement pour une toupie allongée et aplatie) ainsi que la constante D_K n'apparaissent plus dans l'eq.2.31 et ne peuvent donc pas, en principe, être déterminées à partir de leur spectre rotationnel. Des méthodes indirectes existent néanmoins pour parvenir à leur détermination [42].

De manière générale, le spectre THz de rotation pure d'une toupie symétrique apparaît, de par sa dépendance en J identique à celui d'une molécule linéaire, mais chaque transition $J \rightarrow J+1$ est sous structurée en différentes composantes doublement dégénérées en K . La figure 2.8 correspond au spectre THz d'une toupie symétrique allongée, la molécule de chlorure de méthyle (CH_3Cl), le composé chloré le plus abondant de notre troposphère. Sur la figure de gauche, on observe une structure très régulière en J propre aux molécules symétriques mais si on regarde plus en détail chaque composante $J \rightarrow J+1$ comme sur la figure de droite, on observe une structure en K qui se déploie vers les basses fréquences.

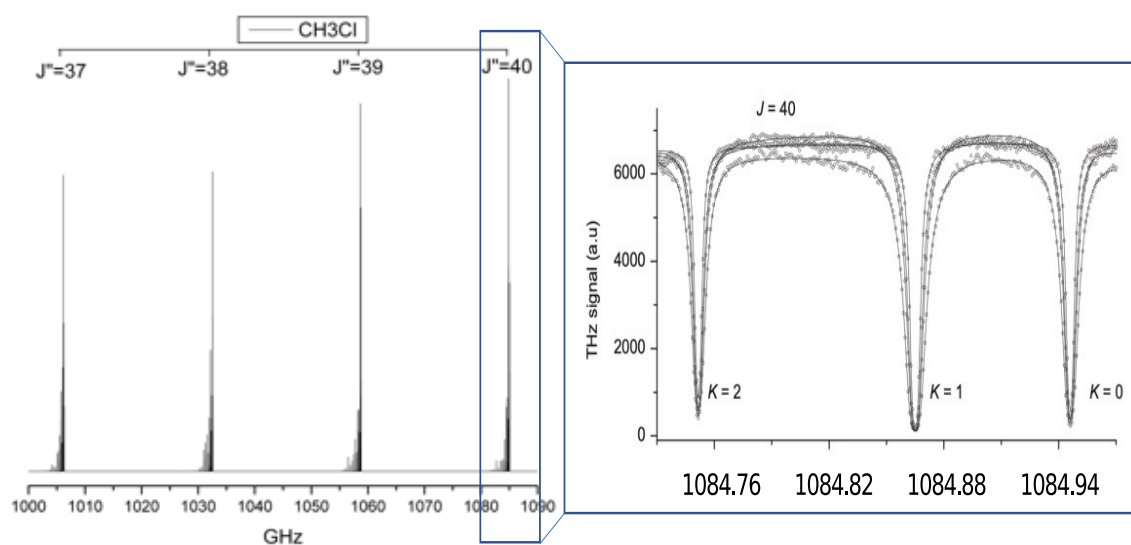


FIGURE 2.8 – Spectre THz du chlorure de méthyle CH_3Cl . Gauche : spectre sur 90 GHz montrant la structure en J . Droite : zoom sur la transition $40 \rightarrow 41$ montrant la structure en K sur 200 MHz. Crédit⁴³.

Niveaux d'énergie - Spectre d'une toupie rigide asymétrique La grande majorité des molécules ont leurs trois principaux moments d'inertie non-nuls et différents les uns des autres ($I_a \neq I_b \neq I_c \neq 0$), elles appartiennent à la catégorie des toupies asymétriques. Les énergies et fréquences rotationnelles ne peuvent plus être exprimées par des équations

pratiques, comme celles mentionnées précédemment pour les molécules linéaires et symétriques. La complexité accrue du spectre rotationnel pur par rapport à celui des toupies linéaires et symétriques est illustrée sur la figure 2.9. Le spectre mesuré à température

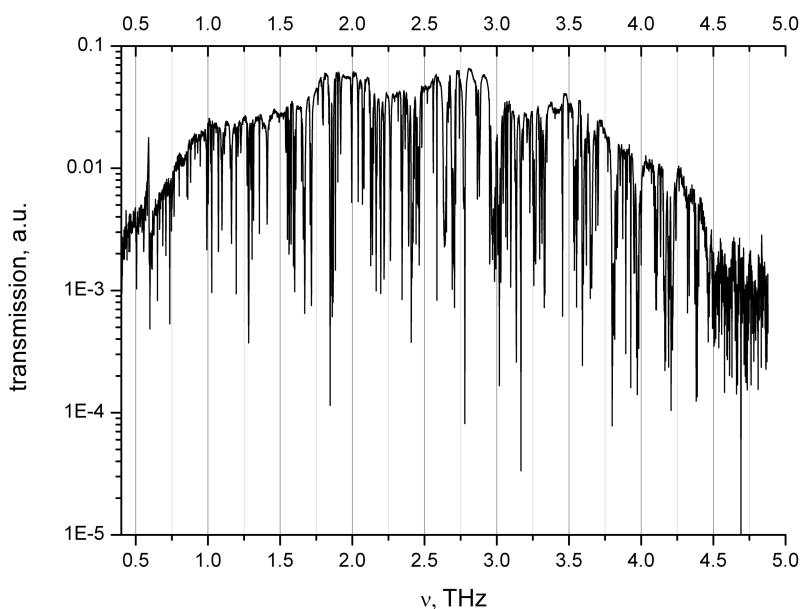


FIGURE 2.9 – Spectre rotationnel du sulfure d'hydrogène H_2S mesuré par spectroscopie THz dans le domaine temporel. Crédit³⁶.

ambiante est très dense et les raies rotationnelles observées ne présentent aucune structure régulière apparente. Les diverses méthodes utilisées pour obtenir les valeurs propres (niveaux d'énergie) et les états propres (fonctions d'onde) de l'Hamiltonien asymétrique sont considérablement plus complexes que celles utilisées précédemment. L'une des difficultés est lié au fait qu'aucune composante principale du moment angulaire n'est une constante du mouvement ou, en d'autres termes, il n'y a plus de d'opérateur \hat{P}'_z qui commute avec \hat{H}_{rot} et plus de "bons nombres quantiques" hormis J ⁴⁰.

Pour sortir de cette situation délicate, l'astuce consiste d'une part, à utiliser deux "pseudos" nombres quantiques K_a et K_c pour désigner les niveaux d'énergie et, d'autre part à se rapprocher des limites symétriques "allongée" et "aplatie" selon que la molécule a un paramètre de Ray κ proche de -1 ou $+1$, respectivement. La figure 2.10 montre que les niveaux d'énergie rotationnels d'une toupie asymétrique diffèrent essentiellement de ceux des toupies symétriques par la levée de la double dégénérescence en K . On voit que pour chaque valeur de J , la toupie asymétrique présente $2J + 1$ sous-niveaux en $K_{a,c}$ contre $J + 1$ niveaux pour la toupie symétrique. Les niveaux d'une toupie asymétrique

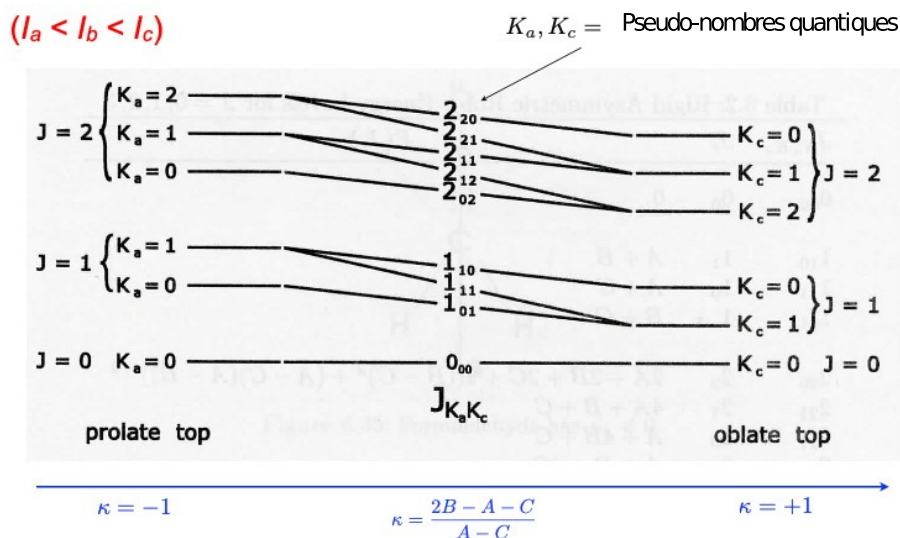


FIGURE 2.10 – Niveaux d'énergie rotationnels d'une toupie asymétrique entre la limite symétrique allongée (prolate) et symétrique aplatie (oblate)³³.

sont repérés par la notation J_{K_a, K_c} indiquant le lien entre les limites allongées $K = K_a$ et aplaties $K = K_c$. On remarque par ailleurs sur la fig.2.10 que plus l'asymétrie augmente ($\kappa \rightarrow 0$) plus le splitting en K augmente jusqu'à perdre totalement la correspondance avec la limite symétrique. Les transitions rotationnelles sont notées : $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J''_{K''_a, K''_c}$ pour une absorption et $J'_{K'_a, K'_c} \rightarrow J''_{K''_a, K''_c}$ pour une émission. Alors que les règles de sélection en J sont inchangées $\Delta J = 0, \pm 1$, les restrictions sont plus fortes sur les règles de sélection en K_a, K_c selon l'orientation du moment dipolaire permanent de la molécule. Celles-ci sont résumées dans la table 2.1.

| Type de transition | $\Delta K_a = K''_a - K'_a$ | $\Delta K_c = K''_c - K'_c$ |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| type a ($\mu_a \neq 0$) | pair | impair |
| type b ($\mu_b \neq 0$) | impair | impair |
| type c ($\mu_c \neq 0$) | impair | pair |

TABLEAU 2.1 – Règles de sélection pour une toupie symétrique en fonction de l'orientation du moment dipolaire permanent de la molécule⁴².

Dans l'approximation du rotateur rigide, l'hamiltonien rotationnel d'une toupie asymétrique est décrite par l'éq.2.10. Cet hamiltonien doit être complété par des termes d'ordre supérieur en \hat{J} pour prendre en compte les effets de distorsion centrifuge. En 1967, Watson a proposé un hamiltonien effectif qui fait encore référence aujourd'hui permettant de traiter une toupie asymétrique semi-rigide⁴⁴. Si l'on considère les corrections d'ordre 4

en \hat{J} , Watson montre que 5 de ces termes "quartiques" sont déterminables expérimentalement et qu'il y a deux manières d'écrire l'hamiltonien : réduction A et réduction S (les constantes rotationnelles n'étant que faiblement affectées par le choix de la réduction⁴²). Les équations 2.32 et 2.33 détaillent les hamiltoniens de Watson développés à l'ordre 4 en réduction A et S :

$$\hat{H}_{rot}^{(A)} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 - \Delta_J\hat{J}^4 - \Delta_{JK}\hat{J}^2\hat{J}_a^2 - \Delta_K\hat{J}_a^4 + \frac{1}{2}[\delta_J\hat{J}^2 + \delta_K\hat{J}_a^2, (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)]_+ \quad (2.32)$$

$$\hat{H}_{rot}^{(S)} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 - D_J\hat{J}^4 - D_{JK}\hat{J}^2\hat{J}_a^2 - D_K\hat{J}_a^4 + d_1\hat{J}^2(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + d_2(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) \quad (2.33)$$

avec

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_b \pm i\hat{J}_c \quad [\hat{X}, \hat{Y}]_+ = \hat{X}\hat{Y} + \hat{Y}\hat{X}$$

Le choix de la réduction dépend de la symétrie du rotateur, une toupie asymétrique est généralement bien traitée avec une réduction A mais dans le cas d'une toupie proche symétrique ($\kappa \simeq \pm 1$), la réduction S permet un meilleur ajustement des constantes dans l'analyse des spectres. Une conversion directe entre les deux réductions est donnée dans la référence⁴⁴. Les éléments diagonaux de $\langle J, K | \hat{H}_{rot} | J, K \rangle$ s'obtiennent à partir des équations 2.26 et 2.27 mais, contrairement au rotateur symétrique, des éléments non-diagonaux supplémentaires apparaissent dans l'hamiltonien du rotateur asymétrique puisque K n'est plus un bon nombre quantique et que des transitions avec $\Delta K \neq 0$ (paires ou impaires, voir table 2.1) sont possibles. \hat{H}_{rot} se construit avec les éléments des opérateurs matriciels "moments angulaires" présents dans les équations 2.32 et 2.33. Ensuite la détermination des niveaux d'énergie de la toupie asymétrique consiste, pour chaque valeur de J , à réaliser une diagonalisation par blocs $\hat{H}_{KK'}$, de dimension $2J + 1$.

2.2.2 Intensité de raie

En spectroscopie moléculaire, l'intensité des raies dépend de trois facteurs qui sont la probabilité de transition, la population des niveaux et la quantité de matière présente sur le trajet optique donnant lieu au spectre.

La probabilité de transition est une grandeur intrinsèque caractérisant la transition observable, qui peut avoir lieu à condition que cette probabilité ait une valeur non-nulle suffisante et que les règles de sélection la concernant soient satisfaites : en absorbant ou en émettant une radiation de fréquence ν_{if} , une transition entre un état initial d'énergie E_i vers un état final d'énergie E_f est donc possible à condition :

- D'être à la résonance $E_f - E_i = h\nu_{if}$
- D'avoir un moment de transition non-nul : $M_{if} = \langle \Phi_i | \hat{\mu} | \Phi_f \rangle \neq 0$

La probabilité de transition est proportionnelle au carré du moment de transition.

A probabilité de transition égale, la transition la plus intense sera celle émise par le niveau dont la population est la plus élevée. Le rapport des populations entre deux niveaux est obtenu à partir de la distribution de *Boltzmann* qui, à l'équilibre thermodynamique, peut s'écrire :

$$\frac{N_i}{N_f} = e^{-\frac{\Delta E_{if}}{k_b T}} = e^{-\frac{h\nu_{if}}{k_b T}} \quad (2.34)$$

Loi de Beer-Lambert-Bouguer

En spectroscopie d'absorption, la loi de *Beer-Lambert-Bouguer* décrit l'intensité mesurée des raies d'absorption pour une fréquence donnée selon la loi :

$$I(\nu) = I_0 e^{-\alpha_\nu L} \quad (2.35)$$

Le produit $\alpha_\nu L$, sans unité, correspond à l'absorbance $A_\nu = -\ln \frac{I(\nu)}{I_0}$ avec I_0 l'intensité de la source, L la longueur d'interaction molécules-rayonnement ou trajet optique, et α_ν le coefficient d'absorption en cm^{-1} donné par :

$$\alpha_\nu = NS(\nu_{ij}, T)g(\nu, T, P) \quad (2.36)$$

où N est la densité volumique de molécules absorbantes en (molecule cm^{-3}), $S(\nu_{ij}, T)$ l'intensité en $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ de la transition $i \rightarrow j$ à la température T et $g(\nu, T, P)$ le profil normalisé de la raie associée, en cm^{-1} , à la fois dépendant de la température et de la pression du gaz absorbant.

Ainsi, l'absorbance intégrée d'une transition d'intensité de raie connue, pour un trajet optique fixe et dans le cas d'un profil de raie normalisé, donne accès notamment à la concentration de l'espèce absorbante, on parle alors de quantification absolue.

Intensité de raie

Le coefficient d'absorption α_ν mesuré est directement proportionnel à la densité de molécules absorbantes et à l'intensité de la raie rotationnelle ou rovibrationnelle mesurée. Une spectroscopie quantitative requiert donc, en plus d'une modélisation correcte du profil de raie, une détermination précise de l'intensité $S(\nu_{ij}, T)$. Ces dernières se calculent à partir de la relation⁴⁵ :

$$S(\nu_{ij}, T) = \frac{8\pi^3}{3hc} I_a \nu_{ij} \frac{e^{-\frac{E''}{k_B T}} (1 - e^{-\frac{\nu_{ij}}{k_B T}})}{Q(T)} \sum_{i=a,b,c} |M_{ij}|_i^2 \quad (2.37)$$

L'intensité de raie est proportionnelle à l'abondance isotopique I_a , à la fréquence de transition ν_{ij} et à la force de raie sommante pour chaque composante dipolaire le carré du moment de transition M_{ij}^2 . La dépendance en température de l'intensité de la raie se retrouve dans le facteur de population de Boltzmann et dans la fonction de partition $Q(T)$ définie en première approximation par⁴⁶ :

$$Q(T) \simeq Q_{rot} \times Q_{vib} = \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^3} \times \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{\nu_i}{k_B T}}\right)} \quad (2.38)$$

où la fonction de partition rotationnelle se calcule avec les constantes de rotation et la fonction de partition vibrationnelle avec les $3N - 6$ fréquences vibrationnelles ν_i . La plupart des études spectroscopiques ont pour finalité de produire une liste de raies rotationnelles ou rovibrationnelles dans laquelle, pour chaque transition, définie par un jeu de nombres quantiques adapté et spécifié, on associe une fréquence et une intensité de transition respectivement requises pour une analyse spectroscopique qualitative et quantitative.

Section efficace

Faute d'une résolution expérimentale suffisante et/ou dans le cas de spectres particulièrement congestionnés en raison d'une forte densité de raies rovibrationnelles, il n'est pas possible de mesurer des profils de raies individuels. Dans ce cas il convient de déterminer les sections efficaces rovibrationnelles $\sigma(\nu)$ en $cm^2/molecule$:

$$\sigma(\nu) = -\frac{1}{NL} \ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0}\right) \quad (2.39)$$

La section efficace intégrée $S(T)$ caractérise l'intensité d'une bande rovibrationnelle en $cm/molecule$ dans un intervalle de fréquences donné :

$$S(T) = \int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} \sigma(\nu) d\nu \quad (2.40)$$

Les expériences de spectroscopie vibrationnelle basse et moyenne résolution requiert la connaissance précise des sections efficaces pour réaliser une quantification absolue du composé ciblé.

2.2.3 Profil de raie

L'étude des profils de raie est un domaine à part entière en spectroscopie et de nombreux modèles ont été mis au point afin de reproduire au mieux les spectres expérimentaux et ainsi pouvoir en déduire les propriétés physico-chimiques du milieu étudié.

Le profil de raie caractérise la variation relative en fréquence du coefficient d'absorption α_ν , défini par l'équation 2.36. En effet, une transition spectrale n'est pas rigoureusement monochromatique mais possède une certaine largeur en fréquence, c'est à dire une répartition en intensité autour de la fréquence centrale ν_0 , là où se trouve le maximum de la raie, décrite par le profil de raie normalisé $g(\nu, T, P)$. Cette variation en fonction de la fréquence découle de mécanismes d'élargissements dans le milieu. La compréhension de ces mécanismes permet de prédire avec précision le profil de raie, et la mesure de ce dernier permet de déterminer les propriétés du milieu, tels que la température, la pression, la concentration en molécules absorbantes ou leurs vitesses.

On peut distinguer deux catégories de mécanismes ayant pour effet l'élargissement de raie : ceux liés aux propriétés des atomes et molécules du milieu, de ceux liés à l'instrument de mesure ou appareil dispersif⁴⁷. Dans notre cas où des sources électroniques sont utilisées pour émettre le rayonnement THz, la largeur instrumentale est négligeable. De ce fait, nous ne considérerons que les élargissements liés aux propriétés des atomes et molécules. Différents phénomènes physiques, qui perturbent les niveaux d'énergie de la transition ou l'interaction entre le rayonnement et les molécules, contribuent au profil et à la largeur des raies spectrales⁴⁸. Si cet effet est le même pour toutes les molécules de l'espèce, on parle d'élargissement homogène, l'élargissement est dit inhomogène dans le cas contraire.

Le premier phénomène, inhérent, est l'élargissement naturel, dû à la durée de vie des niveaux d'énergie des molécules et fixe la largeur minimale d'une raie. Cet élargissement est considéré comme négligeable au regard des suivants. Le second est lié à l'agitation thermique des molécules dans le gaz et est donc dépendant de la température. Contrairement à l'IR et à l'UV, cet élargissement est faible dans le THz. Enfin, les collisions entre molécules, variables selon la pression du gaz, contribuent majoritairement à l'élargissement des raies spectrales THz. Une spectroscopie THz sélective est donc nécessairement une spectroscopie à basse pression.

Élargissement naturel

L'élargissement naturel résulte du mécanisme d'émission spontanée limitant la durée de vie des niveaux d'énergie. Le principe d'incertitude d'*Heisenberg* $\Delta E \cdot \Delta \tau \simeq \hbar$ se manifeste spectralement par un élargissement homogène au profil *Lorentzien*. La demi-largeur

naturelle $\Delta\nu_n$ est proportionnelle au coefficient d'*Einstein* A_{ij} décrivant la probabilité d'émission spontanée d'une transition $i \leftarrow j^{40}$:

$$\Delta\nu_n = \frac{\Delta E}{h} \simeq \frac{1}{2\pi\Delta\tau} \quad \text{avec} \quad \Delta\tau = \frac{1}{A_{ij}} = \frac{3hc^3}{16\pi^3\nu_{ij}^3|\mu_{ij}|^2}, \quad (2.41)$$

Prenons le cyanure d'hydrogène (*HCN*) comme exemple : avec un moment dipolaire permanent de 2,98 D, la demi-largeur naturelle $\Delta\nu_n = 16,3$ mHz à 1 THz.

Dans le domaine THz, l'élargissement naturel, très faible, est négligeable.

Élargissement Doppler

L'effet Doppler entraîne une variation de la fréquence d'émission/absorption avec la vitesse v de la molécule dans le gaz : $\nu = \nu_{ij}(1 + \frac{v}{c})$. En prenant en compte la loi de distribution des vitesses de *Maxwell-Boltzmann*, valable pour un gaz à l'équilibre thermodynamique, cette dépendance en vitesse conduit à un élargissement *Doppler* au profil gaussien normalisé $g_D(\nu, T)$ (figure 2.11 page 72) :

$$g_D(\nu, T) = \frac{1}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_{ij}}{\Delta\nu_D} \right)^2} \quad (2.42)$$

avec $\Delta\nu_D = \sqrt{\frac{2\ln 2 k_B T}{mc^2}} \nu_{ij} = 3,58 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_{ij}$

L'élargissement Doppler, proportionnel à la racine carrée du rapport de la température T sur la masse molaire M , et à la fréquence de transition ν_{ij} , est donc plus faible dans le domaine THz que dans les domaines IR, visible et UV, ce qui constitue un avantage certain de la spectroscopie THz en terme de sélectivité par rapport aux autres techniques de spectroscopie optique.

Dans le cas de *HCN* à température ambiante $T = 300$ K, pour une transition à 1 THz, on obtient une demi-largeur Doppler $\Delta\nu_D \simeq 1,2$ MHz.

Élargissement collisionnel

A des pressions plus élevées, les collisions entre molécules modifient l'énergie interne des molécules actives et réduisent leurs durées de vie dans leurs états d'énergie, ce qui entraîne un élargissement dit collisionnel, qui peut s'accompagner d'un déplacement de la fréquence centrale de la raie. Dans le domaine THz, les déplacements collisionnels sont négligeables au regard des phénomènes d'élargissement. Nous ne les considérerons donc pas dans cette section. De manière générale, la probabilité de collision entre deux molécules suit une loi de *Poisson* et l'élargissement résultant peut être approximé via le temps moyen entre deux collisions τ_{coll} , le profil normalisé prend alors une forme de

Lorentz (figure 2.11 page 72) :

$$g_{coll}(\nu, T, P) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_{coll}}{(\nu - \nu_{ij})^2 + \Delta\nu_{coll}^2} \quad \text{avec} \quad \Delta\nu_{coll} = \frac{1}{(2\pi\tau_{coll})} \quad (2.43)$$

La demi-largeur collisionnelle $\Delta\nu_{coll}$ varie linéairement avec la pression du gaz absorbant P_a (collision $a-a$) et avec la pression d'un gaz étranger P_e (collision $a-e$) selon la relation :

$$\Delta\nu_{coll}(P, T) = \gamma_{coll}^{a-a}(T)P_a + \sum_e \gamma_{coll}^{a-e}(T)P_e \quad (2.44)$$

Les paramètres $\gamma_{coll}^{a-a}(T)$ et $\gamma_{coll}^{a-e}(T)$ en MHz/mbar sont les paramètres d'élargissement collisionnels. Leur dépendance en température est définie par une loi en puissance selon le coefficient n :

$$\gamma_{coll}(T) = \gamma_{coll}(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (2.45)$$

Dans le domaine THz, l'élargissement collisionnel devient rapidement l'élargissement dominant : 1 mbar de *HCN* en gaz pur conduit à température ambiante à une fréquence de 1 THz à une demi-largeur collisionnelle $\Delta\nu_{coll} = 30$ MHz.

Se placer à la limite Doppler pour optimiser la sélectivité de la spectroscopie THz requiert des mesures à très basse pression, n'excédant pas quelques centaines de μbar .

Causes multiples d'élargissement - Profil de Voigt

Les régimes d'élargissement Doppler et collisionnels constituent des limites asymptotiques à basses et hautes pressions respectivement. Lorsque plusieurs causes d'élargissement sont à prendre en compte, si l'on suppose les processus indépendants, le profil résultant est la convolution des profils relatifs à chaque processus d'élargissement. Le profil normalisé de Voigt $g_V(\nu, T, P)$ permet de prendre en compte à la fois l'effet Doppler et les collisions moléculaires, et s'écrit comme le produit de convolution des profils définis par les équations 2.42 page précédente et 2.43 :

$$g_V(\nu, T, P) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_D(\nu' - \nu_{ij}, T) g_{coll}(\nu - \nu', P, T) d\nu' \quad (2.46)$$

Le profil de Voigt s'obtient en sommant les profils collisionnels sur chaque classe de vitesse du profil Doppler (figure 2.11 page 72).

On définit les paramètres suivants³⁷ :

$$\begin{aligned}
 & \text{- paramètre de Voigt} & a &= \frac{\sqrt{\ln 2} \Delta v_{coll}}{\Delta v_D} \\
 & \text{- position relative au centre de la raie} & w &= \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_{ij})}{\Delta v_D} \\
 & \text{- amplitude au centre de la raie} & g_D(\nu_0) &= \frac{2}{\Delta v_D} \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi} \\
 & \text{- variable d'intégration} & y &= \frac{2\nu' \sqrt{\ln 2}}{\Delta v_D}
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

L'équation 2.46 page précédente devient alors :

$$g_V(\nu, T, P) = g_D(\nu_0) \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (w - y)^2} = g_D(\nu_0) V(a, w) \tag{2.48}$$

avec $V(a, w)$ la fonction de Voigt. Le paramètre a indique la contribution relative de l'élargissement Doppler et collisionnel, le paramètre w est la distance par rapport au centre de raie, et $g_D(\nu_0)$ représente l'amplitude de l'équation 2.42 page 69 au centre de la raie ν_0 .

Cette équation ne possède pas de solution analytique et sa résolution numérique nécessite des approximations, d'où le grand nombre de publications portant sur des méthodes de résolution⁴⁹. Nous reviendrons plus en détail sur ce point au chapitre 4.

Ecarts au profil de Voigt

Avec les progrès des techniques expérimentales offrant des rapports signaux/bruit toujours meilleurs, le profil de Voigt ne suffit pas toujours pour reproduire avec grande précision les raies expérimentales. Des profils de raies plus élaborés ont été développés par les spécialistes pour prendre en compte des effets plus fins comme les changements de vitesse induits par collisions, la dépendance en vitesse des collisions et de la relaxation collisionnelle par exemple, qui permettent de mieux reproduire les profils de raie⁵⁰⁻⁵⁴. Le groupe de travail IUPAC (IUPAC Task Group) a publié en 2014 un rapport intitulé « Profils de raie isolé recommandés pour la représentation des transitions spectroscopiques haute-résolution »⁵⁵, et recense tous les profils de raie validés par la communauté et la bibliographie associée.

Notre étude portant sur la détection de composés à l'état de traces impliquant des mesures avec des rapports signaux/bruit limités qui ne permettent pas d'envisager l'observation d'écarts au profil de Voigt. De plus, les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous plaçons, de basse pression notamment, que nous détaillerons par la suite,

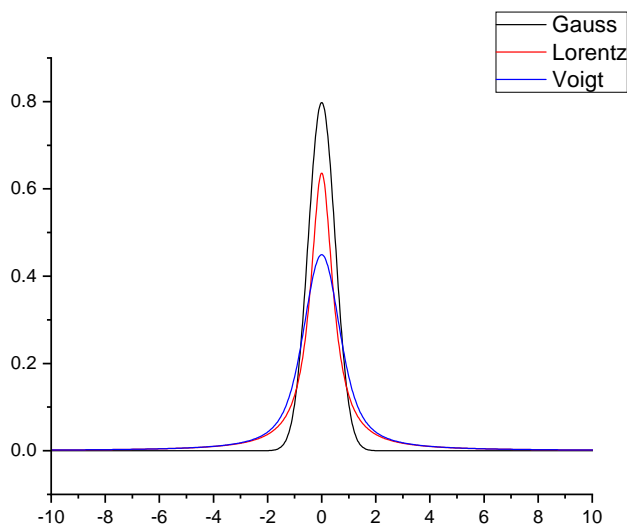


FIGURE 2.11 – Profil de raie Gaussien (Doppler) en noir, Lorentzien (collisionnel) en rouge, et Voigt en bleu, avec $\Delta\nu_D = 1$, $\Delta\nu_{coll} = 1$, et l'aire totale $A = 1$. Unités arbitraires

permettent de nous contenter de modéliser les profils de raie par le profil de Voigt avec un accord largement suffisant.

2.2.4 Bases de données

Les bases de données permettent la mise en commun des données spectroscopiques pour la communauté scientifique. Elles contiennent les paramètres moléculaires issus de l'analyse de spectres ainsi que les fréquences, intensités et nombres quantiques associés aux transitions. Ces bases sont des outils indispensables pour la détection ou la surveillance de ces molécules sur le terrain, dans l'atmosphère ou dans le Milieu Interstellaire (MIS) par exemple. Il existe de nombreuses bases de données, complémentaires, axées sur les différents types de spectroscopie spécifiques aux domaines d'applications ciblés cités ci-dessus, dont les plus connues sont High-resolution TRANsmission molecular absorption database (HITRAN)^{56,57}, Jet Propulsion Laboratory (JPL)^{58,59}, Gestion et Etudes des Informations Spectroscopiques Atmosphériques (GEISA)^{60,61}, et Cologne Database Molecular Spectroscopy (CDMS)^{62,63}.

HITRAN est une base de données de paramètres spectroscopiques expérimentaux et calculés qui caractérisent les transitions rovibrationnelles des principaux composés atmosphériques. Depuis près de 50 ans, HITRAN a permis une multitude d'applications centrées autour de la physico-chimie de l'atmosphère. La base de données a été créée en considérant les quatre paramètres de bases fondamentaux impliqués dans la loi de

Beer-Lambert-Bouguer (cf eq.2.35 page 66) nécessaires au calcul de la transmission, de l'absorption ou de la radiance atmosphérique, à savoir la fréquence et l'intensité de la transition, l'énergie du niveau bas (nécessaire pour calculer les intensités aux différentes températures (cf eq. 2.37 page 66 et 2.38 page 67) et la demi-largeur collisionnelle (nécessaire pour calculer les profils aux différentes pressions (cf eq.2.44 page 70)). Dans sa version 2020, HITRAN rassemble ces données pour 55 composés, 120 isotopologues et plusieurs millions de transitions. A l'exception des composés apolaires, l'ensemble des molécules présente à la fois des transitions THz et IR. Ce qui distingue les catalogues HITRAN des autres catalogues et du JPL notamment, ce sont les renseignements fournis sur les paramètres permettant de simuler en température et en pression les profils de raies des composés dilués dans l'air ambiant. L'institut d'optique atmosphérique de l'université de Tomsk en Russie a développé un outil graphique, accessible en ligne permettant, en plus d'un accès rapide aux données HITRAN, différentes simulations (absorption, transmittance, sections efficaces...) dans différentes conditions expérimentales (température, pression, longueurs d'absorption...) incluant la possibilité de réaliser des mélanges de composés HitranOnTheWeb⁶⁴.

La base de données du JPL est une base de données spectroscopiques répertoriant les molécules découvertes dans le MIS et dans les atmosphères planétaires. La base de données est axée sur la spectroscopie de rotation pure. Il s'agit de la base de données la plus riche en terme de nombre de molécules ciblées pour la spectroscopie THz. Pour chaque molécule, les fréquences précises de leurs raies de rotation peuvent être ajustées à des modèles de mécanique quantique qui peuvent être utilisés à la fois pour déterminer la structure de la molécule et pour prédire les fréquences et les intensités d'autres raies. La base de données rassemble, à ce jour, plus de 400 catalogues incluant molécules, radicaux, ions, isotopologues, molécules dans des états vibrationnels excités. La figure 2.12 page suivante montre une partie de la base de données et un extrait du fichier *.cat* associé aux transitions entre 0.5 et 1 THz de l'état fondamental de la vapeur d'eau H_2O . Dans ce catalogue, nous trouvons de gauche à droite : la fréquence de transition en MHz ; l'erreur estimée ; le log de l'intensité en $nm^2.MHz$; le nombre de degré de liberté rotationnels ; l'énergie en cm^{-1} du niveau bas ; la dégénérescence de l'état du haut ; un tag identifiant la molécule avec la marque "-" si la transition a été observée et les nombres quantiques : $J', K'_a, K'_c, v', J'', K''_a, K''_c, v''$.

Un fichier *.pdf* accompagne chaque catalogue avec des informations telles que le nombre de transitions, les composantes dipolaires et les fonctions de partition utiles pour les calculs d'intensités, les constantes rotationnelles utiles pour les calculs de fréquences ou encore les contributeurs au catalogue avec les références associées. Avec par exemple le programme *ASCP* disponible dans le AABS package⁶⁵, une visualisation directe des

| Catalog Directory | | | | |
|--------------------|---------|-------|-------------|-------------------|
| ID Name | # lines | Ver. | Catalog | Documentation |
| 1001 H-atom | 1 | 1 | c001001.cat | pdf or Tex format |
| 2001 D-atom | 1 | 1 | c002001.cat | pdf or Tex format |
| 3001 HD | 1 | 2 | c003001.cat | pdf or Tex format |
| 4001 H2D+ | 32 | 2* | c004001.cat | pdf or Tex format |
| 7001 Li-6-H | 51 | 2* | c007001.cat | pdf or Tex format |
| 8001 LiH | 53 | 2* | c008001.cat | pdf or Tex format |
| 8002 Li-6-D | 80 | 1 | c008002.cat | pdf or Tex format |
| 9001 LiD | 90 | 1 | c009001.cat | pdf or Tex format |
| 12001 C-atom | 2 | 2 | c012001.cat | pdf or Tex format |
| 13001 C-13-atom | 7 | 2 | c013001.cat | pdf or Tex format |
| 13002 CH | 508 | 2* | c013002.cat | pdf or Tex format |
| 13003 CH+ | 9 | 2 | c013003.cat | pdf or Tex format |
| 14001 N-atom | 2 | 1 | c014001.cat | pdf or Tex format |
| 14002 N-atom-D-st | 6 | 3 | c014002.cat | pdf or Tex format |
| 14003 13CH | 648 | 1* | c014003.cat | pdf or Tex format |
| 14004 CD | 188 | 1* | c014004.cat | pdf or Tex format |
| 15001 NH | 1416 | 1* | c015001.cat | pdf or Tex format |
| 16001 O-atom | 2 | 2 | c016001.cat | pdf or Tex format |
| 17001 OH | 3153 | 5* | c017001.cat | pdf or Tex format |
| 17002 NH3 | 1716 | 5* | c017002.cat | pdf or Tex format |
| 17003 CH3D | 143 | 3* | c017003.cat | pdf or Tex format |
| 17004 NH3-v2 | 4198 | 5* | c017004.cat | pdf or Tex format |
| 18001 OD | 9351 | 2 | c018001.cat | pdf or Tex format |
| 18002 N-15-H2 | 228 | 2 | c018002.cat | pdf or Tex format |
| 18003 H2O | 1376 | 6* | c018003.cat | pdf or Tex format |
| 18004 NH2D | 5026 | 1 | c018004.cat | pdf or Tex format |
| 18005 H2O v2,2v2,v | 8608 | 4* | c018005.cat | pdf or Tex format |
| 18006 13CH3D | 143 | 1* | c018006.cat | pdf or Tex format |
| 18007 17OH | 46769 | 1* | c018007.cat | pdf or Tex format |
| 19001 HO-18 | 3159 | 3 | c019001.cat | pdf or Tex format |
| 19002 HDO | 1401 | 3 | c019002.cat | pdf or Tex format |
| 19003 H2O-17 | 404 | 1 | c019003.cat | pdf or Tex format |
| 19004 H3O+ | 304 | 3* | c019004.cat | pdf or Tex format |
| 19005 H3O+ v1,v3,v | 1973 | 2* | c019005.cat | pdf or Tex format |
| 19006 17OD | 113226 | 1* | c019006.cat | pdf or Tex format |
| 20001 D2O | 1137 | 2 | c020001.cat | pdf or Tex format |
| | | | | |

| | | | | | | | | | | | | |
|--------------|---------|----------|---|--------------|------------|------------|-----|-----|---|---|--------|-----|
| 448001.0775 | 0.0005 | -2.5935 | 3 | 285.4186 | 27 | -180031404 | 4 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 458682.8454 | 1.1313 | -13.1673 | 3 | 5276.8018 | 41 | 180031404 | 20 | 416 | 0 | 0 | 19 | 713 |
| 470888.9030 | 0.0020 | -4.0778 | 3 | 742.0730 | 13 | -180031404 | 6 | 4 | 2 | 0 | 5 | 5 |
| 474689.1080 | 0.0010 | -3.4856 | 3 | 488.1342 | 11 | -180031404 | 5 | 3 | 3 | 0 | 4 | 4 |
| 488491.1280 | 0.0030 | -4.1739 | 3 | 586.4792 | 13 | -180031404 | 6 | 2 | 4 | 0 | 7 | 1 |
| 583568.5200 | 0.0200 | -4.9916 | 3 | 1394.8142 | 51 | -180031404 | 8 | 6 | 2 | 0 | 7 | 7 |
| 584482.6900 | 0.0500 | -5.4671 | 3 | 1394.8142 | 17 | -180031404 | 8 | 6 | 2 | 0 | 7 | 1 |
| 525890.1638 | 0.8432 | -12.2048 | 3 | 5835.1266117 | 118031404 | 19 | 514 | 0 | 0 | 0 | 18 | 811 |
| 530342.8600 | 0.2000 | -7.1006 | 3 | 2533.7932 | 87 | -180031404 | 14 | 312 | 0 | 0 | 13 | 4 |
| 534240.4544 | 0.3469 | -11.2954 | 3 | 4409.3446 | 37 | 180031404 | 18 | 414 | 0 | 0 | 17 | 711 |
| 556935.9877 | 0.0003 | -0.8189 | 3 | 23.7944 | 9 | -180031404 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 557985.4794 | 0.6432 | -11.6213 | 3 | 4833.2084117 | 118031404 | 19 | 415 | 0 | 0 | 0 | 18 | 712 |
| 558017.0036 | 12.4193 | -18.1025 | 3 | 7729.4622 | 49 | 180031404 | 24 | 618 | 0 | 0 | 25 | 521 |
| 571913.6860 | 0.1000 | -6.9705 | 3 | 2414.7235 | 75 | -180031404 | 12 | 6 | 7 | 0 | 13 | 310 |
| 593113.4339 | 0.2120 | -8.6820 | 3 | 3244.6008 | 87 | 180031404 | 14 | 7 | 8 | 0 | 15 | 411 |
| 593113.7249 | 7.4502 | -18.5975 | 3 | 7924.4438 | 49 | 180031404 | 24 | 717 | 0 | 0 | 231014 | 0 |
| 593227.8163 | 0.4197 | -10.8822 | 3 | 4201.2514 | 35 | 180031404 | 17 | 612 | 0 | 0 | 18 | 315 |
| 596308.5878 | 4.5348 | -15.8345 | 3 | 6687.8251 | 47 | 180031404 | 23 | 519 | 0 | 0 | 22 | 616 |
| 614309.5658 | 2.1666 | -14.1672 | 3 | 5680.7868 | 39 | 180031404 | 19 | 911 | 0 | 0 | 20 | 614 |
| 628293.9651 | 1.1653 | -12.0011 | 3 | 5831.977117 | 118031404 | 19 | 514 | 0 | 0 | 0 | 28 | 417 |
| 620700.9549 | 0.0006 | -2.7692 | 3 | 488.1077 | 33 | -180031404 | 5 | 2 | 0 | 0 | 4 | 4 |
| 624732.7750 | 5.8384 | -16.9250 | 3 | 7210.3271 | 47 | 180031404 | 23 | 717 | 0 | 0 | 24 | 200 |
| 645766.1230 | 0.0300 | -6.1081 | 3 | 1789.0429 | 19 | -180031404 | 9 | 7 | 3 | 0 | 8 | 8 |
| 645905.7060 | 0.0500 | -5.6308 | 3 | 1789.0429 | 57 | -180031404 | 9 | 7 | 2 | 0 | 8 | 8 |
| 723142.3610 | 9.0873 | -19.4330 | 3 | 8554.6415 | 53 | 180031404 | 26 | 521 | 0 | 0 | 25 | 818 |
| 752933.1430 | 0.1000 | -0.9985 | 3 | 70.0908 | 5 | -180031404 | 2 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 |
| 766793.5950 | 0.1000 | -6.2559 | 3 | 1969.2874 | 23 | -180031404 | 11 | 5 | 4 | 0 | 12 | 210 |
| 826549.8880 | 0.2000 | -9.9788 | 3 | 4174.2875111 | -180031404 | 18 | 415 | 0 | 0 | 0 | 17 | 512 |
| 841050.7130 | 0.0500 | -5.2187 | 3 | 1690.6644 | 63 | -180031404 | 10 | 5 | 6 | 0 | 11 | 2 |
| 854049.8140 | 0.0750 | -6.2515 | 3 | 2246.8849 | 75 | -180031404 | 12 | 8 | 0 | 0 | 13 | 211 |
| 863839.1690 | 0.0500 | -6.3168 | 3 | 2225.4692 | 63 | -180031404 | 10 | 8 | 3 | 0 | 9 | 9 |
| 863859.9580 | 0.0500 | -6.7939 | 3 | 2225.4692 | 21 | -180031404 | 10 | 8 | 2 | 0 | 9 | 9 |
| 986205.8970 | 0.0500 | -4.0467 | 3 | 1050.1577 | 19 | -180031404 | 9 | 2 | 0 | 0 | 8 | 3 |
| 912089.2355 | 0.7759 | -10.8948 | 3 | 4608.2251111 | 118031404 | 18 | 613 | 0 | 0 | 0 | 19 | 316 |
| 916171.5800 | 0.1000 | -2.3755 | 3 | 285.2193 | 9 | -180031404 | 4 | 2 | 2 | 0 | 3 | 3 |
| 949163.9126 | 12.3707 | -17.1917 | 3 | 7729.3348147 | 118031404 | 24 | 718 | 0 | 0 | 0 | 25 | 421 |
| 960654.7164 | 0.6441 | -10.2919 | 3 | 4174.2875 | 99 | 180031404 | 16 | 8 | 9 | 0 | 17 | 512 |
| 963272.6065 | 1.3026 | -12.9797 | 3 | 5481.1022 | 41 | 180031404 | 20 | 515 | 0 | 0 | 19 | 812 |
| 968030.6201 | 7.4814 | -17.5568 | 3 | 7999.0128153 | 118031404 | 25 | 520 | 0 | 0 | 0 | 24 | 817 |
| 978315.0450 | 0.0300 | -2.3213 | 3 | 383.8425 | 11 | -180031404 | 5 | 2 | 4 | 0 | 4 | 1 |
| 987926.7590 | 0.0300 | -1.1374 | 3 | 37.1371 | 5 | -180031404 | 2 | 0 | 2 | 0 | 1 | 1 |
| 1000947.6330 | 0.2000 | -8.0989 | 3 | 3211.2127 | 93 | -180031404 | 15 | 411 | 0 | 0 | 16 | 314 |
| 1005175.9769 | 3.6406 | -15.4132 | 3 | 6654.2960 | 45 | 180031404 | 22 | 616 | 0 | 0 | 21 | 913 |

FIGURE 2.12 – Gauche : extrait de la base de données du JPL. Droite : catalogue de la vapeur d’eau dans son état fondamental⁵⁹.

données du catalogue est possible sous la forme d’un spectre d’absorption avec un profil de raie défini par l’utilisateur. Enfin la base de données du catalogue qui absorbe dans une gamme de fréquences et d’intensités donnée.

Ces bases de données constituent un outil fondamental et indispensable pour l’astro-physique, la physico-chimie atmosphérique et la métrologie de polluants entre autres. L’étroite collaboration entre spectroscopie de laboratoire et observations astronomiques a permis la détection de presque 280 molécules dans le milieu interstellaire par exemple⁶⁶.

2.3 Spectres théoriques simulés des polluants réglementés à l’émission du CVE

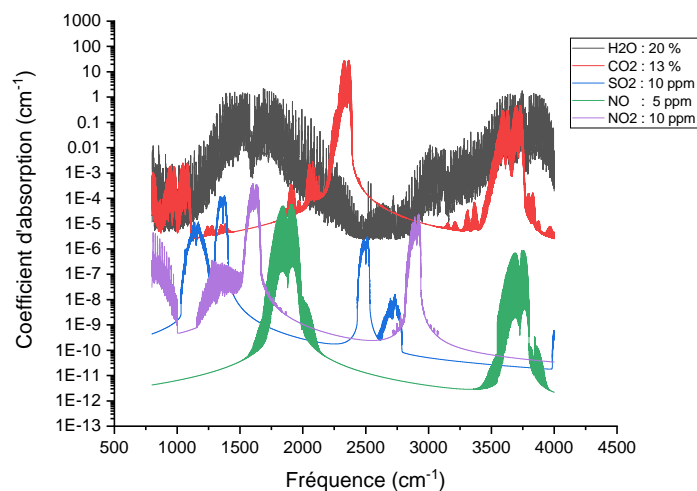
En utilisant la base de données HITRAN, les spectres théoriques IR de l’AMS utilisé au CVE et décrit 1.4.2 page 38, et THz du spectromètre développé dans le cadre de ces travaux de thèse décrit 3.1 page 108, ont pu être simulés avec les compositions réelles des fumées émises, en eau et dioxyde de carbone, ainsi qu’en polluants à des valeurs de l’ordre des VLE.

La figure 2.13 page 76 représente le coefficient d’absorption, défini par l’équation 2.36 page 66 et présenté en échelle logarithmique, en fonction du nombre d’onde pour chaque composé émis dans la gamme de fréquence accessible par chaque instrument.

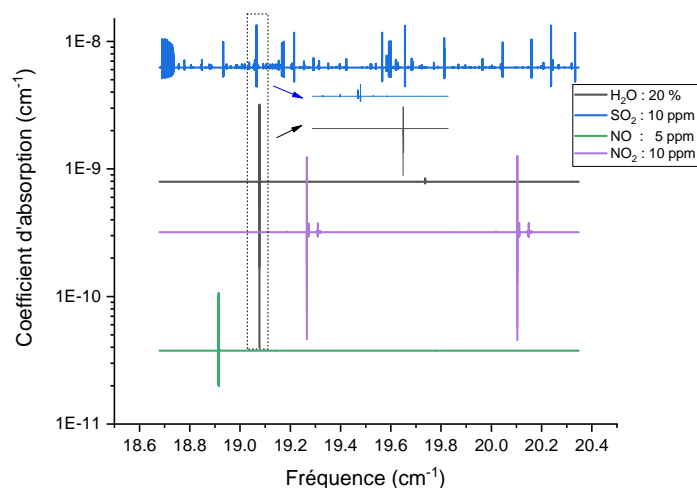
La simulation de l'AMS FTIR 2.13a page suivante montre de fortes disparités en termes de coefficients d'absorption, de l'ordre de plusieurs dizaines de cm^{-1} pour CO_2 à $10^{-4} cm^{-1}$ et moins pour SO_2 et NO respectivement. De plus, le recouvrement spectral quasi total pour tous les composés hormis CO_2 par les bandes d'absorption vibrationnelles de l'eau nécessite la déconvolution des spectres afin d'avoir accès aux spectres individuels et donc à pouvoir quantifier. Le traitement des données spectrales pour obtenir un suivi quantitatif de l'ensemble des composés réglementés est une véritable prouesse réalisée par les plateformes hardware et software de l'AMS de la société ENVEA.

La simulation 2.13b page suivante représente le coefficient d'absorption THz modulé en fréquence et détecté en 2^{nde} harmonique (cf section 2.4.3 page 94). Le dioxyde de carbone ne possédant pas de moment dipolaire permanent, cette molécule ne présente donc pas de transition de rotation pure, et ne figure pas sur la simulation. Les coefficients d'absorption de l'ordre de $10^{-8} cm^{-1}$ pour SO_2 , à moins de $10^{-10} cm^{-1}$ pour NO sont beaucoup plus faibles que dans le domaine IR. Leur finesse spectrale en revanche permet de les distinguer sans aucune ambiguïté, permettant donc une quantification relative directe des composés sans traitement particulier sur les spectres.

Cette comparaison montre que la spectroscopie rovibrationnelle IR est de base plus performante en terme de sensibilité alors que la spectroscopie de rotation pure THz présente une bien meilleure sélectivité.



(a) Simulation avec le spectromètre FTIR, à $T = 180\text{ °C}$ et P_{atm} avec $L = 5\text{ m}$.



(b) Simulation avec le spectromètre THz en modulation de fréquence et détection en 2nde harmonique, à T_{amb} et $P = 200\text{ }\mu\text{bar}$ avec $L = 1,4\text{ m}$.

FIGURE 2.13 – Simulations du coefficient d'absorption des gaz typiquement émis (20 % d' H_2O (noir) et 13 % de CO_2 (rouge)) et réglementés aux VLE (10 ppm de SO_2 (bleu), 5 ppm de NO (vert) et 10 ppm de NO_2 (violet)) au CVE réalisées avec les conditions expérimentales propres à chaque instrument^{56,57}.

2.4 Outils expérimentaux et méthodologie

2.4.1 Sources de rayonnement THz

Jusqu'aux années 1990, les études dans le domaine THz sont restées confinées dans des laboratoires spécialisés dans les domaines millimétriques et IR très lointain, du fait de l'absence de sources et détecteurs simples d'utilisation. Une révolution technologique a eu lieu à cette époque avec l'apparition de lasers commerciaux délivrant des impulsions optiques de durée femtoseconde, qui ont facilité la génération et la détection des signaux THz par ce qu'on a coutume d'appeler la spectroscopie THz résolue en temps (THz - Time Domain Spectroscopy), une technique qui présente l'avantage d'être multiplex et large-bande mais le désavantage d'être limitée en terme de résolution. Cette technologie s'est rapidement développée mais plutôt pour des applications de spectroscopie et d'imagerie en phase condensée ne nécessitant qu'une faible résolution spectrale. Depuis, des techniques complémentaires ont fait progresser les performances des systèmes THz notamment pour des applications en spectroscopie à haute-résolution. Compte tenu de sa position, le domaine THz profite des techniques des deux domaines IR et micro-ondes voisins, notamment pour les sources de rayonnement. Ainsi, le rayonnement THz peut être obtenu par extrapolation de source hyperfréquences, on parle alors de sources électroniques, ou par extension aux longueurs d'onde IR lointain de sources optiques. L'inconvénient majeur est la chute d'efficacité des sources, qu'elles soient optiques ou électroniques, en termes de puissance notamment, lorsque les fréquences/longueurs d'onde se rapprochent du domaine THz.

Pour émettre un rayonnement THz, domaine compris entre 100 GHz et 10 THz en termes de fréquence et correspondant à des photons d'énergie comprise entre 0,4 et 40 meV respectivement, l'écart entre les niveaux d'énergie d'un atome ou d'une molécule doit être de quelques meV. Or, l'agitation thermique (24 meV à température ambiante) peuple de manière identique les niveaux d'énergie nécessaires à l'émission THz, rendant l'inversion de population très difficile voire impossible. Ainsi, les sources optiques courantes dans le domaine visible et IR perdent leur efficacité dans le domaine THz. Du côté des micro-ondes, le rayonnement est émis par les électrons libres au sein d'un matériau conducteur. A cause du rendement plus faible des composants électronique, dû au temps de réponse intrinsèque du composant, et des résistances et capacités parasites limitant leur bande passante, ces systèmes perdent en efficacité aux fréquences THz.

De nombreux efforts ont été faits ces dernières décennies pour pallier à ces limitations et développer de nouveaux composants, dispositifs et appareillages. Nous allons ici citer, de manière non exhaustive, les principales sources de rayonnement THz photoniques, opto-électroniques et électroniques ainsi que leur fonctionnement disponibles à ce jour,

représentées sur la figure 2.14.

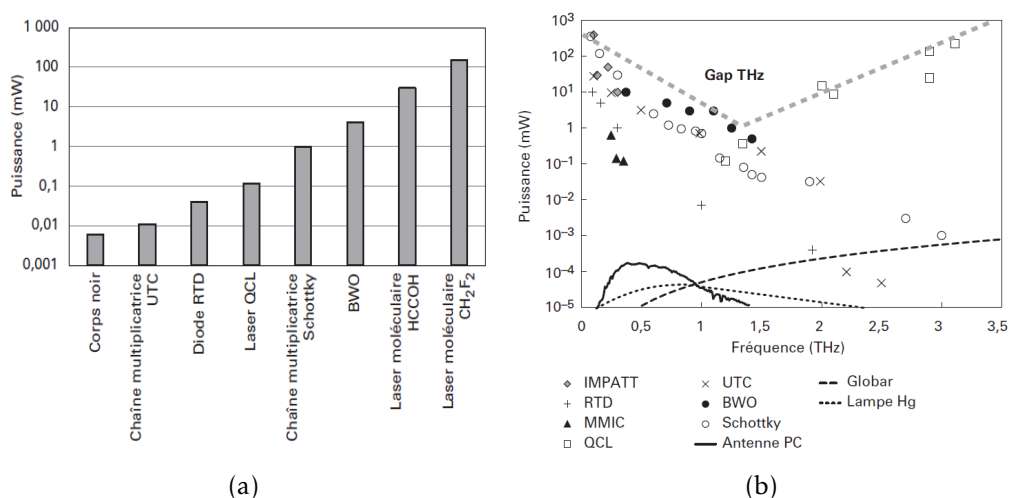


FIGURE 2.14 – Comparaison des différentes sources THz actuelles : Niveaux de puissances typiques de sources THz continues en a), et puissance en fonction de la fréquence délivrées par les principales sources⁶⁷.

Sources photoniques

Corps Noirs La loi de Planck stipule que le rayonnement thermique possède un spectre continu d'étendue infinie, des rayons X jusqu'aux ondes radio. Tout corps chaud rayonne donc dans le THz, mais les puissances rayonnées sont très faibles. Pour un corps noir émettant au maximum dans le visible, la luminance dans le THz est un milliard de fois plus faible que dans le visible, et la température d'un corps noir dont le maximum d'émission se situe dans le THz est de l'ordre de la dizaine de Kelvin. A titre d'exemple, tout cm^2 de corps chauffé à 3000 K, température maximum pour un filament en tungstène de lampe à incandescence, rayonne de l'ordre du pW à 0,1 THz et du μ W à 10 THz. Les sources THz à corps noirs sont donc peu puissantes et de plus génèrent des ondes incohérentes.

Parmi ces sources, on trouve principalement des globars, cavités métalliques chauffées par des résistances en céramique, et des lampes à filament (halogène) et à décharge (vapeur de mercure sous haute pression). Ces dernières notamment sont utilisés comme source IR lointain par les spectromètres à transformée de Fourier (FTIR) commercialisés par la société Bruker par exemple.

Grands instruments Les grands instruments utilisés pour la génération de rayonnement THz sont basés sur le fait qu'une charge électrique en accélération émet un rayonnement.

Dans un synchrotron, des charges circulent dans un anneau circulaire en subissant l'accélération centrifuge. Un accélérateur linéaire génère des charges à très grande vitesse qui sont injectés dans un anneau d'accélération pour atteindre une vitesse proche de celle de la lumière grâce à des champs magnétiques générés par des aimants circulaires. Elles sont ensuite injectées dans un anneau de stockage dans lequel des cavités Radio-Fréquence (RF) maintiennent leur énergie nominale. Les charges forment alors des paquets d'impulsion de l'ordre de la centaine de picosecondes à quelques nanosecondes. Le rayonnement, incohérent et polychromatique, possède une brillance exceptionnelle avec une largeur spectrale pouvant aller des rayons X durs au THz. On dénombre à travers le monde une quinzaine de synchrotrons fournissant des faisceaux THz, dont la ligne *AILES* du synchrotron français *SOLEIL* qui offre une source intense dans la gamme 0,2-45 THz et des résolutions spectrales de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} lorsque ce type de source est couplé à un spectromètre à Transformée de Fourier à haute-résolution. Cela constitue une excellente alternative aux sources type lampe à mercure ; néanmoins pour arriver à des spectres THz large-bande avec des rapports signaux/bruits élevés, il est nécessaire d'accumuler des scans durant plusieurs dizaines de minutes.⁶⁸

Les lasers à électrons libres (Free Electron Laser (FEL)) peuvent aussi émettre dans l'IR lointain. Ce sont des appareils où un faisceau d'électrons provenant d'un accélérateur de particules traverse un onduleur générant un champ magnétique périodique de fréquence THz. Au passage dans l'onduleur, le rayonnement émis par les électrons, comporte une composante spectrale à la fréquence THz. Si des conditions de synchronisme de phase sont remplies, il y a transfert résonnant entre les faisceaux conduisant à une amplification. Ce couplage électron-photon regroupe les électrons par paquet, le rayonnement est, comme décrit précédemment, impulsionnel. L'onduleur sert de milieu à gain. Une cavité optique est formée par deux miroirs de part et d'autre de l'onduleur, permettant de moduler la densité électronique et d'aboutir à un rayonnement cohérent caractéristique du laser. On trouve une quarantaine de FEL dans le monde, délivrant des faisceaux IR, ou THz. Le domaine d'accordabilité des FEL est généralement grand, plusieurs dizaines de THz, mais leur pureté spectrale est faible (de l'ordre du pourcent soit la dixième de THz). En revanche, les puissances délivrées sont très élevées, jusqu'à des centaines de watts en continu et des mégawatts crêtes en impulsionnel. Le FEL du Centre Laser et Infrarouge d'Orsay fournit des faisceaux entre 2 et 60 THz et des puissances crêtes allant jusqu'à 100 MW⁶⁹.

Lasers moléculaires. Les lasers moléculaires sont les premières sources de rayonnement cohérent basée sur l'inversion de population, développés pour la première fois par *Townes* en 1954 avec le célèbre *maser* (*microwave amplification by stimulated emission of radiation*).

Ils sont plus simples à mettre au point que les *lasers* car l'émission stimulée est plus probable que l'émission spontanée dans l'IR lointain⁶⁷. Ils mettent en jeu des transitions entre sous-niveaux d'énergie rotationnelle d'un état vibrationnel excité des molécules d'un gaz à basse pression, les principales molécules utilisées actuellement sont le méthanol CH_3OH , le difluorométhane CH_2F_2 , l'acide méthanoïque $HCOOH$ et l'ammoniaque NH_3 , en plus des molécules telles que CO_2 , N_2 et He , comme le montre la figure 2.15. L'état vibrationnel est pompé optiquement par un laser à CO_2 conventionnellement. Les puis-

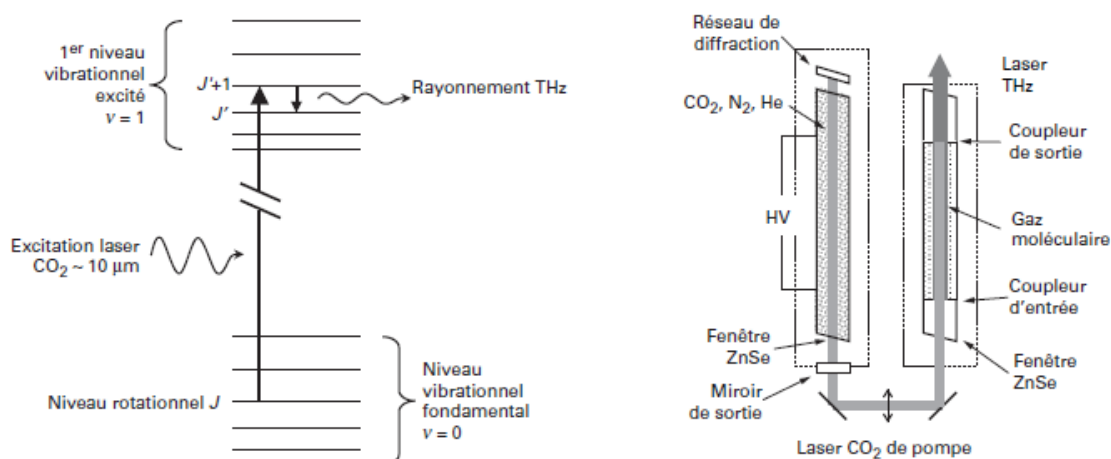


FIGURE 2.15 – Laser moléculaire pompé par un laser CO_2 : diagramme énergétique de l'excitation de niveaux moléculaires vibrationnels et l'émission THz par désexcitation de niveaux moléculaires rotationnels à gauche, et schéma de principe de laser moléculaire THz à droite. Crédit⁷⁰.

sances délivrées sont de quelques centaines de mW avec des largeurs spectrales inférieures à 10 kHz. L'ajustement délicat des cavités, nécessitant des électroniques de stabilisation, et l'encombrement de l'ensemble du système sont l'inconvénient majeur de la technique. L'utilisation de lasers de pompe moyen IR de type laser à cascade quantique (Quantum Cascade Laser (QCL)), accordable en continu sur une plus large gamme spectrale que le laser CO_2 , permettent de pomper d'autres molécules de moment dipolaires plus forts⁷¹.

Lasers QCL. L'effet laser est basé sur l'inversion de population entre niveaux énergétiques excités et fondamentaux, d'atomes ou de molécules. Dans une diode laser (jonction p-n), l'inversion est réalisée dans la zone de déplétion de la jonction. Les lasers à cascade quantique sont constitués d'un empilement de multiples couches semi-conductrices très fines. Les couches sont alternativement « épaisses » (une dizaine de nm) et « étroites » (\approx nm), les couches « épaisses » forment alors des puits quantiques pour les porteurs. L'épaisseur et le matériau sont choisis pour que la différence entre deux niveaux corresponde à la

fréquence d'un photon THz, et les niveaux de deux couches épaisses voisines sont décalés en énergie grâce à la tension appliquée. On fait en sorte que l'énergie fondamentale d'une couche soit égale à celle du premier niveau excité de la couche voisine. Ainsi, un électron non excité de la première couche passe dans le niveau excité de la seconde par effet tunnel dans la couche étroite. Il retombe ensuite dans l'état fondamental en émettant un photon THz, puis repasse par effet tunnel dans la couche épaisse suivante, d'où l'effet de cascade quantique. Un seul électron peut ainsi générer plusieurs dizaines de photons THz, comme illustré sur la figure 2.16. Ces lasers fonctionnent très bien à plusieurs THz mais leur

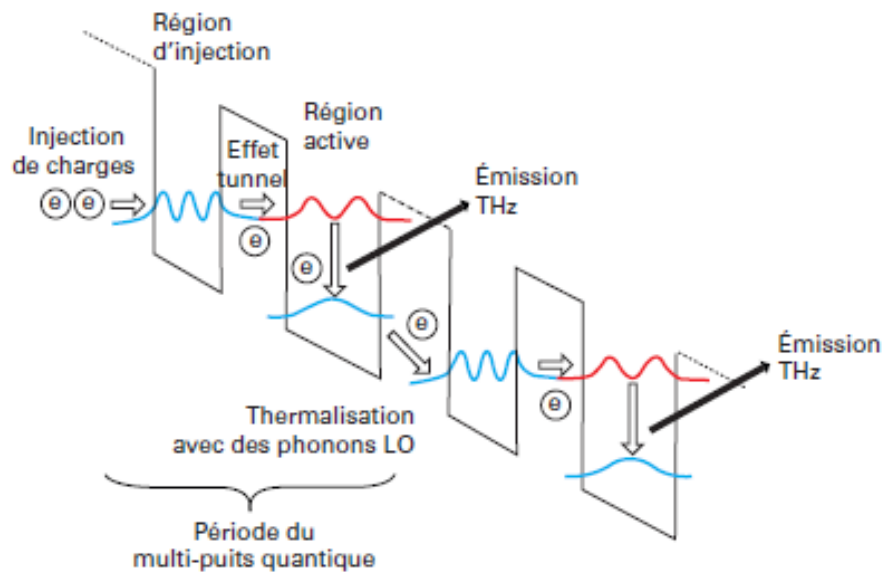


FIGURE 2.16 – Schéma simplifié de la structure de bande d'un laser QCL, les courbes montrent la densité d'état électronique, état excité en rouge et fondamental en bleu. Crédit⁷⁰.

puissance chute lorsque l'on s'approche du THz à cause de l'excitation de phonons qui réduisent l'inversion de population, imposant un fonctionnement à température cryogénique. On peut atteindre plusieurs centaines de mW à 155 K au dessus de 2 THz, et un laser fonctionnant à 250 K a été démontré⁷².

Sources optoélectroniques

Sources optiques impulsionnelles. La TF stipule qu'une impulsion de durée très brève possède un spectre très large : une impulsion de forme gaussienne d'une durée τ possède un spectre de largeur totale à mi-hauteur Δf tel que :

$$\Delta f = \frac{4 \ln 2}{\pi} \frac{1}{\tau} \sim \frac{1}{\tau} \quad (2.49)$$

Le spectre d'une impulsion picoseconde atteint donc le domaine THz via un composant non linéaire qui redresse l'impulsion avec un temps de réponse sub-picoseconde. On distingue trois classes de sources impulsionnelles :

- celles utilisant des semi conducteurs ultra rapides dans lesquels on photo-génère un plasma électron-trou ;
- celles utilisant des supra-conducteurs, dans lesquelles on brise l'état supra-conducteur avec la lumière ;
- celles utilisant des cristaux optiques non linéaires, dans lesquelles le redressement optique est mis en jeu ;

L'avantage de telles sources est leur étendue spectrale, et la périodicité des impulsions, permettant l'utilisation de technique d'échantillonnage. En effet, dans le domaine temporel, le champ électrique peut être directement mesuré de manière cohérente, donnant accès à l'amplitude ainsi qu'à la phase, fournissant des informations à la fois sur l'absorption et la diffusion, ainsi que sur l'indice de réfraction des échantillons ciblés. Ainsi, la spectroscopie THz dans le domaine temporel (Time Domain Spectroscopy (TDS)) où THz-TDS, est un outil puissant de caractérisation de matériaux. En revanche, la faible résolution fréquentielle, fixée par la durée temporelle de l'enregistrement, typiquement de quelques GHz pour la gamme $10^{-1} \sim 10$ THz limite son utilisation en spectroscopie haute résolution en phase gazeuse⁷³.

Mélange de fréquences optiques. La technique du photo-mélange, illustrée sur la figure 2.17 page ci-contre, permettant de produire un faisceau THz continu et de fréquence ajustable sur une large gamme spectrale, repose sur le principe d'un battement optique venant moduler la résistivité d'un photo-mélangeur. Il s'agit d'un composant non linéaire éclairé par deux faisceaux lasers superposés spatialement de longueurs d'ondes légèrement différentes qui vont générer des porteurs libres au sein du photo-mélangeur. La densité de porteurs photo-générés va osciller à la fréquence de battement des deux lasers, soit la différence de longueurs d'ondes, THz dans ce cas. Le champ THz généré peut ensuite être extrait du composant de façon optimale par des antennes résonnantes, qui permettent de mettre en forme le faisceau.

La fréquence d'émission THz varie en changeant légèrement la fréquence de battement, soit la fréquence d'un des lasers. Les composants non linéaires permettant le photo-mélange peuvent être des composants à semi-conducteurs, antennes photo-commutatrices, diodes de type PIN ou UTC, plus rarement des cristaux non linéaires⁶⁷.

Une expérience de photo-mélange a été développée par le groupe THz au sein du laboratoire LPCA avec un système de métrologie employant un peigne de fréquences⁷⁵. Cette source couvre une gamme de fréquence allant de 0,1 à 3 THz avec une résolution spectrale

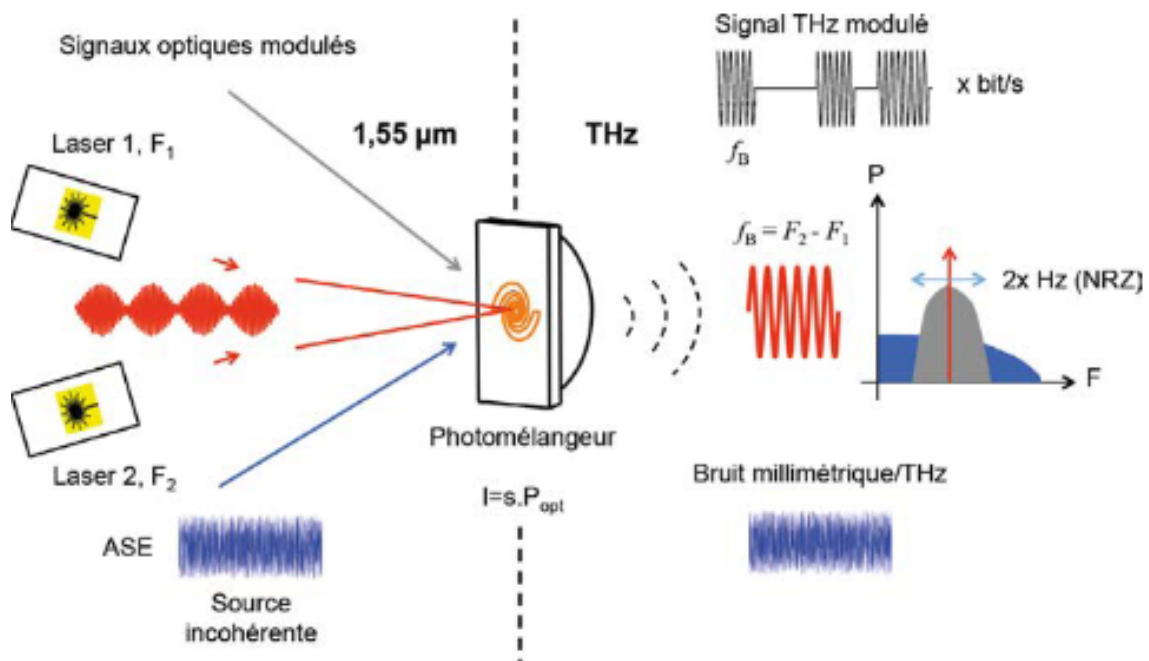


FIGURE 2.17 – Schéma de la technique du photo-mélange, avec génération d'un signal THz en mode continu en rouge, en signal modulé en amplitude au format NRZ (Non Return to Zero) en gris et en génération incohérente (Amplified Spontaneous Emission) en bleu. Crédit⁷⁴.

de 10 kHz et des puissances de 10^{-7} à 10^{-10} W⁷⁶. La couverture spectrale est complète sur toute la gamme mais l'accordabilité continue est limitée à 300 MHz⁷⁷. Les sources photo-mélange ont été utilisées pour des études de spectroscopie rotationnelle haute-résolution en phase gazeuse^{78,79} et l'équipe a démontré la capacité de cette technique à réaliser une spectroscopie quantitative dans des échantillons complexes tels que la fumée de cigarette^{1,2}. Néanmoins, il s'agit d'une expérience lourde et complexe difficilement transposable en dehors du laboratoire.

Sources électroniques

Tubes électroniques Les carnotrons, ou BWO (Backward Wave Oscillator) sont des dispositifs basés sur l'effet Smith-Purcell : un électron qui se déplace dans un champ électrique spatialement périodique rayonne à une fréquence égale à la vitesse relative des électrons divisée par la période spatiale du champ. Une cathode chauffée, située à l'extrémité d'un tube métallique sous vide, de type guide d'onde millimétrique, émet des électrons qui sont accélérés et focalisés par un champ magnétique vers l'anode située à l'autre extrémité. Le tube étant corrugué périodiquement, une onde millimétrique est générée dans la direction opposée au mouvement des électrons. Le rayonnement ainsi

produit, quasi monochromatique, est extrait du guide par une déviation au voisinage de la cathode, comme le montre la figure 2.18.

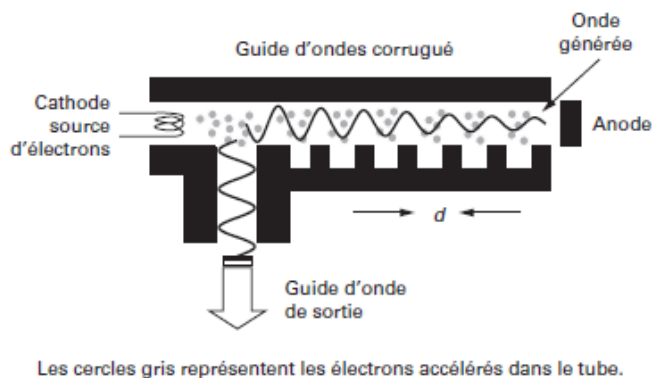


FIGURE 2.18 – Schéma de principe d'un carcinotron (BWO). Crédit⁷⁰.

La fréquence peut être ajustée de 100 à 200 GHz en variant la tension ou le champ magnétique appliqué. Ces systèmes délivrent un faisceau THz monochromatique depuis la centaine de GHz jusqu'à plus de 2 THz avec des puissances supérieures au mW jusqu'à 1 THz⁸⁰. Stable pour une fréquence donnée, l'émission devient en revanche chaotique lorsque l'on fait varier la fréquence. Il s'agit souvent d'une instrumentation lourde, encombrante, énergivore, nécessitant d'être refroidie mais redoutablement efficace pour produire plusieurs mW de radiation à haute fréquence pour faire de la spectroscopie de rotation pure à haute énergie.

Diodes à résistance différentielle négative. Ces composants à semi-conducteurs sont basés sur un effet de résistance différentielle négative (NDR), obtenu de différentes manières, grâce aux propriétés spécifiques de transport électronique dans le matériau. Le phénomène est observé lorsque le courant traversant un composant diminue alors que la tension de polarisation augmente, comme illustré sur la figure 2.19.

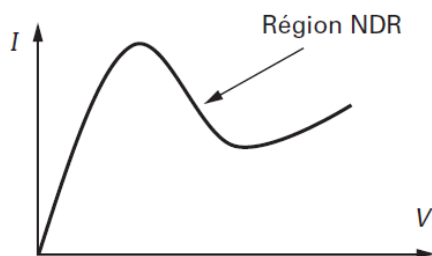


FIGURE 2.19 – Courbe courant/tension d'une diode montrant une région de pente négative NDR. Crédit⁷⁰.

Cette résistance négative, introduite dans un circuit, permet de concevoir des oscillateurs, dont la fréquence est inversement proportionnelle au temps de transit de l'impulsion électrique dans la région NDR, et permettent d'atteindre le domaine THz. La puissance électronique varie comme $f^{-2} \sim f^{-3}$ et chute donc fortement lorsque l'on atteint le THz⁷⁰.

Il existe une grande variété de diodes selon l'origine de l'effet de NDR. On peut citer les diodes Gunn et IMPATT, pour lesquelles l'effet est obtenu par la survitesse des électrons libres dans le semi-conducteur, les diodes à effet tunnel (TUNNET, RTD), etc. Les diodes RTD peuvent délivrer des signaux jusqu'à 2 THz avec des puissances supérieures au mW en dessous du THz. Les diodes Gunn en GaN, atteignent 700 GHz avec des puissances supérieures au mW.

Diodes pour la multiplication de fréquence. La multiplication en fréquence nécessite un composant non linéaire permettant de redresser un signal alternatif. Ce redressement est effectué par une diode. Par définition, une diode présente une courbe courant-tension dissymétrique, puisqu'en polarisation inverse, elle n'est (quasiment) pas passante, comme le montre la figure 2.20a.

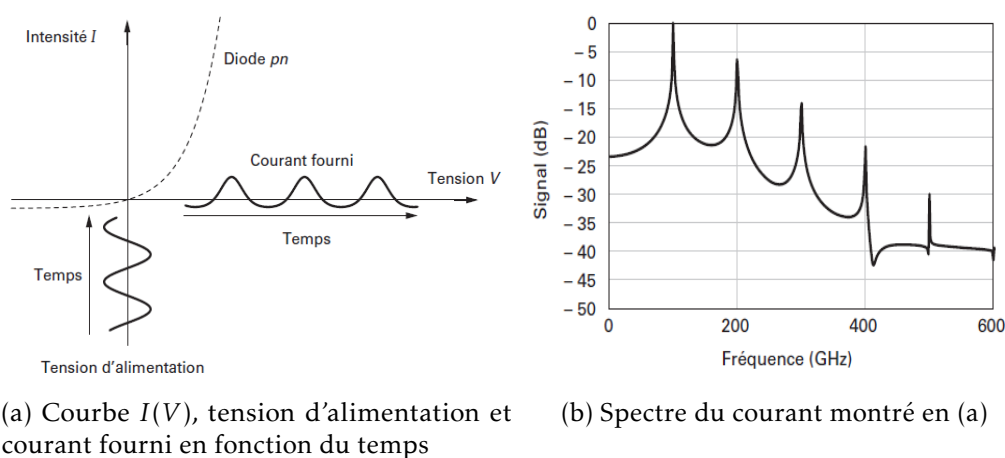


FIGURE 2.20 – Multiplication de fréquence via une diode pn ⁶⁷.

Dans le cas d'une diode de type pn idéale, $I(V) = I_S \left(\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right)$, avec I_S le courant de fuite et e la charge de l'électron. Avec V une tension alternative de pulsation ω , $I(V)$ peut être décomposé en série de puissance de $e^{j\omega t}$. La diode génère donc des harmoniques $m\omega$, avec m entier, dont la puissance décroît de près d'un ordre de grandeur par unité croissante de m , comme le montre la figure 2.20b pour une fréquence d'alimentation de 100 GHz⁶⁷. Le filtrage permet ensuite de ne conserver que l'harmonique souhaitée sachant que pour atteindre le régime THz, la réponse temporelle de la diode doit être très rapide.

Une source THz basée sur une chaîne de multiplicateurs de fréquence est constituée d'une source micro-ondes délivrant une RF stable dans la gamme de un à quelques dizaines de GHz, suivie d'un, ou d'une série, de multiplicateurs de fréquence selon l'étage de multiplication ciblé, reliés entre eux par des guides d'onde. Un guide d'onde millimétrique ou une antenne de rayonnement sera utilisé en sortie selon le domaine de fréquence.

Les diodes Schottky atteignent les meilleures performances à ce jour. D'importance historique, elles sont les premiers composants à présenter un effet de diode et sont utilisées depuis les travaux de Jagadish Bose à la fin du XIX^e siècle comme redresseur électrique, notamment dans les postes radio (poste à galène) jusqu'à l'apparition des jonctions pn . Une diode Schottky, schématisée sur la figure 2.21, est constituée par le contact entre un semi-conducteur et un métal. A la différence d'une jonction pn , seuls les porteurs majoritaires participent à l'effet de diode, et dès lors qu'ils atteignent le métal, les électrons s'entrechoquent rapidement avec ceux du métal sans qu'il y ait de diffusion et donc de capacité.

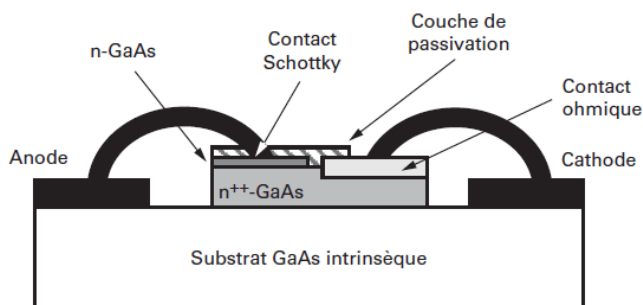


FIGURE 2.21 – Schéma de principe d'une diode Schottky planaire. Crédit⁷⁰.

Les diodes Schottky sont donc des composants très rapides. En technologie GaAs (arséniure de Gallium), les puissances délivrées sont de l'ordre de plusieurs centaines de mW à 100 GHz, du mW à 1 THz et de quelques dizaines de μ W à 3 THz⁸¹.

Les diodes HBV (Heterostructure Barrier Varactor) présentent des performances intéressantes à des fréquences inférieures à 300 ~ 500 GHz. Elles sont constituées d'une hétérojonction avec deux semi-conducteurs dopés séparés par un matériau non dopé, appelé barrière, et ne génèrent que les harmoniques impaires. Elles délivrent des puissances de 0,7 W à 100 GHz, mais seulement de 3 mW à 500 GHz⁸².

Les chaînes de multiplication de fréquence opèrent à température ambiante, sont très compactes, robustes, fiables et leur utilisation est très simple. Alimentées et pilotées par un synthétiseur RF, permettant de bénéficier des performances de ce dernier à savoir : une dynamique importante, une grande précision et une excellente répétabilité, une

bonne pureté spectrale et un temps d'exécution très court, enfin l'utilisation possible des fonctions de modulation de façon intuitive. Néanmoins, la puissance délivrée diminue considérablement lorsque la fréquence augmente, et l'accordabilité n'est que de 10 ~ 20% autour de la fréquence centrale pour chaque rang de multiplication.

2.4.2 Détecteurs de rayonnement THz

Les détecteurs peuvent être distingués, en deux grandes catégories :

- les détecteurs thermiques pour lesquels l'augmentation de la température, causée par l'absorption du rayonnement incident, induit une variation, de résistance électrique, de volume ou un effet thermoélectrique par exemple ;
- les détecteurs dits quantiques, pour lesquels la modification des propriétés électriques d'un solide, par photo-émission, photo-conduction ou photo-électricité, est causée par l'absorption des photons. La plupart de ces détecteurs sont incohérents c'est-à-dire sensibles à la puissance du rayonnement et non à son champ électrique, leurs temps de réponse étant trop faible devant la période des oscillations THz.

L'exception est faite avec les détecteurs opto-électroniques ou à transistors qui sont eux sensibles à l'accélération des charges par le champ électrique de l'onde incidente. L'avantage de tels détecteurs est la possibilité de mesurer à la fois l'amplitude et la phase de l'onde.

Un détecteur est caractérisé par sa puissance équivalente du bruit (Noise Equivalent Power (NEP)), qui est la puissance incidente nécessaire pour produire un courant photo-généré avec rapport signal sur bruit (Signal to Noise Ratio (SNR)) égal à un, soit la puissance minimale détectable, définie par :

$$NEP = \frac{\sum_i \sigma_i}{R}, \quad (2.50)$$

avec σ_i le bruit équivalent du système, qui dans le cas de bruits indépendants est la racine carrée de la somme des carrés des écarts types des différentes sources de bruits « i » (bruit de grenaille, de Johnson, etc, cf section 3.1.4 page 120), et R le sensibilité du détecteur. Dans le domaine THz, la NEP est proportionnelle à la surface du détecteur S et à sa bande passante Δf ⁸³. Par souci de comparaison, on rapporte la NEP à sa valeur dans une bande passante de 1 Hz, son unité est donc le $W.Hz^{-1/2}$. On définit également la détectivité D du détecteur comme l'inverse du NEP , et la dynamique de détection (Dynamic Range (DR)) défini comme le ratio de puissance THz maximum et minimum détectable dans la plage de réponse de détection (cf. section 3.1.4 page 125).

Nous allons ici décrire brièvement les principaux détecteurs, leur fonctionnement et leurs spécifications. La figure 2.22 page suivante présente les caractéristiques de quelques

uns des principaux composants et dispositifs de détection THz décrits par la suite.

| Principe | Matériau | Domaine (THz) | NEP ($W \cdot Hz^{-1/2}$) | Température (K) |
|----------------------------|--------------|---------------|-----------------------------|-----------------|
| Transistor | Si-MOSFET | ~ 0,5 | ~ 10^{-11} | Ambiante |
| | FET graphène | ~ → 0,7 | ~ 10^{-11} | Ambiante |
| | InGaAs HEMT | ~ → 0,7 | ~ 10^{-11} | |
| Diode Schottky | InGaAs | ~ 0,2 | 5×10^{-12} | Ambiante |
| KID | NbTiN | → 1,1 | 3×10^{-19} | 0,12 |
| Bolomètre photoconduction | Ga:Ge | 1,2 → 20 | 8×10^{-13} | 4,2 |
| Bolomètre électrons chauds | InSb | → 2,5 | 10^{-12} | 4,2 |
| Bolomètre TES | Nb/SiN | 0,1 → 30 | 10^{-12} | 4,2 |

FIGURE 2.22 – Caractéristiques typiques de quelques composants et dispositifs pour la détection THz⁸³.

Bolomètres

Un bolomètre repose sur la mesure de la variation de résistivité électrique d'un matériau, induite par le changement de température due à l'absorption du faisceau THz par le matériau lui-même, ou par un matériau absorbant qui lui est accolé, comme schématisé sur la figure 2.23. L'efficacité dépend du coefficient thermique de la résistance

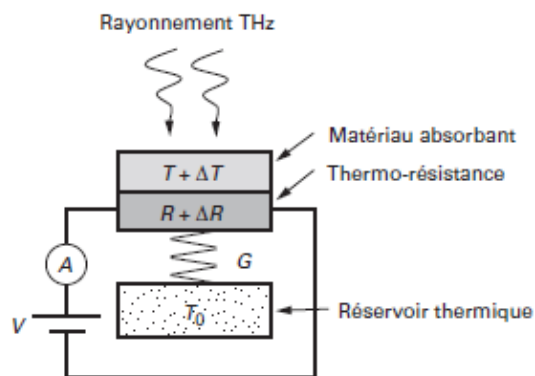


FIGURE 2.23 – Schéma de principe d'un bolomètre. Crédit⁸³.

qui est fonction du matériau utilisé, et des pertes thermiques qui peuvent être minimisées en travaillant sous vide et/ou à basse température. On distingue⁸³⁻⁸⁵ :

- les bolomètres à supra-conducteurs, les plus sensibles, qui fonctionnent à température cryogénique, comme les bolomètres TES, HEB ou KID. Utilisés principalement en radio-astronomie, ils peuvent atteindre des NEP de $10^{-19} \sim 10^{-20} W \cdot Hz^{-1/2}$ à

des températures sub-Kelvin, soit la limite de bruit quantique. Ils sont en revanche, sensible à tout rayonnement parasite.

- les bolomètres à semi-conducteurs, qui fonctionnent aussi à température cryogénique de l'hélium liquide (4.2 K). Leur NEP est de l'ordre de $10^{-13} \text{ W.Hz}^{-1/2}$.
- les micro-bolomètres, qui fonctionnent à température ambiante. Assemblés en réseau de pixels, ils forment les détecteurs utilisés dans les imageurs thermiques. Les caméras THz sont plutôt sensibles à des fréquences élevées ($2 \sim 4 \text{ THz}$) et atteignent des NEP de quelques dizaines de $p\text{W.Hz}^{-1/2}$ et moins.

Diode Schottky

Nous avons vu au paragraphe 2.4.1 page 85 que la non linéarité des diodes leur permettait de redresser un signal alternatif, et que les diodes Schottky offraient les temps de commutation les plus faibles. Elles sont donc utilisées aussi bien pour générer que pour détecter un rayonnement THz. La société *Virginia Diodes Inc.* commercialise toute une gamme de diodes Schottky ZBD (zero bias detector) couvrant le domaine de fréquence 0,05 - 1,7 THz, avec des bandes passantes de l'ordre de 40 % autour de leurs fréquences centrales de détection. Elles présentent des sensibilités allant de plusieurs $kV.W^{-1}$ à 60 GHz à $400 V.W^{-1}$ au dessus d'1 THz, avec des NEP de l'ordre de quelques $p\text{W.Hz}^{-1/2}$ à quelques centaines de $p\text{W.Hz}^{-1/2}$, respectivement, et des temps de réponse inférieurs à la nanoseconde^{83,86}. Ces détecteurs sont en revanche extrêmement sensibles aux décharges électrostatiques et doivent donc être équipés de circuits de protection externes ou intégrés qui présentent des temps de réponse plus importants, réduisant les temps de réponse des détecteurs à des temps de l'ordre de $4 \mu s$ ⁸⁶.

Transistors

Les transistors à effet de champ (field effect transistor (FET)) sont utilisés comme détecteurs jusqu'à des fréquences supérieures au THz. Le rayonnement THz est couplé au transistor par les connexions métalliques polarisant le transistor, ou mieux, par une antenne THz (bow-tie, spirale, ...), et est redressé par la non linéarité du courant d'électrons 2D circulant entre la source et le drain. Utilisés pour la détection large bande, les transistors en technologie silicium, GaAs, CMOS et HBT offrent des réponses de quelques $kV.W^{-1}$ et des NEP d'une dizaine de $p\text{W.Hz}^{-1/2}$. Leurs performances diminuent nettement lorsque l'on dépasse la fréquence de coupure, typiquement de quelques centaines de GHz^{83,87}.

Détecteurs pyroélectriques

Les détecteurs pyroélectriques reposent sur la mesure de variation de tension induite par le changement de température dans un cristal ferroélectrique lorsque celui-ci absorbe un rayonnement. Parmi les cristaux non centro-symétriques, vingt sont piézo-électriques : ils présentent une polarisation électrique sous l'action d'une contrainte mécanique ; dix d'entre-eux possèdent une polarisation spontanée permanente (orientation du dipôle électrique moléculaire), les cristaux polaires. L'augmentation de la température du cristal, causée par l'absorption du rayonnement THz, induit une désorientation des dipôles conduisant à une variation de tension aux bornes du cristal. Les plus couramment utilisés sont le tantalate de lithium (Li_2TiO_3) et la triglycine sulfate ($C_6H_{17}N_3O_{10}S$). Ils fonctionnent à température ambiante, présentent des NEP de l'ordre du $nW.Hz^{-1/2}$ et une large gamme dynamique $10^{-3} \sim 10$ mW et sont très large-bande, de 0,1 à plusieurs dizaines de THz. Leurs sensibilités (de plusieurs dizaines de $V.W^{-1}$ à plusieurs $kV.W^{-1}$) et leurs temps de réponse associés (de une à la centaine de ms , respectivement) sont en revanche limités^{83,88}.

Cellule de Golay

Les cellules de Golay, inventées en 1947 par M. Golay, est un détecteur photo-acoustique. Son fonctionnement est basé sur une mesure de la déviation d'un faisceau causée par l'expansion d'un gaz contenu dans une enceinte scellée lorsque celui-ci absorbe un rayonnement. La face avant de la cellule est une fenêtre transparente au rayonnement (polyéthylène, polyméthylpentène (TPX) ou diamant pour le THz). Une fine membrane semi-réfléchissante, au centre de l'enceinte, s'échauffe sous l'éclairement d'un faisceau incident, et dilate le gaz contenu dans la cellule. L'augmentation de pression déforme une membrane souple métallisée en face arrière de l'enceinte. A l'extérieur de la cellule, un faisceau lumineux illumine et se réfléchit sur la membrane souple, et éclaire plus ou moins une photo-diode suivant sa déviation due à la déformation de la membrane. Le courant donné par la photo-diode est directement proportionnel à la puissance THz. Les cellule de Golay sont très large-bande (depuis l'UV jusqu'au micro-ondes pour une fenêtre en diamant), leur sensibilité est plutôt bonne ($\sim 10^5$ $kV.W^{-1}$) et relativement constante dans le THz. Elles sont généralement étalonnées pour les cellules commercialisées, permettant une mesure absolue de la puissance. Elles présentent en revanche des NEP médiocres ($\sim nW.Hz^{-1/2}$), des temps de réponse très importants (~ 10 s) et sont sensibles aux sons et aux vibrations parasites^{83,88}.

Détecteurs cohérents

Comme décrit précédemment, l'électronique actuelle ne permet pas de résoudre des signaux de périodicité de l'ordre ou inférieur à la picoseconde. Une mesure cohérente permettant d'enregistrer les oscillations d'un champ THz ne pourra se faire que grâce à des techniques en temps équivalent. Il existe quelques publications présentant des techniques mono-coups, basées sur la dérive de fréquence d'impulsions lasers de lecture ou sur des effets de retards temporels géométriques mais elles restent peu utilisées à ce jour^{83,88}.

La technique de mesure en temps équivalent nécessite de disposer de signaux répétitifs autant en émission qu'en détection. La forme temporelle du signal est obtenue en balayant le retard de lecture par rapport à l'émission, et le signal obtenu est le produit de convolution entre le signal THz et la réponse temporelle du détecteur.

Basés sur cette technique de mesure, on peut citer^{83,88} :

les antennes photo-commutatrices qui permettent la mesure de courants de photo-détection très faibles (valeur pic de l'ordre du nA et valeur moyenne de l'ordre du pA);

la technique à plasma-photo-généré qui n'est employée que dans les systèmes utilisant des lasers amplifiés pour créer une impulsion THz par claquage dans l'air, qui présentent une bande passante très étendue (dizaines de THz);

la détection électro-optique basée sur la lecture polarimétrique avec un faisceau laser de la modification de l'ellipsoïde des indices d'un cristal non linéaire éclairé par un faisceau THz.

Les détecteurs de champ THz sont beaucoup moins sensibles que les détecteurs de puissance mais permettent de réaliser aisément des mesures large-bande par TF des traces temporelles enregistrées.

2.4.3 Spectromètre d'absorption sub-mm en phase gazeuse à chaîne de multiplication de fréquence

L'équipe THz du LPCA est l'une des rares équipes au monde à travailler sur les 3 types de sources THz photonique, opto-électronique et électronique dans des applications de spectroscopie moléculaire. Depuis quelques années, le couple source/détecteur "chaîne de multiplicateurs de fréquences/diode Schottky" s'impose dans les usages appliqués de métrologie haute-résolution de polluants en raison notamment de leur compacité et de leur robustesse permettant de concevoir des spectromètres utilisables dans des environnements extérieurs aux laboratoires de recherche.

Nous allons décrire ici le principe de fonctionnement général d'un spectromètre d'absorption sub-mm à chaîne de multiplication de fréquence à partir des différents éléments le constituant pour pouvoir ensuite exposer les techniques et méthodes de spectroscopie utilisées de manière générale. Nous détaillerons les performances des équipements utilisés, schématiserons et caractériserons l'instrument développé au cours de ce travail de thèse au chapitre suivant (chapitre 3 page 107).

Un tel spectromètre est généralement composé d'une source électronique, constituée d'une source primaire micro-onde et d'une chaîne de multiplication de fréquence, d'une cellule d'absorption couplée à un système de pompage, et d'un système de détection. L'utilisation d'éléments optiques (miroirs, lentilles) permet la mise en forme du faisceau afin d'optimiser sa propagation dans la cellule.

Un synthétiseur génère un signal RF qui alimente la chaîne de multiplication de fréquence, qui en fonction du rang de multiplication choisi, va pouvoir émettre dans la gamme de fréquences souhaitée. Une antenne cornet, spécifique à chaque bande spectrale, va permettre la mise en forme du rayonnement en un faisceau quasi-gaussien directionnel. Le rayonnement émis est polarisé rectilignement. Compte tenu des grandes longueurs d'ondes mises en jeu, les faisceaux sont néanmoins relativement divergents, un miroir ou une lentille est donc utilisé en sortie de source pour collimater le faisceau avant injection afin d'assurer une propagation optimale en cellule. Les fenêtres des cellules sont généralement en PTFE (polytétrafluoroéthène), matériau relativement peu couteux et transparent à ces longueurs d'onde⁸⁹. Un système de pompage, pompe primaire et pompe turbo-moléculaire, assurent le vide, et des jauges de mesure de pression permettent de réguler la pression. Le gaz à analyser est ainsi injecté en cellule à la pression souhaitée. En sortie, le faisceau est refocalisé sur le détecteur, toujours au moyen d'une lentille ou d'un miroir. Les détecteurs utilisés sont des diodes Schottky. Compte tenu des faibles puissances délivrées par les sources, l'utilisation d'une détection synchrone amplifiée (lock-in amplifier) permet d'augmenter la sensibilité et est donc privilégiée.

La détection synchrone permet en effet d'extraire sélectivement un signal spécifique en réduisant l'impact des signaux non utiles et du bruit. Le principe consiste à moduler le signal d'entrée avec un signal de référence, de même fréquence et de même phase (ou de phase connue), afin de ramener le signal à mesurer dans une zone de bruit minimum. Le signal est ensuite amplifié et filtré sélectivement puis démodulé par multiplication synchrone et filtré à l'aide d'un intégrateur. La bande passante est d'autant plus étroite que la constante de temps de l'intégrateur est grande.

La modulation consiste donc à une opération de translation du spectre du signal enregistré dans une bande de fréquence mieux adaptée à sa transmission ou à sa détection. Soit un signal sinusoïdal de fréquence ν_0 appelé signal porteur, pour lequel on va venir

modifier ses paramètres (amplitude, fréquence ou phase) avec le signal d'intérêt (ou message) à transmettre $m(t)$, alors l'expression du signal modulé $e(t)$ est de la forme :

$$e(t) = a(t) \cos(2\pi\nu_0 t + \phi(t)) \quad (2.51)$$

Parmi les modulations, on distingue :

- la modulation d'amplitude, pour laquelle c'est l'amplitude $a(t)$ du signal modulé qui est fonction de $m(t)$;
- la modulation de fréquence, pour laquelle c'est la fréquence du signal modulé, incluse dans $\phi(t)$, qui est fonction de $m(t)$;
- la modulation de phase, pour laquelle c'est la phase du signal modulé, incluse dans $\phi(t)$, qui est fonction de $m(t)$.

Nous allons décrire les principes de la modulation d'amplitude et de fréquence, techniques très largement employées en spectroscopie.

Spectroscopie par modulation d'amplitude

La modulation d'amplitude consiste à faire varier l'amplitude de l'onde porteuse en fonction du signal d'intérêt $m(t)$, qui sert alors d'enveloppe à la porteuse, comme le montre la figure 2.24.

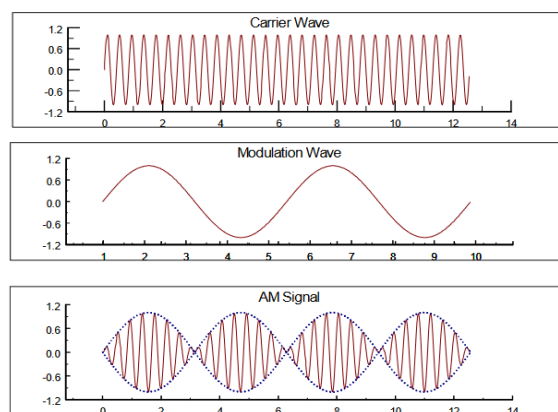


FIGURE 2.24 – Modulation d'amplitude : onde porteuse (haut), onde modulante (milieu), onde modulée en amplitude (bas)⁹⁰.

Le signal modulé $e(t)$ s'écrit alors :

$$e(t) = Am(t) \cos(2\pi\nu_0 t + \phi_0) \quad (2.52)$$

Ce signal modulé est ensuite détecté via la détection synchrone « verrouillée » sur le signal modulant, et l'amplitude du signal démodulé est proportionnelle au taux de

modulation appliqué. On choisira donc un taux de modulation de 100 % afin de maximiser le signal. Le SNR résulte alors du compromis entre temps de mesure du spectre et temps d'intégration pour un point. Le signal mesuré représente la transmittance, illustré par la figure 2.25a, soit l'intensité de la radiation transmise par le gaz, et donne directement accès à la concentration via l'intégrale de l'absorbance ou du coefficient d'absorption, comme défini section 2.2.2 page 66 et illustré sur la figure 2.25b.

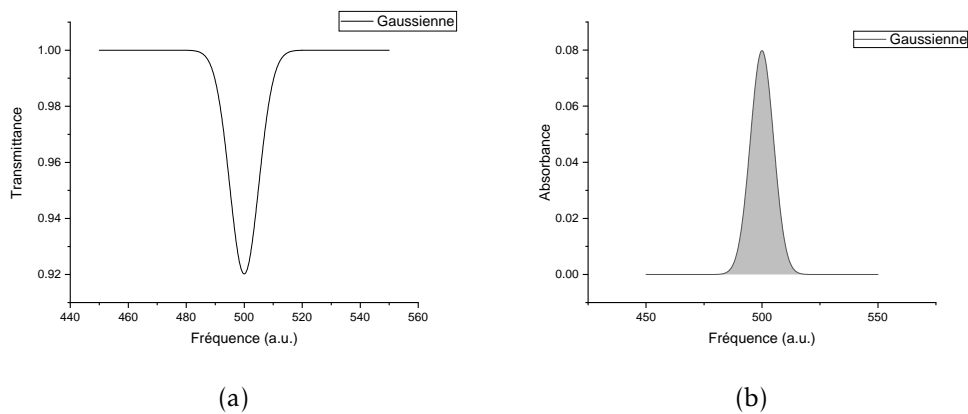


FIGURE 2.25 – Simulation d'une raie d'absorption gaussienne, a) en transmittance et b) en absorbance.

Spectroscopie par modulation de fréquence

Les variations de lignes de base dues en particulier aux variations de puissance de la source réduisent fortement la sensibilité d'une détection en modulation d'amplitude. La sensibilité peut être grandement améliorée en utilisant la technique de modulation de fréquence. La fréquence de la source est rapidement modulée pour limiter le bruit de basse fréquence (variations de ligne de base) tout en assurant son balayage autour de la raie d'absorption.

En modulant par un signal sinusoïdal au cours du temps, la fréquence scannée est donc donnée par :

$$\nu(t) = \nu_0 + m \cdot \sin(\omega_m \cdot t),$$

avec ν_0 la fréquence de la source, et m et $\omega_m = 2\pi f_m$ respectivement la profondeur et la pulsation de modulation.

L'intensité périodique du rayonnement peut alors être décomposée en séries de Fourier suivant la relation :

$$I(\nu_s + m \cdot \sin(\omega_m \cdot t)) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu_s) \cdot \cos(n \cdot \omega_m \cdot t),$$

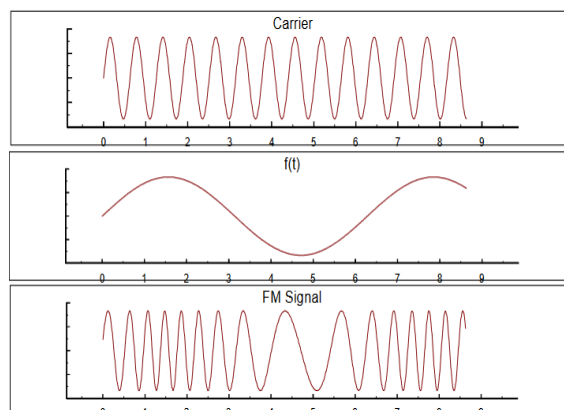


FIGURE 2.26 – Modulation de fréquence : onde porteuse (haut), onde modulante (milieu), onde modulée en fréquence (bas)⁹⁰.

Les coefficients A_n , à l'ordre $n \geq 1$, s'écrivent alors, à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$A_n(\nu_s) = \frac{2}{\pi} \int_0^T I_0 e^{-\alpha(\nu_s + m \cdot \sin(\omega_m \cdot t))L} \cos(n \cdot \omega_m \cdot t) dt \quad (2.53)$$

Dans le cas de faibles absorptions et de faibles profondeurs de modulations devant les largeurs des absorptions sondées ($m \ll \Delta\nu_0$), on obtient finalement en développant l'expression suivante faisant directement apparaître l'harmonique n du signal proportionnel à la dérivée n^{ieme} du signal :

$$A_n(\nu) = -I_0 \cdot L \cdot \frac{m^n}{n!} \frac{d^n \alpha}{d\nu^n} 2^{1-n} \quad (2.54)$$

La détection synchrone, verrouillée sur la fréquence de modulation, permet démoduler le signal et de détecter les différentes harmoniques. Le signal, désormais proportionnel au gradient du spectre de transmission et non à la transmission directement, est donc moins impacté par les variations de lignes de bases issues des variations de puissance de la source mais aussi des interférences, dues aux ondes stationnaires générées par les réflexions multiples dans la cellule et entre les différents éléments du dispositif. L'amplitude du signal décroît lorsque l'ordre des harmoniques croît, et une détection à la seconde harmonique est généralement le meilleur compromis afin d'obtenir le meilleur SNR. La figure 2.27 page suivante illustre l'effet de la modulation de la fréquence, avec les spectres de transmission directe et modulé en fréquence avec détection en première et seconde harmonique pour CH_3F (crédit⁹¹) sur la figure 2.27a, et la superposition d'un signal d'absorption (Gaussien), et de sa première ($n=1$) et seconde dérivée ($n=2$), simulés

sur la figure 2.27b.

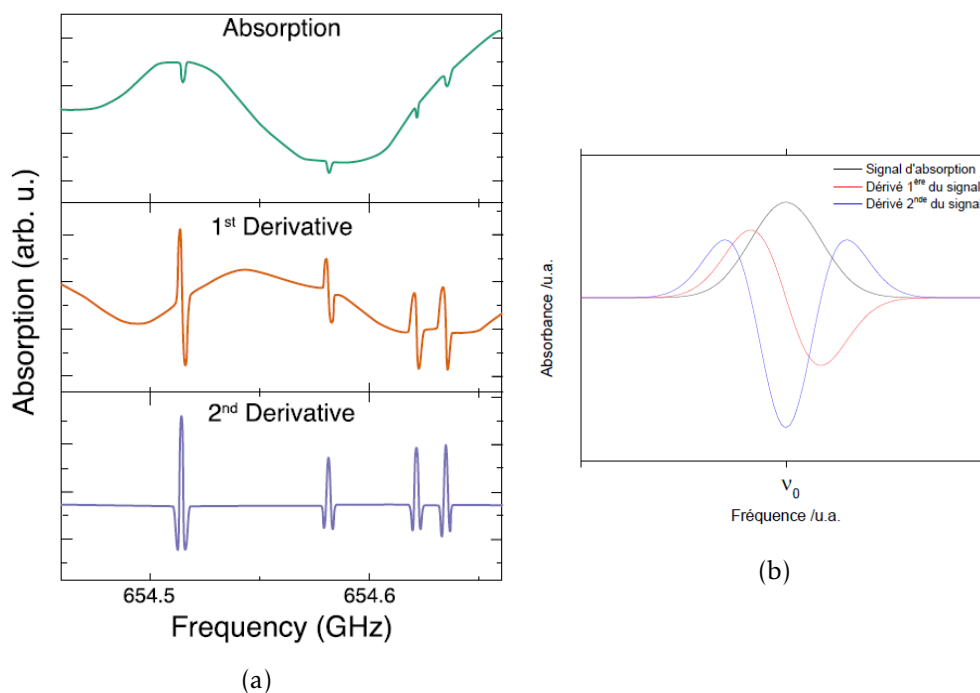


FIGURE 2.27 – Absorption directe, modulée en fréquence et détectée en 1^{ère} et 2^{ème} harmonique, respectivement de haut en bas, pour la molécule de CH_3F en a) (crédit⁹¹). Comparaison d'un signal d'absorption gaussien et de ses dérivées première et seconde, centrés autour de ν_0 , simulés en b).

Typiquement, la première harmonique permet de gagner au moins un ordre de grandeur comparée au signal modulé en amplitude, tandis que la seconde harmonique permet un gain de 2 ordres de grandeur voire plus, notamment grâce à la diminution du bruit. Ensuite l'intensité du signal décroît trop avec les harmoniques $n > 2$ pour continuer d'améliorer le SNR. Nous discuterons des différents paramètres de modulation plus en détail au chapitre suivant 3.1.4 page 122, en détaillant leurs effets sur le signal et des considérations à prendre en compte pour les définir.

2.5 Métrologie de polluants gazeux par spectroscopie THz - Etat de l'art

2.5.1 Mesures spectroscopiques de composés d'intérêts environnementaux en laboratoire

De par sa sélectivité à basse pression, la spectroscopie THz permet d'identifier sans ambiguïté les signatures moléculaires, et ce même dans des mélanges complexes. Il est par

exemple possible de discriminer des molécules ayant des structures chimiques proches, tels que les isomères⁹², les conformères⁹³ ou les isotopomères, chacun d'entre eux ayant une empreinte rotationnelle unique.

La spectroscopie THz a, depuis une vingtaine d'années, démontré sa capacité à détecter un grand nombre de composés considérés comme toxiques⁹⁴. La démonstration de la capacité des ondes THz à mesurer des polluants gazeux dans des matrices chimiques complexes diffusives à plus courtes longueurs d'onde a été réalisé à la fin des années 2000 par le groupe THz du LPCA avec notamment des analyses de la fumée de cigarette en utilisant des spectromètres exploitant des sources opto-électroniques émettant de 300 GHz à 3,3 THz. Dans la fumée de cigarette, une détection multi-composés et non-invasive a été réalisée ainsi que la quantification de différents composés toxiques tels que CO , HCN , H_2CO ou encore NH_3 . Les résultats ont été comparés à des mesures réalisées avec des méthodes standard de chimie analytique, et sont en très bon accord. Des limites de détection (LOD) de la dizaine à la centaine de ppm ont été estimées pour ces composés^{1,2,95}.

En 2013, toujours au LPCA, l'analyse, avec un spectromètre à chaîne de multiplication de fréquences tel que décrit précédemment (section 2.4.3 page 91), émettant dans la bande 630-930 GHz, d'un échantillon industriel provenant d'une aciérie a permis la détection de SO_2 à une concentration de 33 ppm, et d'estimer une limite de détection (LOD) de l'ordre du ppm, et en extrapolant à des LOD allant de 5 à 170 ppb pour des composés fortement polaires tels que HCN , H_2CO , HCl et NH_3 ³, démontrant le potentiel de tels instruments à analyser des échantillons réels et à devenir un outil de suivi d'émissions industrielles. En 2018, avec un instrument du même type, l'analyse de gaz contenu dans l'espace de tête de barquettes de saumon a permis la détection, autour de 600 GHz, de H_2S à des concentrations aussi faibles que 440 ppb, avec une LOD estimée à 220 ppb. La corrélation des résultats avec des mesures de spectrométrie de masse (méthode SIFT-MS) montre un excellent accord, démontrant la capacité de la spectroscopie THz à être utilisée comme méthode non destructive pour la surveillance de l'état de détérioration des aliments conditionnés sous atmosphère protectrice⁴.

Plus récemment, une équipe japonaise du CFST (Center for Fire Science and Technology) a réalisé l'analyse de gaz de combustion à des températures aussi élevées que 500°C, en utilisant un instrument commercial basé sur le photo-mélange de sources lasers fibrées, et détecté HCN avec une limite de détection de l'ordre de 100 ppm⁹⁶.

La capacité de la spectroscopie THz à détecter les composés organiques volatils a été démontrée dans différentes études^{94,97}. Par exemple, une équipe américaine du MANE (Mechanical Aerospace and Nuclear Engineering), avec un spectromètre à chaîne de multiplication de fréquence dans la bande 220-330 GHz, a montré la possibilité de

discriminer et de détecter dans le cas de mélanges de gaz purs le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'acide formique, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone⁹⁸. Le même spectromètre a permis de détecter des signatures uniques de cinq hydrocarbures halogénés purs à basse pression, et d'estimer des LOD de 7 à 180 ppm à pression atmosphérique⁹⁹.

Pour atteindre des limites de détection plus faibles, des travaux utilisant des adsorbants permettant de pré-concentrer des composés standard à l'état de traces ont été utilisés. Un spectromètre couplé à un système de pré-concentration automatisé a permis la détection de 32 composés dont 17 considérés comme toxiques à des seuils pouvant atteindre quelques ppt (partie par trillion)¹⁰⁰. Parmi 31 composés ciblés présents dans des gaz respiratoires, après avoir été préconcentrés, 21 ont été détectés avec des rapports de concentration différents en fonction du profil des volontaires (fumeurs ou non), montrant la pertinence d'utiliser la spectroscopie rotationnelle en phase gazeuse comme outil de diagnostic de maladies respiratoires¹⁰¹.

La capacité des ondes THz à sonder des environnements diffusifs tels que les fumées, les brouillards et les particules (selon la taille des particules et des longueurs d'ondes utilisées) sans être perturbées, a été démontrée sur site industriel en tant qu'outil de suivi en temps réel pour la vapeur d'eau notamment, et démontre que la spectroscopie THz est un outil de choix pour la spectroscopie en environnement industriel^{102,103}.

2.5.2 Avantages/Inconvénients de la spectroscopie rotationnelle THz par rapport aux autres techniques analytiques

La spectroscopie optique, de manière générale, peut se distinguer des autres techniques analytiques de par le fait qu'elle est une technique non invasive et non destructive (dans les domaines faiblement énergétiques du moins), quantitative, et qu'elle permet, de par la rapidité des processus mis en jeu, à condition d'avoir la sensibilité requise en temps voulu, la surveillance et la mesure en temps réel.

Les techniques analytiques, basées sur des techniques séparatives comme la GC, sont des techniques où la détection se fait en plusieurs étapes, une étape de séparation dans le temps des composés par une colonne séparative, puis une étape de détection, l'échantillon est détruit par ionisation pour la détection par MS ou combustion pour la détection FID. Ce sont donc d'une part des méthodes destructives, spécifiques car la séparation se fait via les propriétés des colonnes et des composés mis en jeu, non intrinsèquement quantitatives par principe, car elles requièrent l'utilisation d'étalon afin de calibrer la réponse de l'appareil, et d'autre part, les temps de séparation et de détection nécessaires rendent généralement difficile la mesure résolue en temps. En revanche, le grand nombre de composés détectables par la grande variété d'instruments proposés, ainsi que les sensibilités en font des techniques analytiques de premier choix.

Techniques d'instrumentation analytique

Spectrométrie de masse La spectrométrie de masse (MS) est une méthode de caractérisation de la matière qui repose sur la détermination des masses atomiques et moléculaires des espèces individuelles. L'échantillon gazeux est d'abord ionisé (aux moyens d'électrons, d'atomes ou de photons). On obtient alors un mélange d'ions de fragmentation, qui vont être focalisés et accélérés par des lentilles électroniques et ainsi pouvoir être séparés (filtrés) selon leur rapport masse/charge, avant d'atteindre un détecteur dont le signal est proportionnel à la charge. La comparaison des spectres de masse, qui représentent l'intensité des ions en fonction de leur rapport masse/charge, avec des bibliothèques de référence contenant les voies de fragmentation possibles pour chaque ion mesuré permet d'identifier les composés présents en fonction de leur masse caractéristique.

Ce principe de détection est universel, il permet de détecter en principe n'importe quel composé mais ne permet pas de séparer des composés de masses identiques tels que des isomères/conformères.

Détection par ionisation de flamme Utilisés pour détecter les composés organiques, la détection à ionisation de flamme (FID) consiste à détruire l'échantillon gazeux, au moyen d'un brûleur alimenté d'air et d'hydrogène créant une flamme, dont la combustion produit des ions et des particules chargées qui génèrent un courant ionique entre deux électrodes. L'intensité du signal et l'aire du pic sont fonction de la concentration du composé élué. Sa dynamique de détection importante, sa sensibilité élevée, de l'ordre du ppb, et son caractère universel, permettant la détection de tous les composés organiques, du moment qu'ils sont vaporisables et combustibles par la flamme, en font un détecteur phare pour les COV_s notamment.

Chromatographie en phase gazeuse Les techniques de détection citées ci-dessus permettent de différencier les composés selon leur fragmentation en ions et particules chargées, mais nécessitent la séparation des constituants d'un mélange en fonction de leurs propriétés, en amont du détecteur, afin d'obtenir un signal séparé dans le temps pour chaque composé. Cette séparation est effectuée au sein d'une colonne par la méthode de chromatographie. La chromatographie en phase gazeuse (GC) consiste donc à injecter l'échantillon gazeux au moyen d'un gaz vecteur neutre dans la colonne, comprenant une phase stationnaire, permettant de séparer les composés dans le temps en fonction de leurs affinités avec celle-ci. Les phases stationnaires vont pouvoir être chirale, polaire, apolaire ou à effet stérique, permettant ainsi de séparer les constituants selon leur propriétés. L'universalité de l'instrument va donc être restreinte à une ou plusieurs familles de composés selon la phase stationnaire employée.

Ainsi, le couplage entre une colonne chromatographique et un des deux détecteurs mentionnés (GC-MS et GC-FID) forment des instruments puissants de détection de composés à l'état de traces. Afin d'augmenter la sensibilité, la grande majorité des instruments utilisent la technique de pré-concentration. L'analyse d'un échantillon comporte donc plusieurs phases : une phase de prélèvement pendant laquelle l'échantillon est piégé sur un adsorbant ; une phase de thermo-désorption pendant laquelle les composés adsorbés sont désorbés thermiquement et injectés dans la colonne pour être séparés ; la phase de détection au cours du temps. Ainsi, compte tenu du temps nécessaire pour effectuer un cycle complet (de l'ordre d'une ou quelques dizaines de minutes), la mesure résolue en temps n'est plus possible. Les limites de détection de ces instruments sont alors de l'ordre du ppb jusqu'à sub-ppb.

Spectroscopie optique

La spectroscopie FTIR permet l'acquisition d'un spectre très large bande (typiquement entre 400 et 4000 cm^{-1} pour les instruments de routine utilisés en laboratoire ou en industrie) sur des temps allant, de la dizaine de secondes, à la dizaine de minutes par scan selon le niveau de résolution exigé sachant qu'il faut en général moyenner sur un nombre de scans N pour augmenter le SNR, proportionnel à \sqrt{N} . Généralement, ces instruments sont équipés de source de type global, et sont développés pour couvrir le proche et moyen IR. On trouve également des spectromètres opérant jusqu'à l'IR lointain mais ces derniers sont moins courants et plutôt destinés à des applications de recherche et développement. Multiplex par nature, les spectromètres FTIR permettent de détecter, par spectroscopie vibrationnelle, un grand nombre de composés simultanément. La puissance des sources permet, en les couplant à des cellules multi-passages compactes augmentant le trajet optique à la dizaine de mètres, d'atteindre des LOD sub-ppm pour les polluants réglementés. Les résolutions spectrales sont comprises entre 10^{-3} à 10 cm^{-1} , soit de 30 à 300 GHz, respectivement pour les spectromètres de recherche les plus performants et les spectromètres utilisés comme analyseurs dans l'industrie. A basse résolution et à pression atmosphérique, seules les bandes vibrationnelles d'absorption esquissant le contour rotationnel en branches P, Q, R sont observées avec des largeurs de bandes pouvant atteindre la centaine de cm^{-1} typiquement. Dans le cas d'un mélange multi-composés, les bandes spectrales se recouvrent partiellement voir totalement. Ce recouvrement spectral, couplé à la faible résolution spectrale des instruments, nécessite un traitement de spectre très évolué, permettant la déconvolution des spectres individuels, en plus du calibrage de l'instrument avec des spectres de référence afin de pouvoir quantifier les composés détectés.

Comparées aux techniques de spectroscopie laser les plus sensibles à ce jour, comme la spectroscopie d'absorption laser en cavité optique, et à temps de déclin (CEAS et CRDS, respectivement), pouvant atteindre des LOD inférieures au ppt (partie par trillion) et de mesurer des transitions d'intensité aussi faibles que $10^{-31} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$, la spectroscopie THz classique offre des LOD de cinq ou six ordres de grandeurs supérieures. L'utilisation de cavités optiques, avec des faisceaux lasers très faiblement divergents, et la qualité des miroirs dans le domaine IR (réflectivité pouvant atteindre 99.9999 %) permettent d'atteindre des trajets optiques de plusieurs dizaines à plusieurs milliers de km avec des cavités de quelques dizaines ou centaines de cm, améliorant ainsi grandement la sensibilité. Les résolutions temporelles de tels instruments permettent, de plus, d'obtenir de très bons SNR en quelques secondes. Un avantage majeur de la spectroscopie CRDS est sa capacité à quantifier de manière absolue. En effet, la mesure du temps de déclin du faisceau, avec et sans gaz, permet de déterminer directement le coefficient d'absorption α_ν , et donc la concentration de molécules absorbantes si l'on connaît l'intensité de raie de la transition ciblée. Néanmoins, ces cavités lasers sont généralement développées à une longueur d'onde spécifique, et ne permettent donc de ne mesurer qu'un, voire quelques composés dans les meilleurs cas avec un même instrument.

Récemment, le LPCA a développé des spectromètres intra-cavité dans les domaines millimétriques et submillimétriques, utilisant une paire de miroirs photoniques et un guide d'onde corrugué. Ces spectromètres peuvent couvrir plusieurs dizaines de GHz pour une détection multi-composés par spectroscopie rotationnelle avec un seul instrument. Ces cavités haute-finesse permettent d'atteindre des longueurs d'interaction de l'ordre du km. Des transitions d'intensité de raie aussi faibles que $10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$, et des LOD de l'ordre du ppb pour HCN en CRDS ont ainsi pu être mesurées, sur des échelles de temps allant de quelques secondes à quelques minutes selon la sensibilité^{104,105}. Néanmoins, nous n'en sommes qu'aux prémices de ce type d'instrumentation et leurs déplacements pour des mesures hors laboratoire ne sont pas encore d'actualité. Nous reviendrons sur ces instruments en annexe A page 183.

Positionnement de la spectroscopie THz

Comme décrit dans la section 2 page 50, la spectroscopie rotationnelle nécessite, en règle générale et dans notre cas, la présence d'un moment dipolaire permanent restreignant son champ d'applications aux composés polaires.

Une étude comparative sur la sélectivité des spectroscopies optiques couvrant les différents domaines, visible, proche IR, moyen IR et THz, basée sur la détermination de coefficient de sélectivité pour chaque composé (net analyte signal (NAS) calculation) dans chaque domaine spectral a été réalisée par une équipe américaine du COSTC (Chemistry

and Optical Science and Technology Center)⁹⁷. Les spectres utilisés ont été obtenus avec des spectromètres commerciaux, un spectromètre THz-TDS *TeraView TPS Spectra 1000D* et les données de la librairie du PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) obtenues avec un spectromètre FTIR¹⁰⁶. Le coefficient de sélectivité représente la part de signatures spectrales uniques et isolées d'un composé dans un mélange, et caractérise la capacité à détecter une espèce dans un mélange sur un domaine de fréquences sans aucun recouvrement spectral, et donc sans aucune ambiguïté. Dans un mélange de 8 composés polaires incluant H_2O , NH_3 et 6 COV_s , le domaine THz considéré (2-125 THz) présente pour six composés sur huit les meilleurs coefficients, soit la plus grande sélectivité, et pour les deux autres, l'acétonitrile et l'ammoniac, des coefficients très légèrement inférieurs aux meilleurs, bien que l'étude ait utilisé un instrument commercial de THz - TDS, présentant une résolution spectrale de seulement 6,75 GHz.

La sélectivité offerte par la spectroscopie THz haute résolution à basse pression en régime Doppler permet ainsi de discriminer les composés sans aucune ambiguïté, permettant l'analyse d'échantillons sans aucune information préalable quant à sa composition.

De plus, la bande spectrale couverte par un étage d'émission d'une chaîne de multiplication de fréquence, typiquement de plusieurs dizaines voire quelques centaines de GHz, permet de détecter avec un même instrument une très grande quantité de composés.

Les instruments actuels les plus performants présentent des LOD de l'ordre du ppm voire sub-ppm pour certains composés, et offrent donc des sensibilités bien moindres que celles pouvant être obtenues en spectroscopie de masse ou en cavité laser dans le domaine IR avec les instruments les plus performants, qui offrent des LOD pouvant atteindre le ppt voire moins.

2.6 Applications et transfert de la technologie THz vers le milieu industriel

Selon le cycle de « hype » de Gartner, les technologies nouvelles suivent un parcours de développement typique : une courbe en cloche, de la découverte aux attentes exagérées, suivies d'une désillusion, puis d'une croissance constante de la phase de maturité à la productivité. La figure 2.28 page suivante représente ce cycle, soit l'évolution de l'intérêt pour la technologie THz, ainsi que les niveaux de maturité (Technology Readiness Level (TRL)) associés à chaque phase. Avec un plateau de productivité, correspondant à des niveaux de maturité supérieurs à sept, la figure montre que la démonstration du système prototype en environnement opérationnel, est atteinte. Concrètement, la technologie THz est, selon les applications, prête à être utilisée en environnement réel. Nous avons vu précédemment que des instruments de spectroscopie THz - TDS, des caméras et imageurs

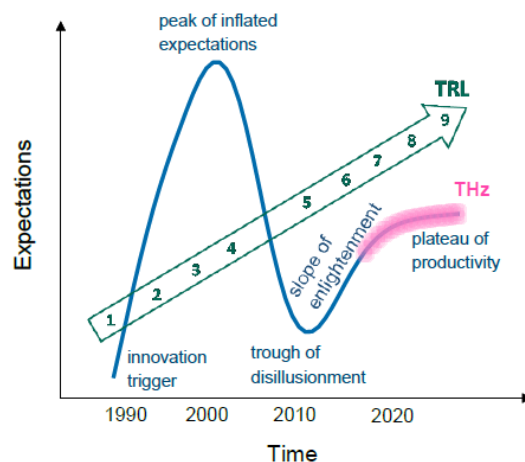


FIGURE 2.28 – Cycle « hype » de Gartner et niveau de maturité technologique de la technologie THz¹⁰⁷.

THz étaient commercialisés, et ce depuis plusieurs années. Ces instruments « prêts à l'emploi » ont permis l'utilisation du rayonnement THz « grand public ». La capacité des ondes THz à traverser des milieux opaques dans d'autres domaines spectraux constitue un réel avantage. Le bois, les vêtements, les plastiques, cartons et papiers par exemple, sont plus ou moins transparents. Ainsi, l'application directe la plus évidente est l'imagerie et trouve des applications dans de très nombreux domaines^{67,107}. Une liste non-exhaustive, tirée de ces publications, est proposée ci-suit :

2.6.1 Contrôle industriel

Contrôle qualité.

Le contrôle qualité sur les chaînes de production intervient à différentes étapes du processus de fabrication, et l'imagerie en temps réel, entre autres, permet de contrôler et maîtriser au mieux chaque étape. Contrairement aux scanners à rayons X ou aux systèmes à ultrasons, les systèmes THz sont non ionisants, non destructifs, et sans contact. Dans l'industrie des **polymères** et des **matériaux composites** par exemple, ils sont particulièrement adaptés à l'inspection des composants plastiques, à la détection de défauts et aux différentes phases d'incorporation d'additifs, etc¹⁰⁸. Les mesures d'épaisseur par exemple sont d'une grande importance dans l'industrie des **peintures** et **adhésifs**¹⁰⁹. Dans l'industrie de l'**acier**, l'inspection de surface et le contrôle de la composition d'un acier en fusion sont d'un grand intérêt¹¹⁰. Dans le domaine de l'**électronique**, ils permettent la recherche de défauts et l'intégrité d'un composant fini^{107,111}. Dans l'industrie **agroalimentaire** dans le cas de produits secs notamment, le contrôle du taux d'humidité mais surtout la

présence d'objets indésirables et nocifs est une étape critique avant la distribution de produits¹¹². Dans l'industrie **pharmaceutique**, les mesures d'épaisseur du revêtement permet de contrôler l'intégrité du médicament par exemple¹¹³. Dans la **pétrochimie**, la présence d'impuretés et les taux des mélanges des pétroles, pétroles distillés et de ses dérivés peut être déterminée par la spectroscopie THz¹¹⁴.

Maintenance préventive.

La capacité à pénétrer les couches et permettre la vision d'objets « cachés » fait de la technologie THz une technique particulièrement intéressante pour l'analyse volumique sans contact d'objets. Ainsi, l'analyse *in-situ* de structures ou de composés est d'un grand intérêt en maintenance préventive. Les domaines de l'**aéronautique**, l'**aérospatial**, l'industrie **navale** et **automobile** et **ferroviaire**, ou le **BTP**, sont particulièrement demandeurs de techniques permettant la détection de bulles d'air, de défauts de structures, fissures ou alvéoles, de points de corrosion, etc, et ce sur des éléments non visibles¹¹⁰. L'industrie plus généralement, est très concernée par l'inspection et la maintenance prévisionnelle afin d'anticiper et d'éviter les défaillances. Dans le secteur de l'**agriculture**, l'intégrité d'un arbre, ou la régulation de l'irrigation par la mesure de la teneur en eau sont des applications d'intérêts¹¹⁵.

2.6.2 Sécurité et défense

On peut distinguer deux domaines de détection à distance dans le domaine de la sécurité, la détection proche (inférieure à quelques mètres) et la détection à distance. La détection proche concerne les portiques d'accès dans les aéroports par exemple, avec la détection d'explosifs, d'armes, de drogues et toutes substances et matériels prohibés, sur les personnes ou bagages^{116,117}. La détection à distance concerne la sécurité des points de contrôles et lieux publics, mais les distances mises en jeu, de plusieurs mètres à plusieurs dizaines de mètres, compte tenu de la puissance des sources et de la sensibilité des détecteurs, ne permettent pas à ce jour de disposer d'instruments opérationnels.

De nombreux efforts ont été réalisés concernant la caractérisation d'explosifs dans le domaine THz depuis de nombreuses années¹¹⁸. Le groupe du LPCA s'est positionné en particulier sur la mesure THz de vapeurs de traceurs d'explosifs^{119,120}.

2.6.3 Biologie et médecine

De par son caractère non invasif, l'imagerie THz est intéressante pour caractériser certaines propriétés de la matière biologique. Les transitions ro-vibrationnelles reflètent la structure moléculaire et des changements de conformation peuvent être mis en évidence.

La spectroscopie THz de l'ADN peut révéler l'état dénaturé ou hydraté de la molécule par exemple. La dynamique de la structure moléculaire peut aussi être étudiée, comme le repliement de protéines dans l'eau, ainsi que les phénomènes dont le temps caractéristique est de l'ordre de la picoseconde, comme l'échange de protons lors de la catalyse d'enzymes, la vibration de la membrane cellulaire, etc. La longueur d'onde, grande devant la taille des cellules biologiques, et, la difficulté d'interprétation des spectres et la forte absorption de l'eau, qui joue un rôle central et limite fortement la profondeur de pénétration du rayonnement, sont les principaux inconvénients^{121,122}.

En médecine, compte tenu de la teneur en eau du corps humain (~ 90 %), l'imagerie THz se limite aux examens de surface, de la peau et de l'épiderme, et d'échantillons excisés. Dans le cas de maladie de peau (mélanome, carcinome, psoriasis) le THz offre la possibilité de détecter des tumeurs non visibles dans le domaine optique, le tissu malade présentant un coefficient de réflexion plus élevé qu'un tissu sain, dû potentiellement à sa plus grande teneur en eau. Des études sont aussi réalisées afin de caractériser un matériau biologique via la signature spectrale de ses constituants, comme la détermination du taux d'érythrocyte dans le sang¹²³.

L'analyse des composés présents dans l'air exhalé contient plus d'un millier de composés gazeux et la composition peut être reliée à l'état métabolique du corps. L'identification de biomarqueurs comme les COV ou les NO_x peut permettre le diagnostic des pathologies associées telles que les cancers, les troubles rénaux, les diabètes et maladies respiratoires. De nombreux efforts sont fait actuellement par la communauté scientifique et médicale dans cette voie. Les limites de détection actuelles en spectroscopie THz ne permettent pas de détecter directement ces composés à des concentrations si faibles mais des techniques de préconcentration permettent d'y remédier^{100,101,124}. Nous détaillerons cet aspect dans le chapitre 4 section 4.3.1 page 150 avec des mesures réalisées.

Conclusion

La spectroscopie rotationnelle en phase gazeuse est un outil puissant d'identification et de quantification d'échantillons gazeux contenant des espèces possédant un moment dipolaire.

De par son excellente sélectivité à basse pression, et compte tenu des largeurs de bande d'émission des sources continues dans le domaine fréquentiel, elle permet l'analyse d'un grand nombre d'espèces dans des matrices de gaz complexes et inconnues.

La sensibilités obtenues avec des instruments basés sur des sources et détecteurs commerciaux permettent d'atteindre aujourd'hui des LOD suffisantes pour faire de la détection à l'état de traces, pouvant aller jusqu'au ppm voire moins selon les composés.

Les applications industrielles de la technologie THz sont aujourd'hui très nombreuses et variées, hormis pour la spectroscopie en phase gazeuse. Bien que bon nombre d'études démontrent la pertinence d'une telle spectroscopie en environnement industriel, à ce jour, les études ont seulement montré soit la possible faisabilité d'utiliser la spectroscopie THz comme outil d'analyse en environnement industriel en étudiant des échantillons réels en laboratoire, soit pour quelques unes en utilisant la technologie sur site en démontrant la possibilité de sonder des environnements diffusifs et de suivre en temps réel la vapeur d'eau, sans toutefois détecter en temps réel des composés réglementés à l'émission.

Aussi, ces travaux de thèse ont pour but de démontrer et d'évaluer la capacité de la spectroscopie THz haute résolution en phase gazeuse à être utilisée comme instrument de diagnostic et de surveillance continue en temps réel sur site industriel de composés d'intérêt environnemental.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales et analytiques

Sommaire du présent chapitre

| | |
|--|------------|
| Introduction | 107 |
| 3.1 Développement du Spectromètre TeraHertz | 108 |
| 3.1.1 Chaîne de multiplication de fréquence amplifiée développée par la société <i>Lytid</i> | 108 |
| 3.1.2 Caractérisation du rayonnement émis et détecté | 109 |
| 3.1.3 Développement d'un spectromètre versatile pour des applications industrielles | 113 |
| 3.1.4 Caractérisation de l'instrument | 116 |
| 3.2 Modélisation de profil de raie modulé en fréquence | 130 |
| 3.2.1 Théorie | 130 |
| 3.2.2 Vue d'ensemble du modèle | 132 |
| 3.2.3 Évaluation du modèle | 138 |
| Conclusion | 139 |

Introduction

Le spectromètre développé utilise une chaîne de multiplication de fréquence (Amplification Multiplication Chain (AMC)) et les éléments décrits précédemment section 2.4.3 page 91. La technique de modulation de fréquence avec détection de la 2nde harmonique, décrite précédemment section 2.4.3 page 94, est privilégiée afin de maximiser

la sensibilité. De par une conception relativement basique ainsi que de la fiabilité des équipements le constituant, un tel instrument, robuste et fiable, de par la répétabilité et la reproductibilité de ses mesures, et sa simplicité d'utilisation, présente des avantages qui en font un candidat idéal pour une installation en environnement industriel.

Ce chapitre décrit dans un premier temps l'instrument développé. Les caractéristiques de la source et les performances attendues sont données, la caractérisation spatiale de son rayonnement en espace libre réalisée est ensuite présentée, puis le spectromètre et les équipements le composant détaillés, et les performances obtenues sont évaluées.

La seconde partie du chapitre traite du modèle analytique de quantification de spectre modulé en fréquence développé. Les concepts de base et outils théoriques nécessaires sont d'abord présentés, puis une vue d'ensemble du modèle et le fonctionnement des différentes étapes est donné à travers l'exemple d'un traitement de spectre. Le modèle est ensuite évalué en comparant les résultats obtenus à ceux attendus.

3.1 Développement du Spectromètre TeraHertz

3.1.1 Chaîne de multiplication de fréquence amplifiée développée par la société *Lytid*.

Description de la source

Le laboratoire travaillait depuis des années avec des sources *VDI* pour des études spectroscopiques. Spécifiquement pour ce projet applicatif en métrologie industrielle nous avons fait le choix, après appel d'offre, de faire confiance à une start-up française, qui développe une instrumentation qui nous a paru plus adaptée en raison des puissances délivrées supérieures sur une large gamme spectrale. La source sub-mm acquise pour le projet TERAWASTE est une chaîne de multiplication de fréquences amplifiée, basée sur la technologie des diodes Schottky, issue du programme spatial européen JUICE, produit par la société française *Lytid*¹²⁵. Cette chaîne présentant d'excellents niveaux de puissance sur une décade de fréquences (62-620 GHz), avec une accordabilité supérieure à 12 % autour de la fréquence centrale pour chaque étage.

L'unité de base est composée d'un multiplicateur de rang 4 (un quadrupleur), qui délivre un signal centré autour de 70 GHz, permettant l'émission entre 62 et 82 GHz. L'émission de la source peut être étendue vers les plus hautes fréquences grâce à une chaîne de doubleurs modulaires et consécutifs. Un premier doubleur permet d'atteindre une bande centrée à 140 GHz, et qui s'étend entre 124 et 160 GHz. Un deuxième doubleur atteint une bande centrée à 285 GHz, entre 250 et 315 GHz. Un troisième doubleur génère un signal centré à 570 GHz et accordable entre 530 et 610 GHz. La figure 3.1 page suivante

schématise les rangs de multiplication successifs et les bandes d'émission associées.

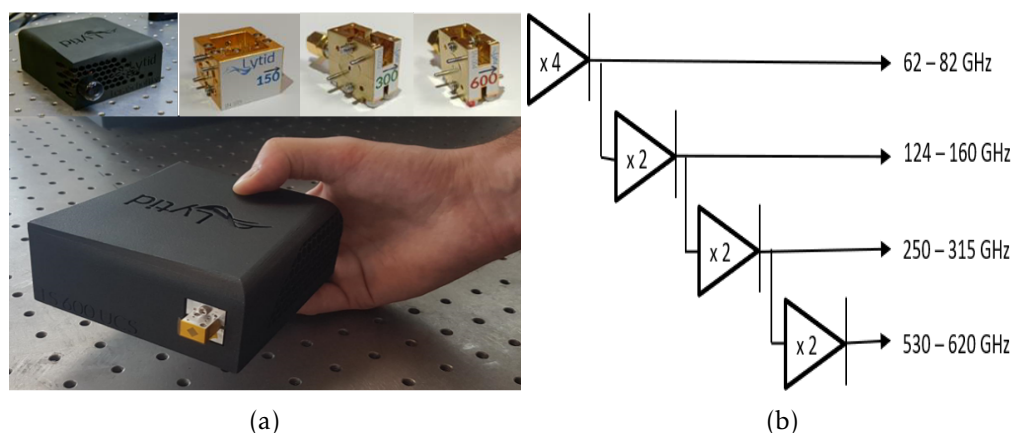


FIGURE 3.1 – Image de la chaîne de multiplication de fréquence amplifiée *TeraSchottky* produite par la société *Lytid*, avec l'unité de base en haut à gauche et en bas, ainsi que les différents doubleurs en haut, en a) (crédit *Lytid*), et schéma de la chaîne de la chaîne de multiplication en b).

Les puissances délivrées pour les différentes bandes, fournies par le constructeur sur la figure 3.2 page suivante, pour un synthétiseur délivrant un signal de 10 mW, et mesurée avec un puissance mètre calibré en propagation libre, sont de l'ordre de 300 mW autour de 75 GHz, une centaine de mW autour de 150 GHz, jusqu'à une dizaine de mW à 300 GHz et quelques mW autour de 600 GHz. En comparaison, une AMC WR SGX de la société VDI fournit pour les mêmes fréquence centrale d'émission 50, 6, 1 et 0,03 mW respectivement, soit entre 6 et 30 fois moins selon les étages. En revanche, l'accordabilité de 40%, bien plus importante, offre des bandes plus étendues et des profils d'émission beaucoup plus réguliers⁸⁶.

3.1.2 Caractérisation du rayonnement émis et détecté

Le laboratoire n'ayant jamais utilisé de source provenant de ce fabricant, une première étape de caractérisation a permis sa prise en main. Les puissances accessibles ainsi que la caractérisation spatiale du rayonnement émis, en termes de taille du faisceau et de divergence en espace libre, ont été mesurées dans les différents domaines de fréquences couverts par chaque étage de multiplication.

La figure 3.3 page suivante présente le profil d'intensité transverse du faisceau en fonction de la déviation latérale et de la distance par rapport à la source, pour le premier étage à 74,5 GHz, et permet de reconstruire l'évolution du rayon (waist) du faisceau en fonction de la distance. La propagation d'un faisceau *Gaussien* en espace libre, peut être caractérisée par l'évolution de son rayon (waist) w en fonction de la distance à la

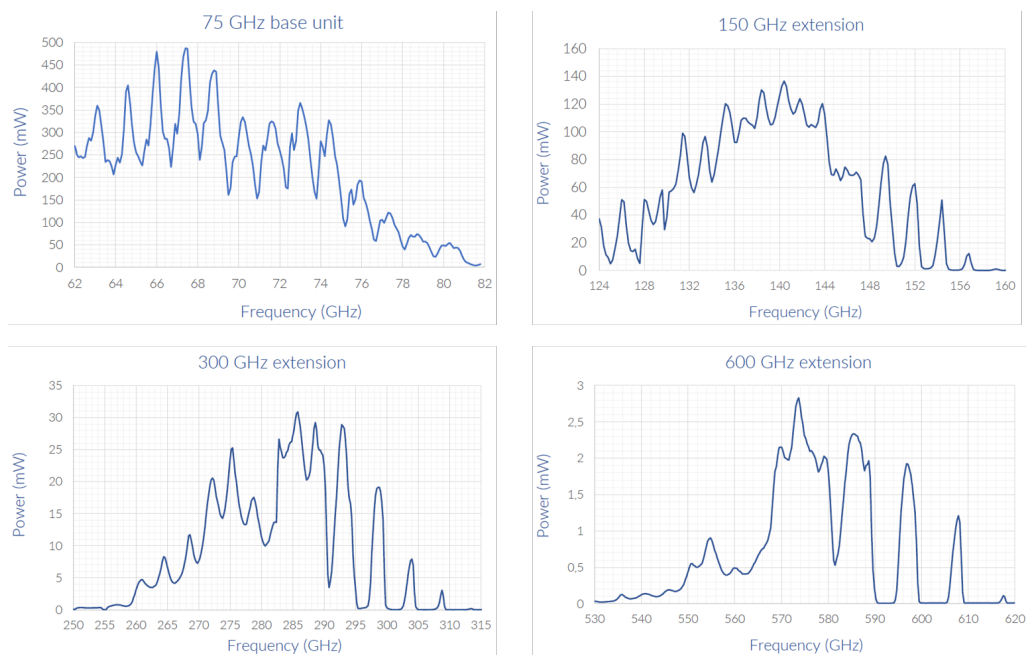


FIGURE 3.2 – Puissance délivrée en fonction de la fréquence d'émission, pour chaque bande d'émission de la source *TeraSchottky*. Données constructeur¹²⁵.

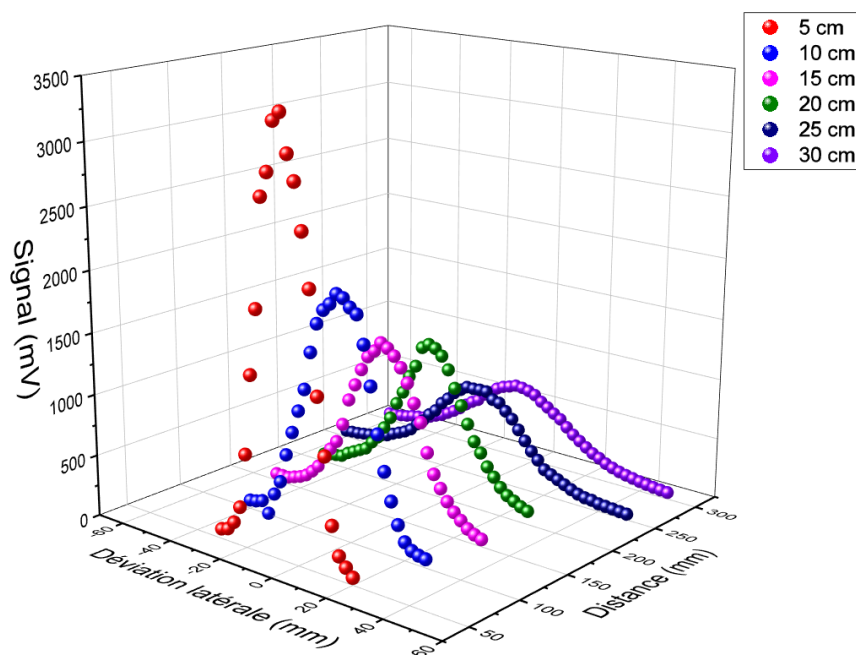


FIGURE 3.3 – Profil d'intensité transverse du faisceau en fonction de la déviation et de la distance à la source, pour la bande 1 à 74,5 GHz.

source dans la direction de propagation, qui dépend de son rayon à l'origine w_0 , et de sa divergence θ , selon l'équation :

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_R^2}} = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2}, \quad (3.1)$$

avec $z_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$ la longueur de *Rayleigh* (distance le long de la direction de propagation d'un faisceau où l'aire de la section transversale du faisceau est doublée) et $\theta = \frac{\omega_0}{z_R} = \frac{\lambda}{\pi \omega_0}$.

Les profils d'intensité transverses du faisceau ont été mesurés pour chaque étage.

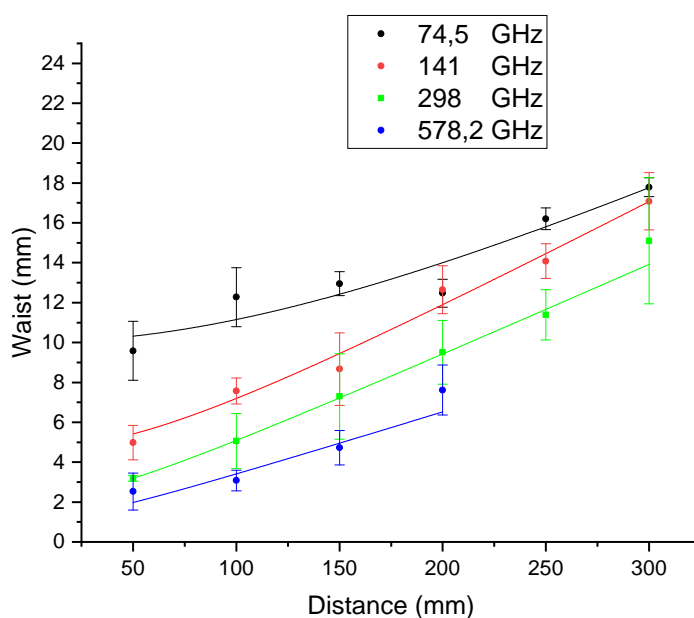


FIGURE 3.4 – Evolution du rayon du faisceau en fonction de la distance à la source pour chaque étage. Les incertitudes sont données pour chaque point par l'ajustement des points expérimentaux par une *Gaussienne*.

L'ajustement par une *Gaussienne* a permis d'obtenir le waist pour chaque position et l'incertitude associée, et l'ajustement des données par l'équation 3.1 d'estimer le rayon d'émission et l'incertitude associée ainsi que la divergence associée à chaque étage, comme le montre la figure 3.4.

Les résultats obtenus, résumés dans le tableau 3.1 page suivante, sont en accord avec les spécifications techniques fournies par le constructeur qui donne des divergences de 10° environ, l'écart entre les mesures pouvant être attribués aux nombres de points plus

importants pour le constructeur donnant une valeur plus représentative. Pour le dernier étage en revanche, sa plus faible puissance d'émission n'a pas permis de mesures à une distance suffisamment éloignée de la source, et donc d'obtenir des valeurs consistantes après ajustement, en termes d'erreurs notamment.

| | ω_0 (mm) | z_R (mm) | θ (°) |
|---------|------------------|--------------|--------------|
| bande 1 | $10,02 \pm 0,97$ | 205 ± 34 | 8,49 |
| bande 2 | $4,67 \pm 0,46$ | 85 ± 10 | 8,30 |
| bande 3 | $2,22 \pm 0,07$ | 48 ± 2 | 8,25 |
| bande 4 | $1,16 \pm 1.4$ | 36 ± 48 | 8,24 |

TABLEAU 3.1 – Caractéristiques spatiales (waist, longueur de *Rayleigh* et divergence) du faisceau estimées à 74,5, 141, 298 et 578,2 GHz pour les bandes 1 à 4 respectivement. Les incertitudes sont données par l'ajustement des point expérimentaux par l'équation d'évolution du rayon en fonction de la distance (équation 3.1 page précédente).

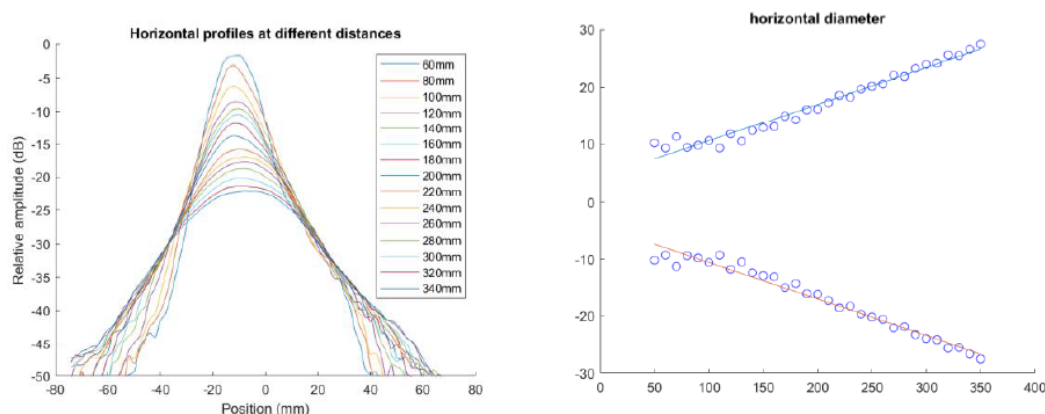


FIGURE 3.5 – Profil d'intensité transverse du faisceau et évolution du waist en fonction de la distance à 150 GHz. Données constructeur¹²⁵.

Les caractéristiques spatiales du faisceau nous ont permis de réaliser des simulations de propagation via l'outil en ligne *Gaussian Beam Propagation* en libre accès de la société *Light Machinery*, et guidé dans le choix des éléments d'optiques assurant un couplage optimal à la cellule spectroscopique¹²⁶.

3.1.3 Développement d'un spectromètre versatile pour des applications industrielles

Description du spectromètre développé

La chaîne de multiplication de fréquence décrite précédemment est alimentée en RF par un synthétiseur *Rhode & Schwarz* SMB100A possédant, selon les données constructeur, une résolution spectrale mHz, une précision relative en fréquence inférieure à 10^{-6} et la pureté spectrale inférieure à -30 dBm soit 0,001mW correspondant à la puissance des harmoniques générée pour une fondamentale unitaire.

Le couplage de la source à la cellule est réalisé grâce à deux miroirs optiques paraboliques hors-axe de focale 100 mm, et des fenêtres en Téflon (transparentes au rayonnement THz) assurant l'étanchéité de la cellule tout en permettant l'injection du faisceau.

La détection se fait via les détecteurs Zero Biased Diode produits par la société *Virginia Inc* (VDI), basé sur la technologie de diode Schottky, décrits section 2.4.2 page 89.

Ils sont reliés à une détection synchrone DSP 7230 Lock-in Amplifier *Ametek*.

Les séquences d'émission-acquisition sont réalisées via une interface LabView permettant de piloter le système.

La cellule, en inox initialement, a une longueur totale d' 1,4 m, des brides de pompage et d'injection de gaz permettent de réaliser des mesures soit en flux de gaz soit en statique.

Un groupe de pompage, composé d'une pompe primaire à spirales sèche nXDS6i, de débit $6 \text{ m}^3/\text{h}$, couplé à une pompe turbomoléculaire nEXT240, de débit 240 l/h, de la marque *Edwards*, permettent d'atteindre des vides bien inférieurs au μbar , en des temps très courts inférieurs à la minute. Un jeu de deux jauges capacitives de mesures de pression Ceravac CTR100 et un contrôleur à deux voies de lecture, produits par la société *Leybold*, permettent de mesurer continuellement la pression du μbar à la pression atmosphérique avec une incertitude inférieure à 0,5%.

La figure 3.6 page suivante illustre le spectromètre et les différents éléments le constituant.

Phénomène d'adsorption-désorption. Nous avons choisi N_2O pur comme gaz test. Le protoxyde d'azote est un puissant gaz à effet de serre ayant un pouvoir de réchauffement global sur 100 ans 310 fois plus élevé qu'une masse équivalente de dioxyde de carbone. Il participe donc grandement au réchauffement climatique de la planète, et contribue également au phénomène de destruction de la couche d'ozone. C'est donc un gaz d'intérêt environnemental majeur, polaire constituant une toupie linéaire, idéal pour calibrer en fréquence et en intensité une expérience de spectroscopie submillimétrique. Nous nous sommes rapidement aperçus qu'en travaillant avec un gaz statique en cellule, on observait

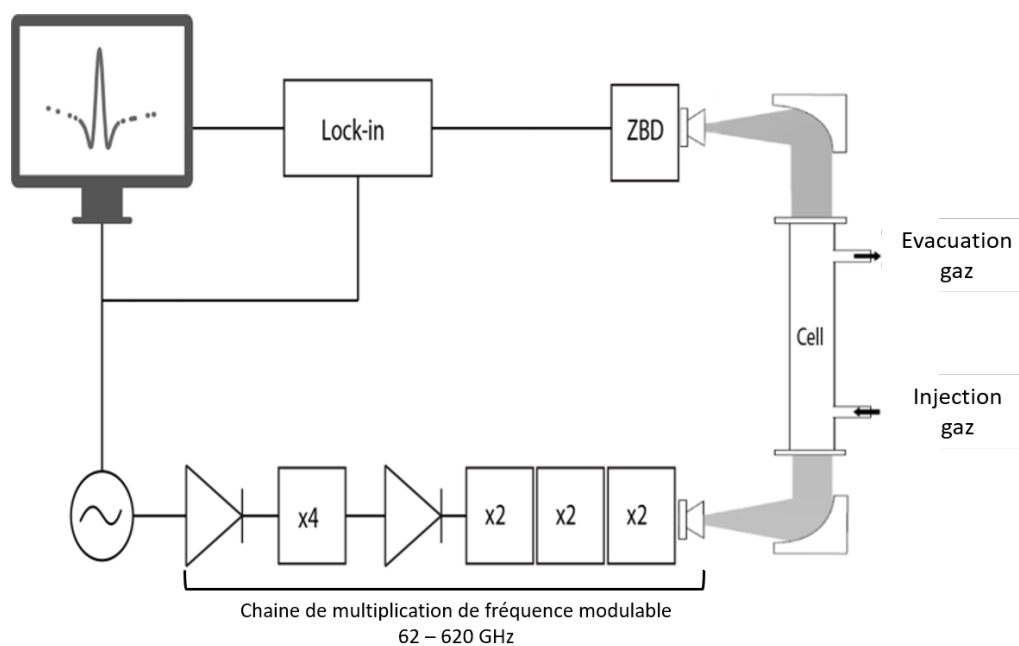


FIGURE 3.6 – Schéma du spectromètre

un phénomène d'adsorption-désorption des composés polaires sur les parois, d'autant plus important que la concentration est forte, rendant les mesures problématiques.

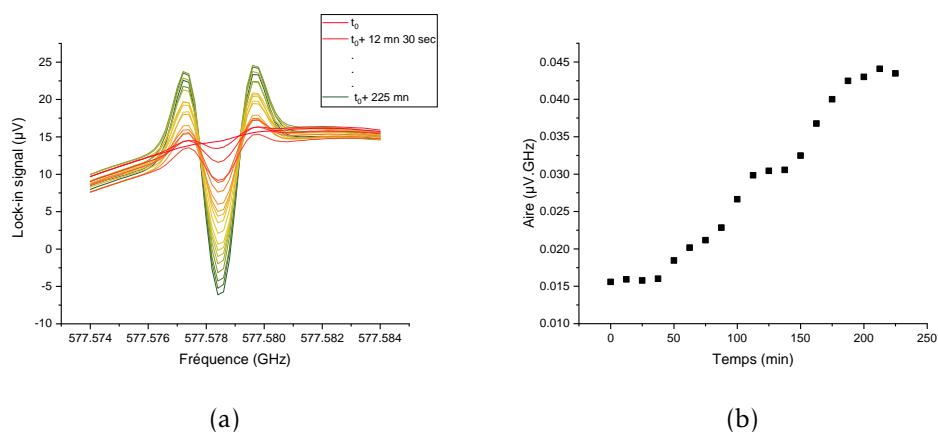


FIGURE 3.7 – Désorption de N_2O dans la cellule vide, après adsorption de de N_2O pur. a) spectre FM-2F de la transition $J = 23 \rightarrow 22$ de N_2O au cours du temps, avec $m = 1,08 \text{ MHz}$, $f_m = 30 \text{ kHz}$, et $P \sim \mu\text{bar}$. b) Evolution de l'aire de la raie au cours du temps.

La figure 3.7 montre le signal moléculaire de la transition rotationnelle $J = 23 \rightarrow 22$ de N_2O ainsi que l'aire de la courbe en fonction du temps dans la cellule pompée et isolée, qui montre qu'un grand nombre de molécules précédemment adsorbées sont désorbées des parois au cours du temps, et ce même lorsque la pression est très faible (\sim quelques

μbar), et suggère donc un "effet mémoire" de la cellule. Des recherches bibliographiques et des expériences nous ont montré que pour limiter ce phénomène, inhérent à la détection de traces, il est préférable de travailler avec un flux de gaz plutôt qu'en statique, et de privilégier les matériaux inertes tels que le verre ou le PTFE [127, 128].

Nous avons pu comparer l'adsorption sur les parois avec une cellule en verre, de 1 m de longueur équipée de fenêtres en Teflon également, équipant un autre spectromètre sub-mm à chaîne de multiplication de fréquence.

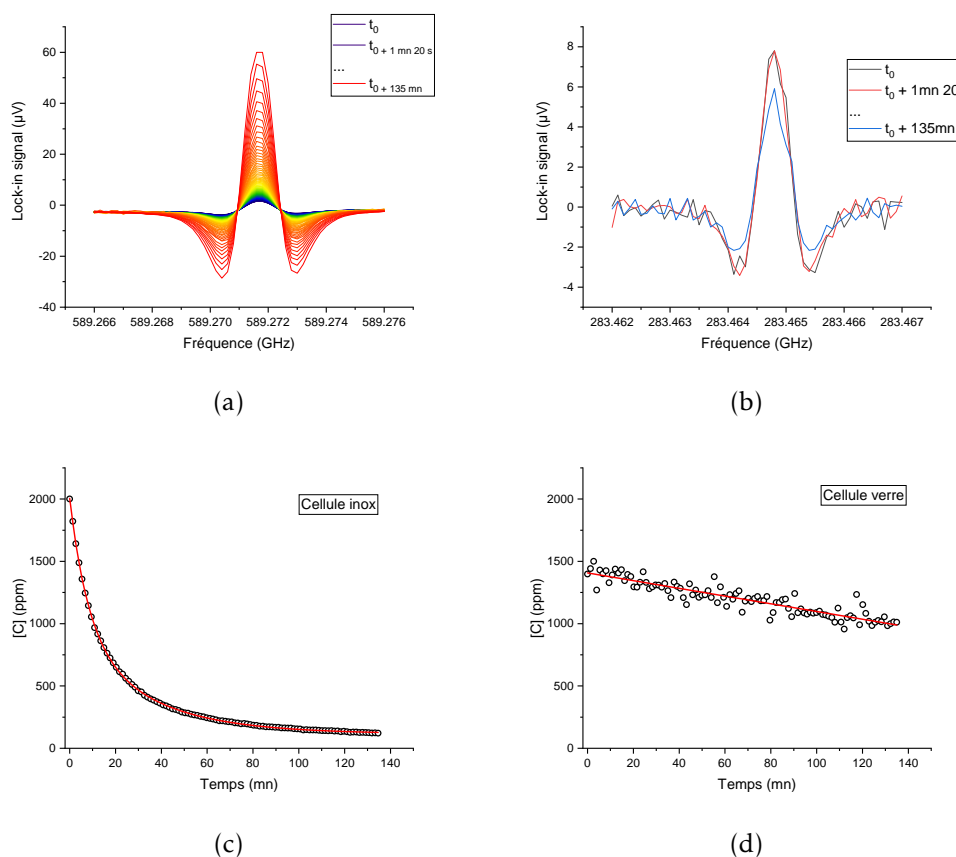


FIGURE 3.8 – Adsorption de SO_2 au cours du temps sur les parois de la cellule en fonction du matériau. Haut) Spectre de SO_2 au cours du temps, a) à 589,271GHz et 230 μbar , avec $m = 0,896 \text{ MHz}$ et $f_m = 30 \text{ kHz}$, avec la cellule en inox et b) à 283,465GHz et 100 μbar , avec $m = 0,220 \text{ MHz}$ et $f_m = 20 \text{ kHz}$, avec la cellule en verre. Bas) Décroissance de $[\text{SO}_2]$ au cours du temps pour la cellule c) en inox et d) en verre.

La cinétique d'adsorption sur les parois peut être modélisée au premier ordre par une équation de diffusion reliant l'évolution de la concentration de l'espèce dans le temps à un terme de diffusion fonction de la géométrie du système considéré et à la concentration. Le temps caractéristique de décroissance est proportionnel au coefficient de diffusion et

inversement proportionnel à la pression¹²⁹⁻¹³¹.

Les cellules n'étant pas parfaitement étanches, l'entrée d'air « parasite » entraîne un effet de dilution de l'échantillon. Dans ce cas, le taux de fuite, indépendant de la pression et constant, suggère un taux de dilution constant et donc une décroissance linéaire de la concentration.

Afin d'évaluer l'effet de l'adsorption sur un gaz dilué, nous avons utilisé SO_2 à 2000 et 1500 ppm respectivement pour la cellule inox et verre, concentrations permettant d'obtenir des SNR suffisamment élevés pour clairement mettre en évidence le phénomène.

L'expérience consiste à injecter une pression de gaz en cellule et à scanner en continu la même transition dans le temps afin d'évaluer l'évolution temporelle de la concentration.

Les figures 3.8a page précédente et 3.8b page précédente montrent les spectres bruts des transitions $33_{1,33} \rightarrow 32_{0,33}$ et $16_{0,16} \rightarrow 15_{1,15}$, à 230 μbar et 100 μbar de pression, avec des concentrations initiales de 2000 et 1500 ppm, respectivement, pour la molécule SO_2 . Les transitions ont été ciblées en fonction des bandes d'émission de chaque spectromètre, et les pressions adaptées au régime "critique" des transitions (pression de transition entre régime Doppler et collisionnel, permettant de maximiser l'amplitude du signal, comme nous verrons section 3.1.4 page 122).

Nous voyons clairement sur les figures 3.8c page précédente et 3.8d page précédente que pour la cellule en inox, deux tiers des molécules sont adsorbées dans les 20 premières minutes, tandis que pour la cellule en verre, la linéarité de la décroissance suggère que c'est majoritairement l'effet de dilution dû à une remontée en pression de 30 μbar en 140 minutes de la cellule qui en est responsable.

Nous avons donc opté pour une cellule en verre, de longueur 1,40 mètre.

La comparaison avec le même spectromètre a été effectuée et montre que l'effet d'adsorption n'est pas mis en évidence et est négligeable. Le taux de fuite, plus important avec la cellule en verre réalisée, ne permet pas de mesures en statique sur des échelles de temps aussi importante que précédemment. Aussi nous avons choisi de montrer la comparaison sur les échelles de temps les plus longues permettant de mieux mettre en évidence le phénomène bien que les spectromètres, transitions et conditions expérimentales ne soient pas identiques.

3.1.4 Caractérisation de l'instrument

Choix de la gamme spectrale et mesure de la bande d'émission

La figure 3.9 page suivante présente le profil d'émission de la source pour l'étage 4, émettant dans la gamme 530-630 GHz. Le profil 3.9a page ci-contre, mesuré en Volt via la détection synchrone, peut être converti en puissance via la réponse du détecteur. Le

détecteur utilisé est le *WR1.5ZBD* de *VDI*, couvrant la gamme de fréquence 500-750 GHz, et présente une réponse comprise entre 600 et 2300 $V \cdot W^{-1}$ entre 530 et 630 GHz avec une dizaine de points mesurés et fournis par le constructeur, représenté sur la figure 3.9b. La réponse du détecteur est sous-échantillonnée pour permettre une conversion rigoureuse entre signal mesuré et puissance mais permet d'estimer la puissance mesurée sur les points expérimentaux correspondants. Le profil 3.9c représente donc la puissance mesurée en fonction de la fréquence en « configuration cellule », soit la puissance disponible pour les mesures spectroscopiques. Le profil présente de fortes discontinuités, avec des trous entre 590-595 et 600-606 GHz où l'émission est nulle.

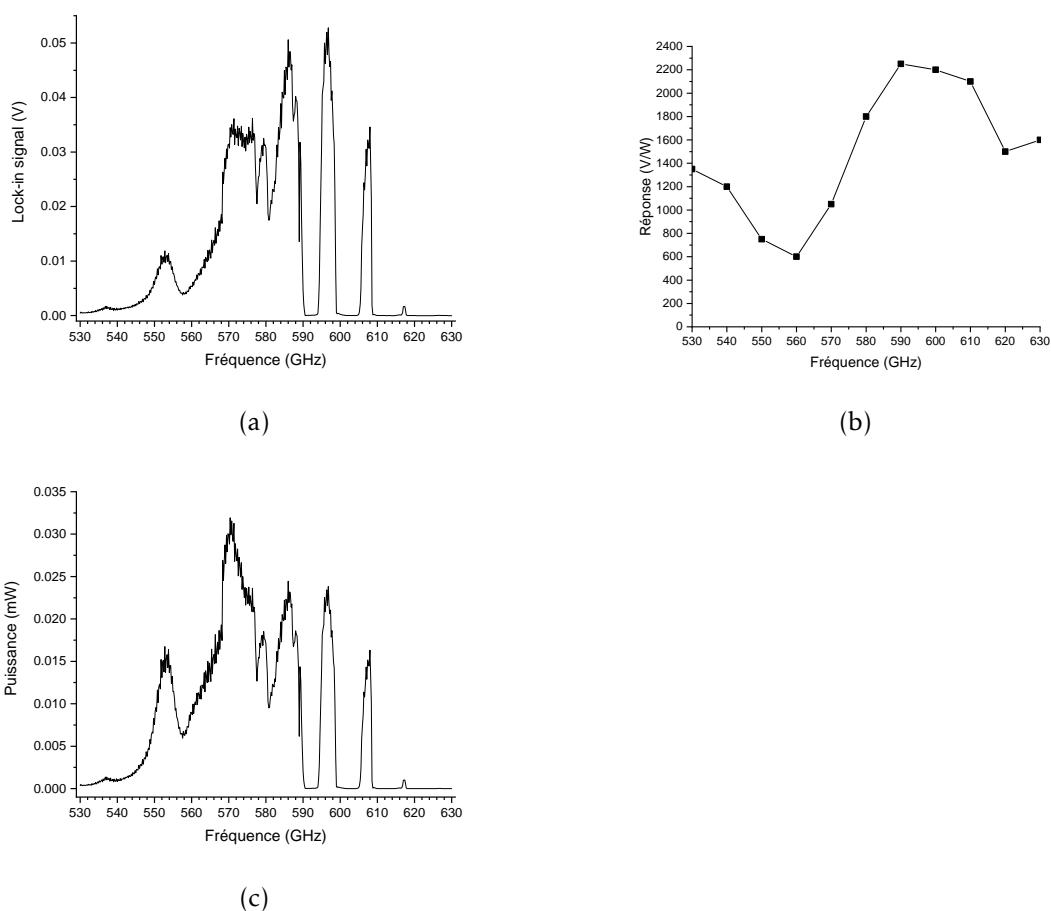


FIGURE 3.9 – Profil d'émission de la bande 4 de la source *Lytid* en fonction de la fréquence, à travers la cellule sous-vide, en Volt en a), réponse du détecteur en fonction de la fréquence en b) (données constructeur), et profil de puissance en fonction de la fréquence, estimé via la courbe de réponse du détecteur c).

Compte tenu des composés réglementés ciblés (1.3.1 page 27) et de leurs transitions

rotationnelles associées, référencées dans HITRAN et JPL, accessibles pour les différentes bandes d'émission de la source avec leurs puissances significatives respectives (voir 3.2 page 110), la bande d'émission la plus haute en fréquence, entre 530 et 620 GHz (rang de multiplication 32), était le meilleur choix en termes de nombres de composés détectables et d'intensité de raie. En effet, comme le montre la figure 3.10, hormis les deux hydracides dont les premières transitions rotationnelles ($0 \rightarrow 1$) sont à des fréquences au-delà de la limite haute de la source (respectivement autour de 626 GHz et 800 GHz pour *HCl* et *HF*, tout deux présents uniquement à des niveaux sub-ppm sur site à l'émission), l'ensemble des composés réglementés, et émis en quantités non négligeables, ainsi que bon nombre des COV_s polaires légers (cf. section 4.3.1 page 160), présentent des transitions rotationnelles intenses dans cette gamme spectrale. Pour les COV, nous n'avons affiché sur la figure 3.10 que le méthanol (*CH₃OH*) et le formaldéhyde (*H₂CO*) par souci de lisibilité, mais des composés tels que l'acétaldéhyde, l'acétonitrile et l'acétone par exemple présentent des raies d'intensité comparables.

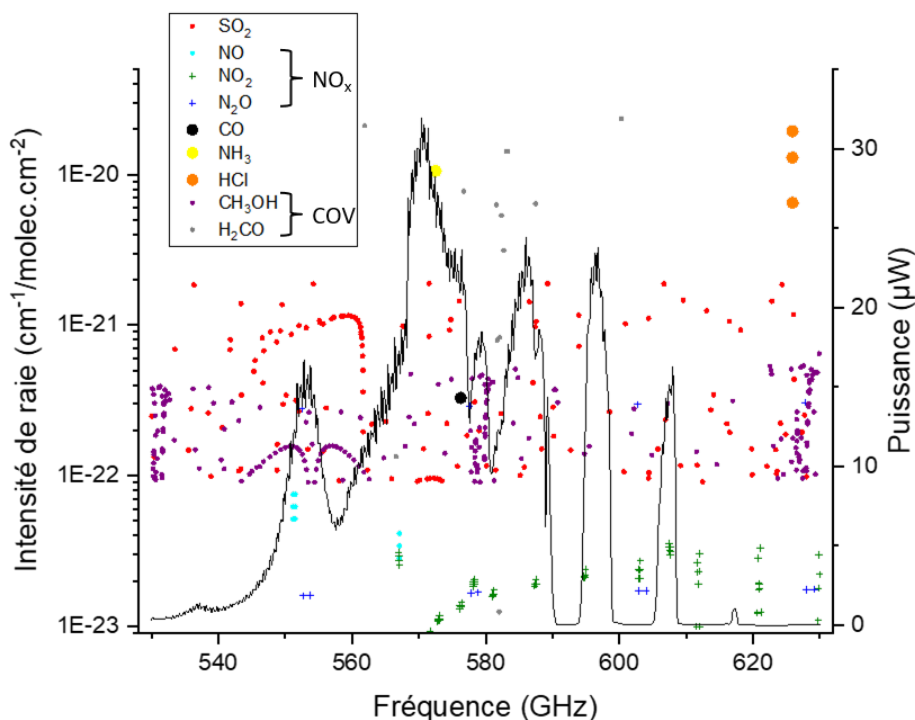


FIGURE 3.10 – Intensité de raie en fonction de la fréquence des composés réglementés pour la bande d'émission entre 530 et 620 GHz, tabulée dans JPL^{58,59}, et profil d'émission de la source en configuration cellule (figure 3.9c page précédente).

Les premières transitions d'*HCl* à 625,9 GHz ne sont donc pas détectables, et nous

avons sollicité le fabricant pour travailler à l'extension spectrale de la source jusqu'à cette fréquence, compte tenu de l'intérêt environnemental que présente ce composé au regard de sa toxicité.

La puissance accessible en « configuration cellule », de quelques dixièmes de mW, est de l'ordre de quelques % de la puissance totale délivrée par la source, illustrée sur la figure 3.2 page 110 en bas à droite.

Plusieurs facteurs peuvent être avancés pour expliquer cet écart extrêmement important. Les puissances d'émission de sources fournies par les constructeurs peuvent être mesurées en « champ proche », source et détecteur à quelques cm, voire « guidées », avec des puissances mètres calibrés. Les conditions expérimentales ne sont pas précisées et les spécifications des détecteurs non fournies, mais à très courte distance, avec un détecteur offrant de meilleures performances, on peut raisonnablement supposer obtenir plus de puissance qu'en configuration cellule. Les fenêtres de la cellule, en Téflon, montrent des transmissions légèrement supérieures à 90 % seulement, et atténuent donc le faisceau notablement ($\sim 20\%$). Compte tenu de la divergence du faisceau, sa collimation, bien que censée être optimale, ne garantit pas que l'intégralité du faisceau est refocalisée sur le détecteur sur une telle distance de propagation. De par leur conception, utilisant des guides d'ondes millimétrique rectangulaires pour propager le signal, les technologies à base de diode Schottky sont sensibles à la polarisation et possèdent un axe propre de polarisation rectiligne, le faisceau émis est donc polarisé et sa détection ne peut se faire qu'à condition que le champ électrique soit polarisé dans la même direction. La source *Lytid* est polarisée horizontalement. Nous avons réalisé des mesures afin d'évaluer à quel point le signal détecté était rectilignement polarisé en configuration cellule en faisant varier uniquement la direction de polarisation de détection grâce à une monture rotative sur laquelle le détecteur a été placé. Nous avons ainsi pu faire varier la direction de polarisation du détecteur, de horizontale à verticale, et mesurer le signal détecté en configuration cellule.

La figure 3.11 page suivante montre le signal relatif normalisé à la valeur totale du signal (la somme de tous les signaux) exprimé en pourcentage en fonction de l'angle de déviation de la direction de polarisation du détecteur. La courbe en forme de lobe indique une polarisation linéaire, avec un maximum attendu en polarisation horizontale, mais ne représentant que moins de 20% du signal total mesuré dans toutes les directions. Les contributions, relativement importantes de 15, 10 et 5% lorsque la direction varie de 15 degrés respectivement de la polarisation horizontale dans chaque direction montre que la direction de propagation n'est pas conservée lors de la propagation. Nous ne mesurons ainsi pas plus que 20% du signal en polarisation horizontale, ce qui peut expliquer en partie l'écart entre signal théoriquement émis et détecté, les puissance-mètres n'étant pas

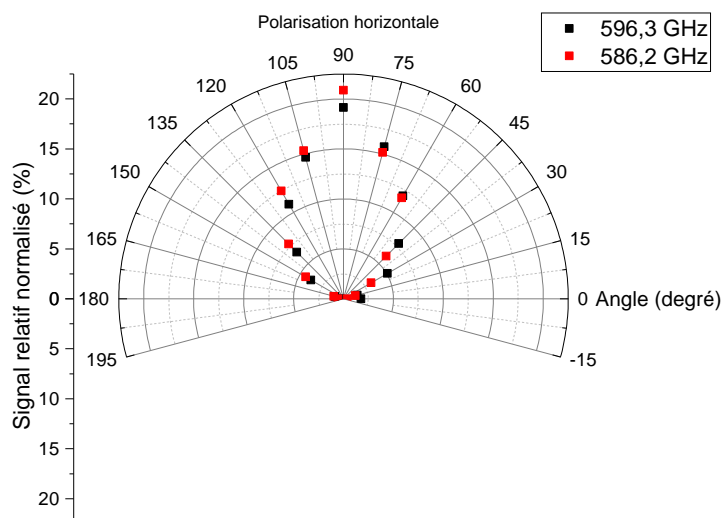


FIGURE 3.11 – Signal relatif normalisé à la valeur totale en fonction de l’angle de déviation de la direction de polarisation du détecteur, à 596,3 GHz en noir et 586,2 GHz en rouge. La polarisation horizontale correspond à la position à 90° et la polarisation verticale à 0° . Les mesures ont été effectuées en modulation d’amplitude avec une fréquence de modulation f_m de 20 kHz.

sensibles à la polarisation du champ.

Sources de bruits

Dans un conducteur, sous une agitation thermique, le mouvement aléatoire des électrons génère des variations de potentiels induisant un bruit « thermique », proportionnel à la température ainsi qu’à la résistance du matériau.

Dans les semi-conducteurs, la génération aléatoire des porteurs au travers d’une jonction, proportionnellement au courant qui traverse le composant, induit une fluctuation du courant. Ces fluctuations génèrent ainsi un bruit, proportionnel au courant traversant la barrière de potentiel ainsi qu’à la bande passante du système.

Les contributions de ces deux sources de bruits contribuent au NEP du détecteur et sont relativement faibles pour les détecteurs Schottky compte tenu de leur NEP élevée.

A basse fréquence, dans les semi-conducteurs, la présence de défauts et d’impuretés entraîne la libération aléatoire de porteurs, et l’inhomogénéité des matériaux en surface et aux interfaces entre couches entraîne des phénomènes de création-recombinaison de paires électron-trou, générant ainsi des fluctuations de courant. Ces fluctuations constituent un bruit, dit bruit de scintillement, proportionnel au composant lui-même via un coefficient

caractéristique, au courant continu qui le traverse, et inversement proportionnel à la fréquence. C'est la source de bruit prépondérante pour les détecteurs Schottky utilisés, la fréquence de modulation sera donc choisie aussi élevée que possible compte tenu du temps de réponse du détecteur afin d'en limiter sa contribution¹³².

Bruit dans les circuits non linéaires. Dans les oscillateurs, les amplificateurs, les multiplicateurs et diviseurs de fréquence, des modulations sont engendrées par les sources de bruits des composants utilisés.

Le bruit total d'un système est la somme de tous les bruits présents au sein du système, si l'on considère que les bruits ne sont pas corrélés entre eux.

Le bruit d'un oscillateur est caractérisé par son bruit d'amplitude et son bruit de phase. Ils sont calculés en faisant le rapport, à une distance f_m de la porteuse, dans une largeur de bande unitaire, des puissances portées par les bandes de modulations d'amplitude et de phase par rapport à la puissance porteuse. Ce rapport est exprimé en dB_c .

Les fluctuations générées par les sources de bruit du composant actif induisent :

- un bruit d'amplitude, proportionnel au facteur de bruit de la source basse fréquence (en $1/f_m$), au coefficient de non linéarité, et inversement proportionnel au carré du facteur de qualité du circuit résonnant, défini comme le ratio entre l'énergie maximale emmagasinée et celle dissipée par période par le circuit ;
- un bruit de phase, qui varie en fonction du facteur de bruit de la source, de l'inverse du carré du facteur de qualité du circuit résonnant, et de l'inverse du carré de la pulsation de bruit f_m , et varie donc en $1/f^3$.

Un multiplicateur de fréquence présente un bruit linéaire, lié aux pertes et aux bruits propres des diodes le constituant, ainsi qu'un bruit non linéaire, lié à la multiplication des bruits d'amplitude et de phase du signal l'alimentant. Un multiplicateur de fréquence de rang N dégrade le bruit de phase d'un oscillateur de $20 \log_{10}(N)$. Un rang de multiplication de 32 ajoute donc 30 dB au bruit de phase du signal d'entrée.

Le bruit de la chaîne de mesure va donc être fonction du bruit du signal délivré par synthétiseur RF, multiplié par la chaîne de multiplication, auquel se rajoute le bruit propre à la chaîne, ainsi que du bruit du détecteur et de la détection synchrone.

Nous avons effectué des mesures en vue d'évaluer la stabilité d'émission de la source dans le temps à une fréquence donnée, comme le montre la figure 3.12 page suivante.

Ainsi, le signal détecté est relativement constant, la déviation sur 100 minutes n'excède pas 0,5% avec un temps de mesure de 600 ms par points, l'émission de la source en continu montre une grande stabilité dans le temps.

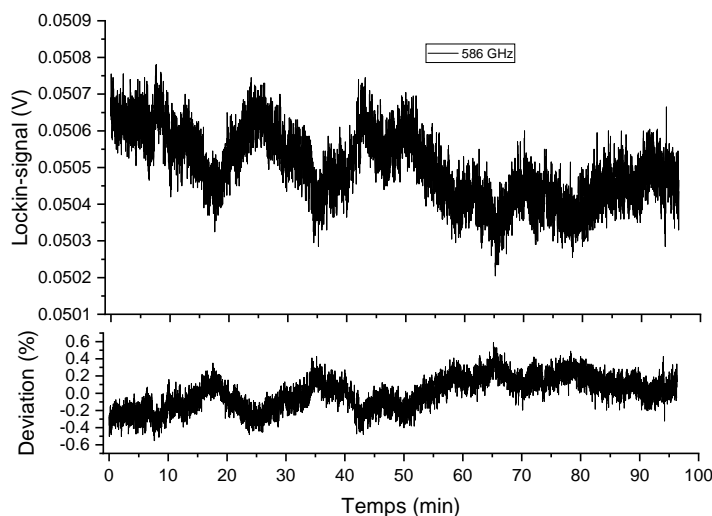


FIGURE 3.12 – Signal mesuré à 586 GHz en modulation d’amplitude, avec $f_m = 20$ kHz et 600 ms de temps d’intégration par points, en fonction du temps (en haut) et déviation par rapport à la valeur moyenne (en bas) en %.

Paramètres et temps d’acquisition

Le temps d’acquisition d’un spectre dépend de la fréquence et du temps d’échantillonnage. La pureté spectrale du synthétiseur est telle que toute fonction d’appareil est négligeable et, par conséquent, les profils de raies observés sont de nature purement moléculaires. Avec une sensibilité et sélectivité de détection optimisée à une pression critique inférieure au *mbar* (cf fig. 3.14a page 124), dans un régime où les largeurs collisionnelles et Doppler sont du même ordre, les largeurs typiques des raies mesurées sont de l’ordre du MHz en pleine largeur à mi-hauteur (FWHM). Une raie s’étend sur quelques MHz, et un pas de 200 kHz permet de décrire suffisamment une raie avec plus d’une dizaine de points. Le signal mesuré résulte de la convolution entre le signal reçu par le détecteur et démodulé par la détection synchrone, et son évolution est régie par une équation différentielle du premier ordre. Le régime stationnaire est donc atteint à 95% après 3 fois le temps caractéristique. Le temps d’intégration de la détection synchrone détermine la qualité du filtrage, et un temps d’acquisition au moins trois fois supérieur est choisi. Avec des temps d’intégration de l’ordre d’une ou quelques centaines de ms, soit des temps d’acquisition de quelques dixièmes à quelques secondes par points, un spectre d’une cinquantaine à une centaine de points s’enregistre entre une trentaine de secondes et une à deux minutes. Typiquement, un spectre résolu avec 100 points et 500 ms de temps d’intégration soit 1,5 s de temps d’acquisition par point s’effectue en 2 min et 30 s, et offre de très bons SNR. Ce temps est réduit à 30 s pour 50 points et 200 ms de

temps d'intégration, ce qui peut être suffisant pour résoudre la raie.

Les paramètres de modulation, fréquence et profondeur, doivent être choisis en tenant compte de plusieurs éléments :

- La fréquence de modulation va être choisie aussi haute que possible afin de réduire le bruit de scintillation du détecteur, en tenant compte de son temps de réponse de 4 μ s, et du temps d'échantillonnage. Des fréquences de modulation de quelques dixièmes à quelques dizaines de kHz sont un bon compromis.
- La profondeur de modulation doit être choisie inférieure ou égale à la largeur de raie moléculaire afin de "résoudre" le signal sans le déformer.

L'apport de la modulation de fréquence avec détection à la seconde harmonique est illustré sur la figure 3.13 page suivante, où les spectres AM et FM-2F de 1500 ppm de SO_2 ont été réalisés avec les mêmes paramètres d'échantillonnage, à savoir un pas en fréquence de 200 kHz, un temps d'intégration de 200 ms par point, et 100 points, soit une durée d'acquisition de 1 min, et la même fréquence de modulation $f_m = 45$ kHz. Le spectre en modulation d'amplitude présente un SNR de l'ordre de 5, tandis celui du spectre FM-2F est de 1500, soit 300 fois supérieur. Les SNR ont ici été évalués sur les spectres bruts comme le ratio de l'amplitude du signal sur l'amplitude du bruit de la ligne de base, afin de limiter les effets induits par une soustraction de ligne de base. Le bruit a été estimé en calculant l'amplitude maximale entre deux points consécutifs sur la ligne de base, méthode tendant à « surestimer » comparé à un bruit déterminé statistiquement via la déviation standard, mais permettant de s'assurer que le SNR est au moins égal à la valeur annoncée. La LOD, limite à partir de laquelle on ne distingue plus l'absorption moléculaire du bruit, est définie comme le rapport entre la concentration détectée et le SNR. Ainsi, sur cette transition de SO_2 , en modulation d'amplitude la LOD n'est que de 300 ppm tandis qu'elle est de l'ordre du ppm en modulation de fréquence.

A basse pression et à température constante, la largeur de raie est fixe et est proche de la largeur *Doppler*. Dans la référence⁴, l'équipe THz du LPCA a pu montrer que, en fixant la profondeur de modulation égale à la largeur *Doppler* $m = \Delta\nu_D$, le signal modulé en fréquence a une amplitude maximale pour une pression dite "critique" où les largeurs *Doppler* et collisionnelles sont égales. En régime *Doppler*, le signal augmente « quasi-linéairement » avec le nombre de molécules, soit la pression, jusqu'à la pression critique. A plus hautes pressions, la largeur de raie augmente et la profondeur de modulation devient insuffisante, ce qui entraîne une diminution du signal. La figure 3.14a page suivante montre l'amplitude du signal, modulé en fréquence détecté en 2nde harmonique (2F), en fonction de la pression pour la transition $33_{1,33} \rightarrow 32_{0,33}$ à 589,271 GHz du dioxyde de soufre. La demi-largeur *Doppler* correspondante est égale à $\Delta\nu_D = 0,451$ MHz. Le gaz utilisé est un gaz étalon contenant 20 ppm de SO_2 , 70 ppm de CO , 40 ppm de NO , 10% de

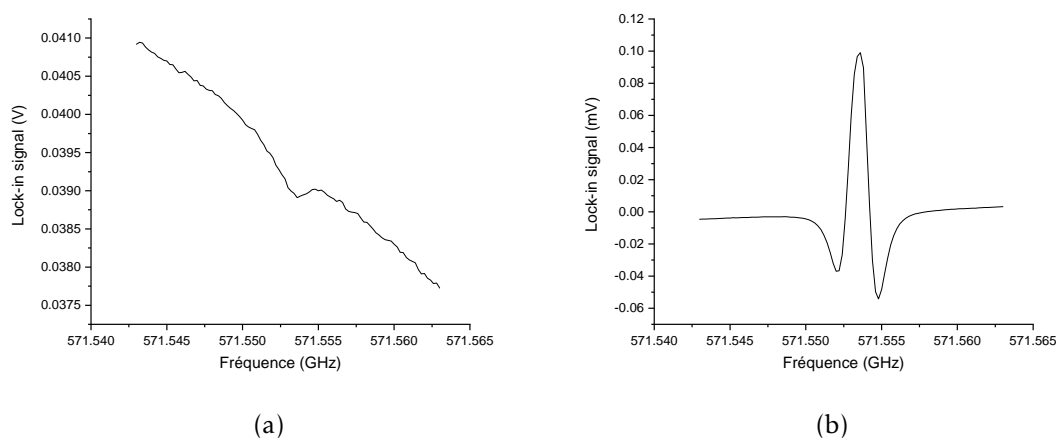


FIGURE 3.13 – Spectres de la transition $J = 30_{0,3} \rightarrow 31_{1,31}$ de 1500 ppm de SO_2 à 250 μbar en statique, de transmission en AM avec $f_m = 45$ kHz en a), et FM-2F avec $f_m = 45$ kHz et $m = 900$ kHz en b). Les SNR sont de l'ordre de 5 et 1500 respectivement.

CO_2 et le reste de N_2 . Les paramètres de modulation sont $m = 0,9$ MHz et $f_m = 30$ kHz, et l'élargissement collisionnel par N_2 correspondant est égal à $\gamma_{col(\text{N}_2)} = 2,895$ MHz/mbar¹³³. Le signal est maximal à la pression de 200 μbar tandis que la pression critique calculée $\frac{\Delta\nu_D}{\gamma_{col\text{N}_2}}$ est égale à 156 μbar . Cet écart peut être dû à la présence d'autres composés à l'état de trace ainsi qu'au CO_2 présent à 10%.

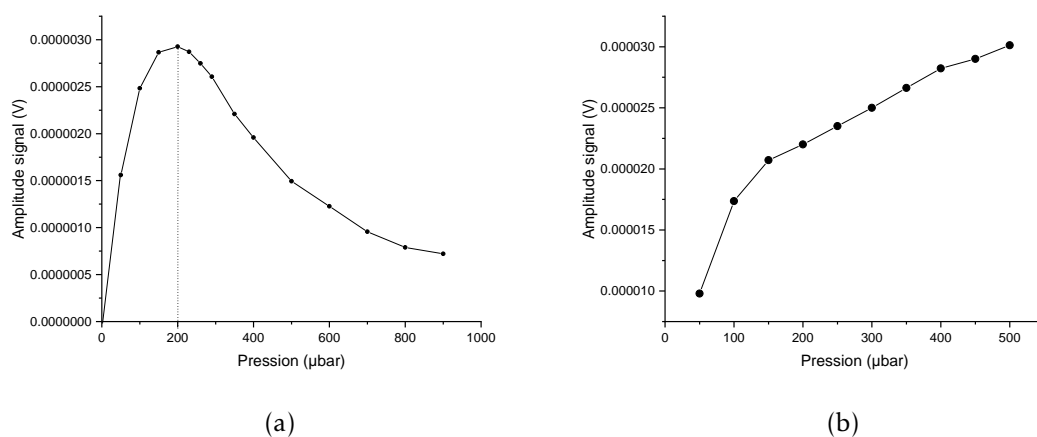


FIGURE 3.14 – Amplitude du signal FM-2F en fonction de la pression pour la transition $J = 33_{1,33} \rightarrow 32_{0,33}$ à 589,271 GHz de SO_2 , à 20 ppm avec $m = 0,9$ MHz et $f_m = 30$ kHz en a), et de 100 ppm avec $m = 0,9$ MHz jusqu'à 160 μbar puis $m = \gamma_{col(\text{N}_2)}$ et $f_m = 30$ kHz en b).

Ainsi, en fonction du composé ciblé, en fixant la profondeur de modulation égale à

largeur *Doppler* et la pression proche de la pression "critique" de transition entre régime *Doppler* et collisionnel, on maximise l'amplitude du signal tout en conservant la plus grande sélectivité possible. En adaptant la profondeur de modulation à la largeur de raie en fonction de la pression, le signal augmente néanmoins, comme le montre la figure 3.14b page ci-contre. La profondeur de modulation peut aussi être adaptée à la largeur de raie en régime collisionnel afin de maximiser l'amplitude du signal à une pression fixée, ce qui peut être utile dans le cas d'une détection multi-composés par exemple, les composés ciblés ayant des pressions critiques comprises entre 150 et 300 μbar , ou pour augmenter le signal dans le cas d'une sensibilité insuffisante, la sélectivité ne sera alors plus optimale et devra être considérée.

En modulation de fréquence, les limites de détection de composés tels que SO_2 , NH_3 , CO , etc... varient de l'ordre de quelques centaines de ppb à quelques centaines de ppm en fonction de l'intensité d'absorption, soit deux ordres de grandeur environ de plus qu'en absorption directe. En revanche, la quantification absolue et directe via l'aire de la raie comme sur un profil d'absorption original n'est plus possible. La quantification sur des signaux modulés en fréquence ne peut se faire que de manière relative en utilisant une référence. Nous reviendrons en détail sur ce point dans la section suivante 3.2 page 130.

Détermination des limites de détection du spectromètre.

Les performances du spectromètre pour notre application vont dépendre principalement de sa sensibilité à détecter de faibles concentrations, de la précision associée à cette mesure, et du temps de mesure.

Pour déterminer les LOD sur des gaz étalon, nous avons choisi une constante de temps de l'ordre de la seconde (1,5 s) avec 500 ms de temps d'intégration, nous permettant d'enregistrer un spectre de 50 points avec un pas fréquentiel de 200 kHz en 1 min et 25 secondes. Pour NO , compte tenu de sa faible intensité de raie, bien que tout juste détectable avec la même constante de temps, un temps d'intégration de 2 s soit 6 s par points a été utilisé afin de réduire le bruit suffisamment pour détecter clairement le signal, conduisant à un temps d'acquisition de 3 min. Pour des largeurs de raies de l'ordre du MHz en modulation d'amplitude, nous résolvons la raie en modulation de fréquence avec une vingtaine voire une quarantaine de points, nous garantissant une résolution spectrale satisfaisante pour faire du traitement de spectre et de la détection de routine.

Nous avons déterminé les LOD des composés réglementés détectables avec notre spectromètre, pour lesquels nous avons pu obtenir des gaz étalons, à savoir SO_2 , CO , NH_3 , NO . Il s'agit de gaz calibrés disponibles au CVE avec des concentrations de travail ciblées, comme le montre la figure 3.15 page suivante.

Ainsi, comme le montre la figure 3.15a page suivante pour la molécule SO_2 , nous

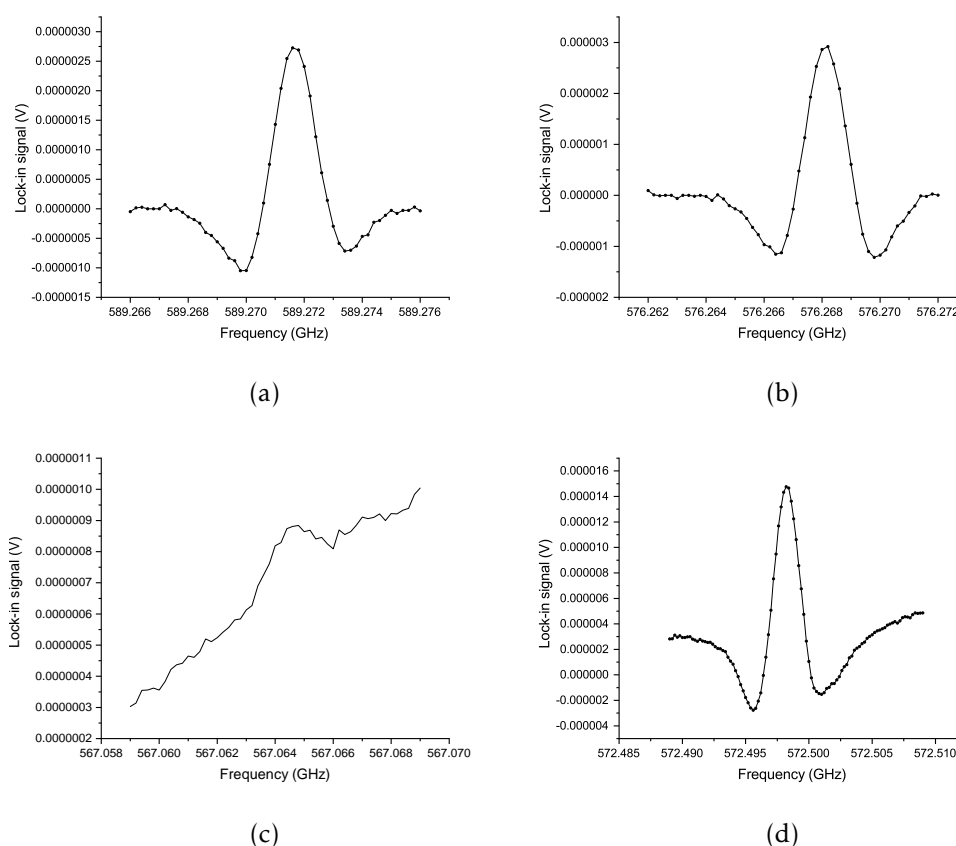


FIGURE 3.15 – Spectres FM-2F à 350 μ bar en flux, avec $m = 1,38$ MHz et $f_m = 30$ kHz de a) 20 ppm de SO_2 , b) 73 ppm de CO et c) 40 ppm de NO , et d) à 265 μ bar en flux, avec $m = 1,7$ MHz et $f_m = 30$ kHz pour 41 ppm de NH_3 . Transitions listées sur le tableau 3.2 page ci-contre.

obtenons un SNR d'environ 40 pour une concentration d'environ 20 ppm, soit une LOD de 500 ppb à 1σ et de l'ordre du ppm en conservant un signal sur bruit à 2σ . Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 3.2 page ci-contre. Les incertitudes de mesure ont été évaluées via la répétabilité de la mesure sur une dizaine de spectres pour un même composé en calculant le rapport de la variation d'amplitude sur l'amplitude moyenne et est de l'ordre de 8%.

En fonction du composé ciblé, on observe de fortes disparités en termes de LOD : pour SO_2 , CO et NH_3 , elles sont de l'ordre du ppm voire sub-ppm, pour les composés nitreux en revanche, leurs plus faibles intensités d'absorption conduit à une LOD de l'ordre de 40 ppm pour NO , 10 ppm pour N_2O et plusieurs centaines de ppm pour NO_2 .

Dans le cas d'un gaz à l'état de trace, le coefficient d'absorption (en cm^{-1}), au centre de

| Molécule | Transition | ν_0 (GHz) | I $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$ | SNR | [C] (ppm) | LOD (ppm) |
|-----------------|--|------------------|---|-----|--------------|--------------|
| SO ₂ | $J = 33_{1,33} \rightarrow 32_{0,32}$ | 589,271 | $2,14 * 10^{-21}$ | 40 | 20 | 0,50 |
| CO | $J = 4 \rightarrow 5$ | 576,268 | $3,24 * 10^{-22}$ | 40 | 73 | 1,8 |
| NH ₃ | $J = 0_1 \rightarrow 1_0$ | 572,498 | $1,05 * 10^{-20}$ | 60 | 40 | 0,60 |
| NO | $J = 7_{5,-1,6} \rightarrow 6_{4,1,5}$ | 567,064 | $4,07 * 10^{-23}$ | 1 | 40 | 40 |

TABLEAU 3.2 – Molécules et transitions ciblées pour déterminer les LOD (à 1σ) via les SNR déduits des spectres sur la figure 3.15 page ci-contre.

la raie, est défini comme :

$$\alpha_{0,trace} = \frac{S\chi}{k_b T_0 \pi \gamma_{air}} \quad (3.2)$$

avec S l'intensité de raie en $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$, χ le facteur de dilution pouvant s'exprimer par $\chi = P_{partielle}/P_{tot}$, γ_{air} le coefficient d'élargissement de l'air en $\text{cm}^{-1}/\text{mbar}$, k_b la constante de Boltzmann en Hz/K et T_0 la température en K¹³⁴.

Il est intéressant de définir un coefficient d'absorption normalisé (Normalized Noise Equivalent Absorption - NNEA), adimensionné, qui équivaut au coefficient d'absorption du composé, rapporté à une longueur de trajet optique d'un mètre, en prenant en compte le SNR obtenu sur le composé en question :

$$NNEA = \frac{\alpha_{0,trace} L}{SNR} \quad (3.3)$$

Instrumentalement, on peut définir l'absorption minimum détectable en terme de gamme dynamique DR (Dynamic Range) dépendant des performances du détecteur NEP , de la bande passante de mesure Δf , du trajet optique L et de la puissance reçue P_0 ⁷⁶ :

$$\alpha_{min} = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{P_0}{P_0 - NEP \sqrt{\Delta f}} \right) \approx \frac{1}{L \cdot DR}, \quad (3.4)$$

$$\text{avec } DR = \frac{P_0}{P_0 - NEP \sqrt{\Delta f}} \gg 1$$

Le NEP étant déterminé pour une bande passante unitaire $\Delta f = 1$ Hz, ce coefficient peut être directement comparé au NNEA :

$$\alpha_{min} = \frac{NEP \sqrt{\Delta f}}{L P_{source}} \quad (3.5)$$

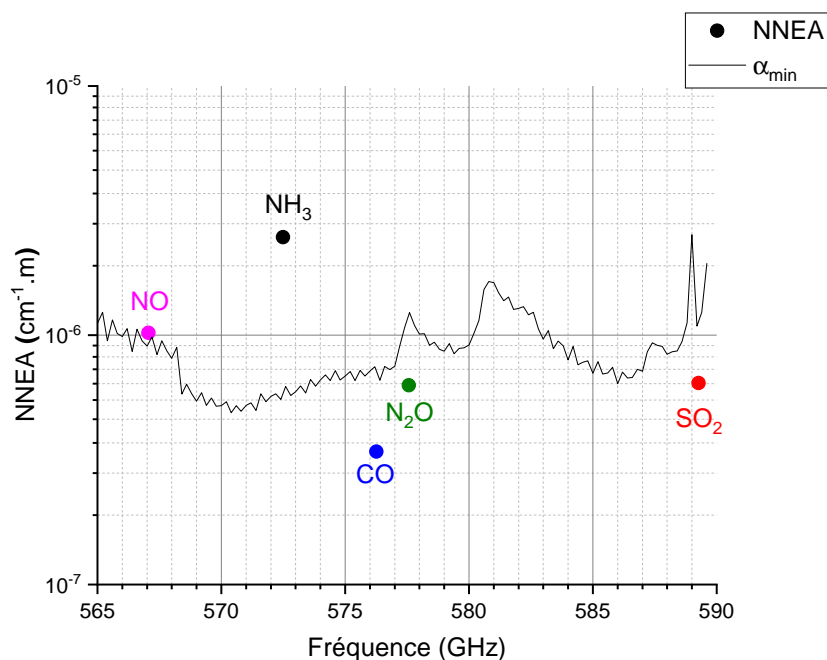


FIGURE 3.16 – Comparaison du NNEA et du coefficient instrumental d'absorption minimum détectable.

La figure 3.16 compare les NNEA des différents composés aux fréquences de transitions associées et le coefficient instrumental d'absorption minimum détectable. Les coefficients d'absorptions moléculaires déterminés sont relativement en bon accord avec le coefficient instrumental d'absorption attendu à ces fréquences. Les écarts peuvent être dus, d'une part, aux modulations de ligne de base, qui, bien que leurs effets soient réduits par la modulation de fréquence, vont influencer la sensibilité au même titre que la puissance. D'autre part, le *NEP* du détecteur, déterminé dans le cas de très faibles signaux (\sim nV), ne suffit pas à caractériser ses performances, les effets de saturation et de bruit de scintillement en fonction de la fréquence de modulation doivent également être pris en compte dans le cas de signaux plus élevés notamment¹³². Néanmoins, les valeurs globalement concordantes et plus élevées pour les coefficients d'absorption moléculaires (hormis pour *NH*₃) semblent indiquer que la puissance disponible est convenablement exploitée.

Pour les *COV_s*, les limites de détection doivent se déterminer au cas par cas selon les composés. Des seuils de détection ont été estimés à partir des LOD déterminées dans le tableau 3.2 page précédente et en prenant en compte les intensités de raie des *COV_s* ciblés. Ils varient typiquement du ppm à la centaine de ppm, ce qui est insuffisant pour une détection sans préconcentration compte tenu des valeurs relativement faibles sur site, largement inférieures au ppm, comme nous verrons au chapitre suivant 4 page 141. A

l'heure actuelle, seule une valeur de concentration totale en COVs est demandée par la réglementation.

Hormis pour les oxydes d'azote NO_x , pour lesquelles les intensités d'absorption tabulées sont relativement faibles ($\sim 10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$), les LOD obtenues, de l'ordre du ppm, sont globalement concordantes avec les VLE journalières, et les incertitudes associées peuvent être largement inférieures aux 20% préconisés à condition d'échantillonner sur des temps suffisants.

Le tableau 3.3 regroupe les LOD fournies par le constructeur pour l'AMS du CVE tableau 1.4 page 44 section 1.4.2 page 41 et celles obtenues avec notre spectromètre THz pour une durée d'acquisition de 1 min 25 s par composé. Hormis pour les composés nitrés pour lesquels notre sensibilité est un voire deux ordres de grandeur moindre, les sensibilités sont similaires pour les autres composés.

| | FTIR | THz |
|----------------|------------------|------------|
| Composé | LOD (ppm) | |
| SO_2 | 0,57 | 0,50 |
| CO | 1,3 | 1,8 |
| NH_3 | 0,43 | 0,6 |
| NO | 2,45 | 40 |
| NO_2 | 2,12 | 200 |
| N_2O | 1,11 | 10 |

TABLEAU 3.3 – Comparaison des limites de détection de l'AMS *Envea* et du spectromètre THz.

En considérant que les conditions de pression et de modulation sont identiques, et pour des composés de largeurs de raie Doppler et collisionnelles proches, le rapport d'intensité entre un gaz référence (de concentration connue) et un gaz cible, via le rapport des intensités des raies tabulées dans les bases de données, suffit pour déduire la concentration du gaz cible⁴.

Les pas fréquentiels et temporels choisis, nous permettent de résoudre suffisamment et complètement une raie avec un SNR suffisant pour effectuer un traitement de spectre. Par ailleurs, les fréquences centrales des transitions sont connues avec une précision telles qu'il est envisageable de n'enregistrer que quelques points autour de la raie : par exemple un point hors de la raie, un au minimum et un au centre de la raie. Ceci peut permettre de quantifier avec une précision suffisante tout en réduisant considérablement le temps de mesure. On pourrait même imaginer ne mesurer qu'un seul point (au centre

de la raie) pour les transitions les mieux déterminées. Ainsi, quelques points avec des temps d'intégration de l'ordre de 100 ms permettraient de quantifier avec une résolution temporelle de l'ordre de la seconde!

3.2 Modélisation de profil de raie modulé en fréquence

Des travaux récents ont montré la possibilité de réaliser un calibrage sur un gaz étalon permettant de quantifier un composé à condition de seulement connaître les conditions de pression et de modulation, sans qu'elles soient identiques^{91,135}. Ainsi, un échantillon inconnu peut être analysé qualitativement et quantitativement à condition de connaître l'intensité de raie des transitions mesurées, et les conditions expérimentales, de pression et de modulation associées à la mesure.

Le modèle, implémenté sous Matlab, est inspiré du programme développé par *Meriem Mouelhi* dans ses travaux de thèse, intitulée "Analyse de profils de raies rotationnelles de composés d'intérêt atmosphérique sondés dans le domaine TeraHertz"⁵⁴, qui s'appuie sur les travaux réalisés par *Dore et al.*¹³⁶, ainsi que par *Rohart et al.*¹³⁷. Ce travail a été effectué grâce aux échanges avec le professeur *François Rohart*, du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules - PhLAM de l'Université de Lille, spécialiste en analyse de profils de raies millimétriques notamment, ainsi que le professeur *Jean Vander Auwera*, co-directeur du laboratoire Spectroscopy, Quantum Chemistry and Atmospheric Remote Sensing - SQUARES de l'Université Libre de Bruxelles, spécialiste en analyse de profils de raies IR via FTIR notamment.

3.2.1 Théorie

En spectroscopie par modulation de fréquence et détection d'harmoniques, dans le cas de profils de raie de forme analytique de type gaussienne ou lorentzienne, dont les différentielles sont facilement calculables, il est relativement aisé d'obtenir le coefficient d'absorption, proportionnel à la dérivée n -ième pour une détection de la n -ième harmonique, comme discuté section 2.4.3 page 94. Néanmoins, lorsque l'on souhaite une description plus complète, prenant en compte à la fois l'élargissement Doppler, lié à l'agitation thermique, et l'élargissement collisionnel dépendant de la pression, le profil de Voigt, convolution des deux profils précédemment cités, est privilégié. Bien que sa définition soit relativement simple, son expression ne possède en revanche pas de forme analytique, et son calcul numérique a été l'objet de nombreux travaux, comme mentionné section 2.2.3 page 70.

La densité spectrale, soit le profil de raie dans le domaine fréquentiel, correspond à la

partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation temporelle $\phi(t)$ ¹³⁸ :

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t} \phi(t) dt, \quad (3.6)$$

avec $\omega = 2\pi\nu$ la pulsation.

Un profil de raie modifié par une onde sinusoïdale modulée en fréquence peut être déduit de la théorie de la modulation de fréquence en spectroscopie micro-ondes¹³⁹, et est donné par :

$$F(\bar{\omega}, t) = \text{Re} \int_0^{\infty} \exp \left[im \int_{t-T}^t \cos(\omega_m t') dt' \right] e^{-i\bar{\omega}T} \phi(T) dT, \quad (3.7)$$

avec $\omega(t) = \bar{\omega} - m \cos(\omega_m t)$ le désaccord en fréquence, m et ω_m respectivement la profondeur et la pulsation de modulation, et ω le désaccord en fréquence indépendant du temps.

Dans l'hypothèse de faibles absorptions, la loi de Beer-Lambert-Bouguer peut être linéarisée, et dans le cas de faibles modulations, quand ω_m est faible devant la largeur de raie, l'équation 3.7 devient :

$$F(\bar{\omega}, t) = \text{Re} \int_0^{\infty} \exp [imT \cos(\omega_m t)] e^{-i\bar{\omega}T} \phi(T) dT. \quad (3.8)$$

En utilisant la formule de Jacoby-Anger :

$$e^{iz \cos \theta} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n(z) e^{in\theta} = J_0(z) + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} i^n J_n(z) \cos n\theta, \quad (3.9)$$

le développement en série de Fourier de $F(\bar{\omega}, t)$, avec $J_n(z)$ la fonction de Bessel de première espèce, donne ainsi :

$$F(\bar{\omega}, t) = \text{Re} \int_0^{\infty} \left\{ J_0(mT) + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} i^n J_n(mT) \cos n\omega_m t \right\} \times e^{-i\bar{\omega}T} \phi(T) dT. \quad (3.10)$$

On remarque que dans le cas où l'on n'applique pas de modulation (soit $m = 0$, $J_0 = 1$, et $J_{n \neq 0} = 0$), l'équation 3.10 se réduit à la formule intégrale de Fourier pour le profil de raie, qui est la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation donnée par l'équation 3.6.

Finalement, dans le cas d'une détection synchrone de la 2^{nde} harmonique, le profil de

raie est donné par la relation¹³⁶ :

$$F_2(\bar{\omega}) \propto \text{Re} \int_0^{\infty} J_2(mt) \cdot \Phi(t) \cdot e^{-i\bar{\omega}t} dt. \quad (3.11)$$

Ainsi, dans le cas de faibles absorptions et faibles modulations, le profil de raie est donnée par la partie réelle de la TF du produit d'un terme « moléculaire », la relaxation temporelle de la polarisation moléculaire induite par absorption, et d'un terme « instrumental », modélisant le rayonnement qui modulé en fréquence s'exprime via les fonctions de Bessel de première espèce, à l'ordre 2 pour une détection de la 2nde harmonique.

Dans le cas général, le développement de l'équation 3.7 page précédente n'est plus aussi direct et conduit à¹³⁶ :

$$F(\bar{\omega}, t) = \text{Re} \int_0^{\infty} \left\{ J_0(\beta) + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} i^n J_n(\beta) \cos n\theta \right\} \times e^{-i\bar{\omega}T} \phi(T) dT, \quad (3.12)$$

avec $\beta = (2m/\omega_m) \sin(\omega_m T/2)$ et $\theta = \omega_m(t - T)/2$.

3.2.2 Vue d'ensemble du modèle

Les spectres expérimentaux illustrant cette partie correspondent à une mesure de la transition $J = 33_{1,33} \rightarrow 32_{0,32}$ d'un étalon de 100 ppm de SO_2 dilués dans N_2 , à 230 μbar en flux, et mesurés en FM-2F avec $m=1,024$ MHz et $f_m = 30$ kHz, avec une pas en fréquence de 200 kHz un temps d'acquisition d' 1,5 seconde par point.

Correction de la ligne de base

La modulation de fréquence, bien que limitant grandement les effets de modulations dûes aux ondes stationnaires en cellule, ne permet pas de les supprimer complètement, on parle de modulation résiduelle. A partir du profil de raie, enregistré dans le domaine fréquentiel, un ajustement polynomial est réalisé afin de soustraire la ligne de base. Cet ajustement est réalisé grâce à la fonction *Baseline fit*¹⁴⁰, qui interpole la ligne de base via la méthode spline (interpolation polynomiale « par morceaux ») entre les points sélectionnés et la soustrait au profil de raie, comme le montre la figure 3.17 page suivante.

Simulation du profil de raie modulé en fréquence détecté en 2nde harmonique

Il a été montré que l'équation 3.12 développée pour une détection à la 2nde harmonique, donne accès au profil de raie via la partie réelle de la TF de la fonction donnée dans le

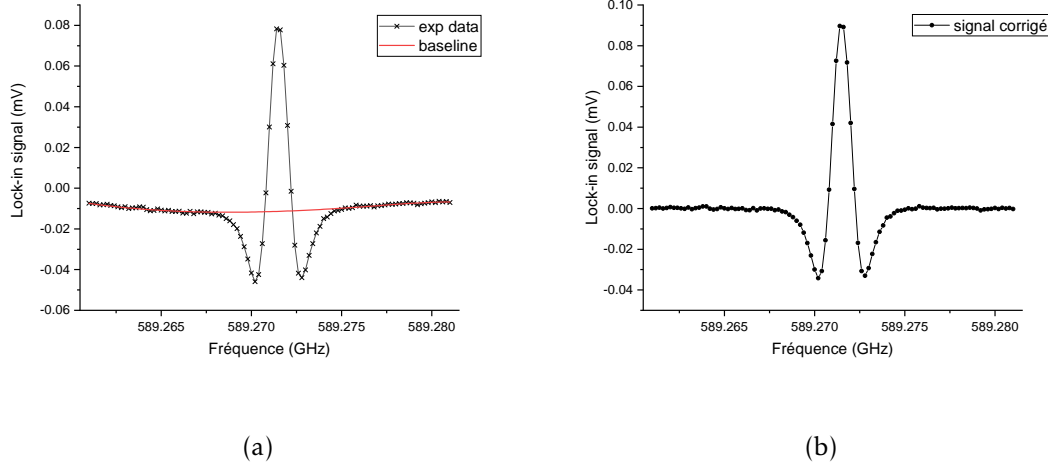


FIGURE 3.17 – Correction de ligne de base : a) simulation de la ligne de base à partir du profil de raie expérimental, b) profil de raie corrigé après soustraction de la ligne de base.

domaine temporel par¹⁴¹ :

$$\psi_2(t) = J_2\left(mt \cdot \text{sinc}\left(\frac{\omega_m t}{2}\right)\right) \cdot \cos(\omega_m t) \cdot \Phi(t). \quad (3.13)$$

Il est aisé d'obtenir une forme analytique de la fonction de corrélation de la polarisation moléculaire dans le domaine temporel, associée au profil de Voigt dans le domaine fréquentiel, par le simple produit des fonctions de corrélation d'un profil collisionnel lorentzien et d'un profil Doppler gaussien¹³⁷ :

$$\Phi_V(t) = \exp\left(i\omega_0 t - \Gamma t - \frac{(\alpha_D t)^2}{4}\right), \quad (3.14)$$

avec ω_0 la fréquence centrale d'absorption (en rad/s), $\Gamma = 2\pi\Delta\nu_{coll}$ le taux de relaxation collisionnel (en rad/s), et $\alpha_D = (2\pi/\sqrt{\ln 2})\Delta\nu_D$ la demi-largeur Doppler à mi-hauteur (en rad/s).

La partie réelle de la TF discrétisée de la fonction 3.13 est ensuite calculée via l'algorithme *Fast Fourier Transform*^{142,143}, et donne ainsi accès au profil de raie simulé dans le domaine fréquentiel, illustré sur la figure 3.18 page suivante.

Compte tenu de la symétrie de la TF, il est recommandé se placer à la fréquence zéro au centre de la raie afin de limiter les effets de bord liés à l'algorithme *Fast Fourier Transform*. Cette opération est réalisée en simulant simplement le spectre à la fréquence $\nu_0=0$, et par une simple soustraction de la fréquence centrale déduite du profil mesuré à l'axe de fréquence mesuré. L'opération inverse permettra après ajustement de revenir à l'axe original, sans incidence.

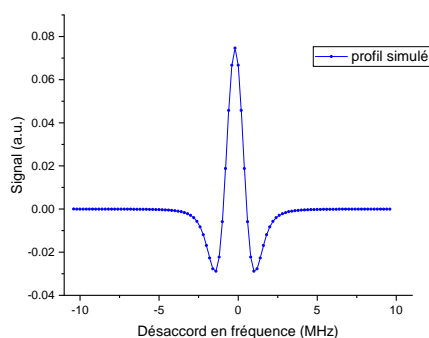


FIGURE 3.18 – Simulation du profil de raie

Paramètres de simulation

En modulation d'amplitude, si la réponse du détecteur est linéaire sur l'intervalle spectral de la transition ciblée, le signal mesuré par la détection synchrone, démodulé, correspond à la transmittance, et donne accès à l'absorbance qui permet la quantification.

Ceci n'est plus vrai en modulation de fréquence. Le signal détecté à l'harmonique n n'est que proportionnel à la dérivée n -ième du signal d'absorption, et dépend notamment des paramètres de modulation.

Outre les termes moléculaires décrits précédemment, un certain nombre de termes correctifs ou liés à l'échantillonnage expérimental doivent être définis¹³⁶.

La discrétisation se fait via le temps d'échantillonnage, relié au pas fréquentiel selon la relation $t_s = 1/N\nu_s$, avec N le nombre de points de la TF qui en contrôle la précision. Ce dernier, défini comme $N = 2^n$, avec n le nombre de points expérimentaux, ne devrait pas être inférieur au nombre de points expérimentaux et $N\nu_s$ au moins égal à 15 fois la demi largeur de la raie d'absorption (HWHM)¹³⁶. Un compromis entre temps de calcul et précision doit être fait. Ici, nous avons choisi $N = 16384$, soit $N \cdot \nu_s > 300 \cdot HWHM$, la précision n'étant pas améliorée en l'augmentant.

Les profils enregistrés par détection d'harmoniques présentent souvent une asymétrie, pouvant être causée par des effets de distorsion de ligne de base et/ou d'ondes stationnaires dans la cellule, entraînant la détection d'une combinaison linéaire d'un terme d'absorption et d'un terme de dispersion¹⁴⁴. Cette asymétrie est prise en compte en introduisant un terme de dispersion proportionnel à la partie imaginaire de la TF, et un terme correctif d'asymétrie κ_{asym} pondérant les termes d'absorption et de dispersion¹³⁶.

Enfin, un terme d'amplitude Amp est introduit. Son rôle sera discuté plus en détail ultérieurement.

Le profil de raie en introduisant ces termes devient, avec le terme TF représentant la

transformée de Fourier, alors :

$$G_2(\omega) = Amp \left\{ \kappa_{asym} * Re[TF(\psi_2(t))] + (1 - \kappa_{asym}) * Im[TF(\psi_2(t))] \right\} \quad (3.15)$$

Ajustement du modèle

Une régression non linéaire est effectuée via la fonction *nlinfit*¹⁴⁵, qui en ajustant les paramètres définis minimise l'écart quadratique entre profil simulé et profil mesuré via un algorithme de Levenberg-Marquardt des moindres carrés non linéaire comme le montre la figure 3.19.

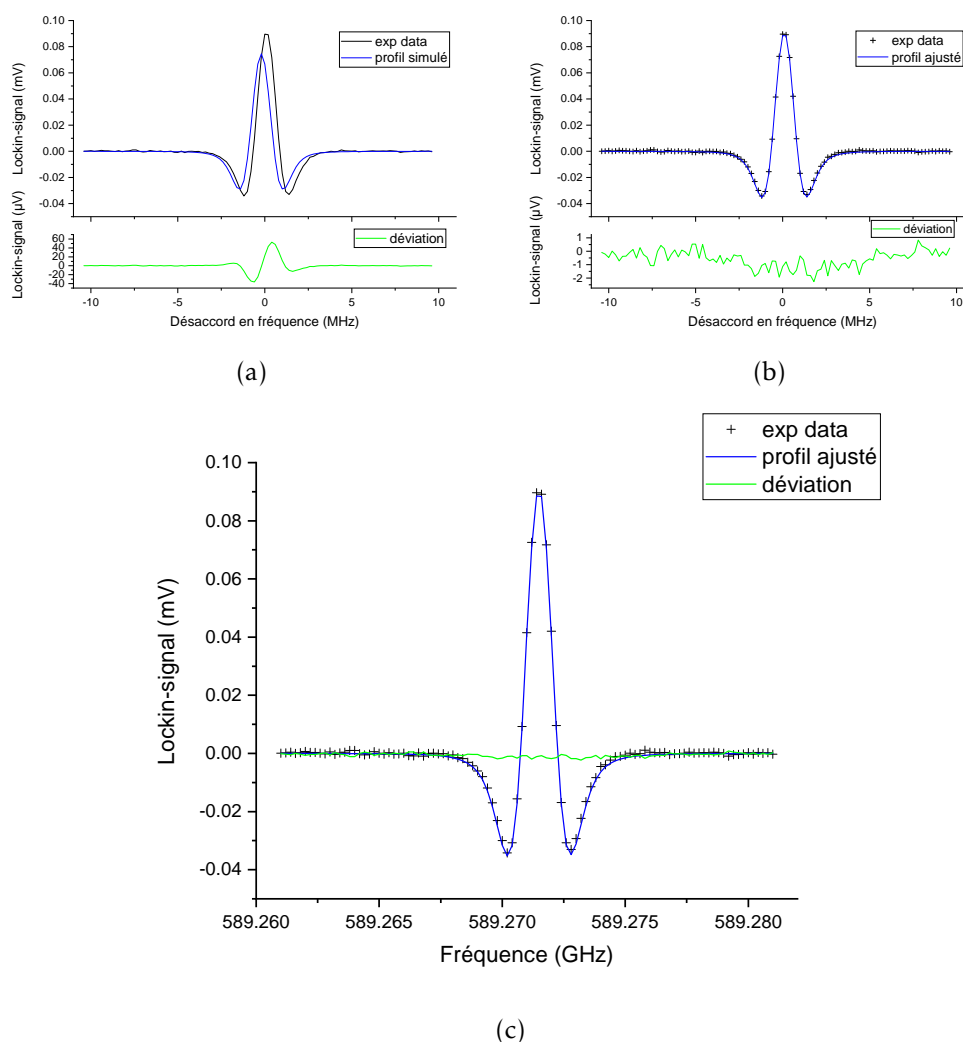


FIGURE 3.19 – Ajustement du modèle : a) comparaison des profils simulés et mesurés avant minimisation, b) après minimisation, c) profil mesuré et ajusté recalé en fréquence.

Les paramètres ajustés lors de la minimisation sont :

- la demi-largeur collisionnelle $\Delta\nu_{coll} = \Gamma/2\pi$
- la fréquence centrale d'absorption $\nu_0 = \omega_0/2\pi$
- l'amplitude Amp
- le coefficient d'asymétrie κ_{asym}

La demi-largeur Doppler $\Delta\nu_D$ est fixée à la valeur calculée à la température ambiante et les paramètres de modulation (fréquence ω_m et profondeur m) ainsi que le temps d'échantillonnage t_s sont fixés aux valeurs expérimentales. Le tableau 3.4 récapitule les différents paramètres utilisés par le modèle, en distinguant les paramètres expérimentaux (d'échantillonnage et de modulation), moléculaires (largeurs Doppler et collisionnelle et fréquence centrale d'absorption), et de modélisation (amplitude et coefficient d'asymétrie). On distingue également les paramètres fixés de ceux ajustés lors de la régression non linéaire.

| Paramètres | | | | | | | |
|---------------|-----|------------|--------------|----------|------------|-----------------|-----------------|
| Expérimentaux | | | Moléculaires | | | De modélisation | |
| t_s | m | ω_m | α_D | Γ | ω_0 | Amp | κ_{asym} |
| Fixés | | | | Ajustés | | | |

TABLEAU 3.4 – Tableau récapitulatif des différents paramètres mis en jeu par le modèle, regroupés en termes expérimentaux, moléculaires et de modélisation, fixés et ajustés lors de la régression non linéaire.

Le profil de raie simulé est ainsi ajusté au profil de raie mesuré comme le montre la figure 3.19c page précédente, et les résidus et la matrice de covariance calculés, l'incertitude des paramètres ajustés est alors donnée par les éléments diagonaux de cette dernière⁴².

Reconstruction du profil non modulé en fréquence - Quantification

Les paramètres ajustés obtenus, la fréquence centrale d'absorption $\nu_0 = \omega_0/2\pi$, la demi-largeur collisionnelle $\Delta\nu_L$ et l'amplitude Amp , ainsi que la demi-largeur Doppler $\Delta\nu_D$ fixées, sont ensuite utilisés pour reconstruire le profil de raie original, illustré sur la figure 3.20 page ci-contre, non modulé en fréquence et symétrique, décrit par l'équation 3.14 page 133 dans le domaine temporel, et via la partie réelle de sa TF dans le domaine fréquentiel selon l'équation 3.6 page 131 pondérée du terme d'amplitude Amp , soit par la fonction :

$$G(\omega) = Amp * Re[TF(\Phi_V(t))] \quad (3.16)$$

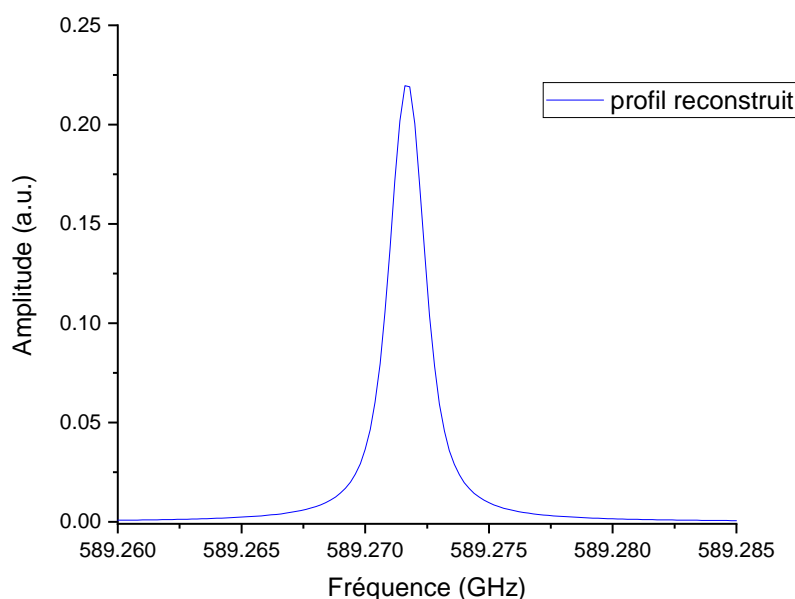


FIGURE 3.20 – Profil de Voigt reconstruit.

L'intégrale du profil d'absorption, dans le cas d'un profil de raie normalisé, est directement proportionnelle au nombre de molécules absorbantes via la force d'absorption de la transition rotationnelle mesurée et au trajet optique, et donc à la concentration du composé absorbant, comme décrit section 2.2.2 page 66.

Le terme d'amplitude contient l'information qui permet de relier l'intensité de l'absorption moléculaire de l'harmonique détectée au nombre de molécules absorbantes via l'intensité intégrée du profil de raie original reconstruit^{91,135}.

Le terme d'amplitude détermine l'amplitude du signal modulé en fréquence mesuré pour les conditions de modulation utilisées, et permet, avec les coefficients d'élargissement Doppler et collisionnel, de reconstruire le profil d'absorption original non modulé correspondant, dont l'intégrale devrait correspondre à la concentration.

Afin de tenir compte des variations de puissance de la source, l'absorbance intégrée reconstruite est normalisée à la valeur de la puissance reçue sur la transition mesurée, mesurée en modulation d'amplitude.

Enfin, la relation entre intensité intégrée d'absorption et pression partielle est évaluée sur un gaz étalon de concentration et d'intensité d'absorption bien connu. L'intensité intégrée normalisée mesurée en fonction de la pression mesurée permet de tracer via le facteur de dilution du gaz de tracer la droite dont le coefficient directeur représente le facteur de calibrage reliant l'intensité intégrée en pression partielle de gaz absorbant, et

donne accès à sa concentration.

$$\frac{I_{ref}}{P_{ref}} = \kappa_{ref}, \quad (3.17)$$

avec I_{ref} l'intensité d'absorption intégrée normalisée en puissance du gaz « référence », P_{ref} la pression partielle de gaz « référence » et κ_{ref} le coefficient directeur déduit.

Ce coefficient représente le facteur de calibrage, propre à l'instrument et à ses conditions d'utilisations, permet donc de déduire la concentration d'un gaz quelconque via la relation :

$$\frac{I_x}{S_x P_x} = \frac{I_{ref}}{S_{ref} P_{ref}}, \quad (3.18)$$

soit

$$P_x = I_x \frac{1}{\kappa_{ref}} \frac{S_{ref}}{S_x}, \quad (3.19)$$

avec I l'intensité d'absorption intégrée, S l'intensité d'absorption de la transition, P la pression partielle, les indices « *ref* » et « *x* » représentent respectivement le gaz référence et un gaz quelconque.

3.2.3 Évaluation du modèle

Des mesures ont été réalisées sur un flux de gaz étalon de 1500 ppm de SO_2 dilué dans N_2 , sur la transition rotationnelle $J = 33_{1,33} \rightarrow 32_{0,33}$ à 589,271 GHz, d'intensité $2,14773 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule.cm}^{-2})$. La demi-largeur Doppler correspondante est égale à $\Delta\nu_D = 0,451 \text{ MHz}$ et l'élargissement collisionnel par N_2 correspondant est égal à $\gamma_{col(N_2)} = 2,895 \text{ MHz/mbar}^{133}$. La pression "critique" entre le régime Doppler et le régime collisionnel $P_c = \frac{\Delta\nu_D}{\gamma_{col(N_2)}}$ est égale à $156 \mu\text{bar}$.

Une série de mesure a été réalisée à paramètres de modulation fixés, la profondeur étant égale à la largeur de raie Doppler $\Delta\nu_{depth} = 0,896 \text{ MHz}$ et la fréquence $f_m = 30,013 \text{ kHz}$, en faisant varier la pression de 100 à 900 μbar afin d'évaluer la prise en compte de l'élargissement collisionnel en fonction de la pression par le modèle.

Nous avons évalué les largeurs collisionnelles ajustées en déterminant le coefficient d'élargissement par N_2 sur la figure 3.21a page 140. On retrouve bien un comportement linéaire avec une très faible ordonnée à l'origine (67,6 kHz). La pente ajustée donne un $\gamma_{col(N_2)} = 2,75 \pm 0.3 \text{ MHz/mbar}$ en très bon accord avec la valeur expérimentale estimée de référence $2,8 \text{ MHz/mbar}^{133}$. L'erreur est estimée en utilisant la différence entre le coefficient de *Pearson* R^2 d'une régression linéaire parfaite (soit $R^2 = 1$) et celui de la régression linéaire ($R^2 = 0,99891$) exprimé en pourcentage (0,109%), ramené à la valeur du coefficient déduit de la régression. La pression déduite de la largeur collisionnelle ajustée est comparée à la pression expérimentalement mesurée sur la figure 3.21b. Le coefficient

de la droite ajustée est de 0,949 avec un R^2 égal à 0,998. L'écart entre les droites est de l'ordre de 5%, ce qui est acceptable compte tenu de la précision de la mesure/lecture de pression (quelques %). Nous pouvons affirmer que la procédure d'ajustement du modèle développé reproduit fidèlement le profil de raie.

La fréquence centrale d'absorption ajustée est constante et l'incertitude relativement faible.

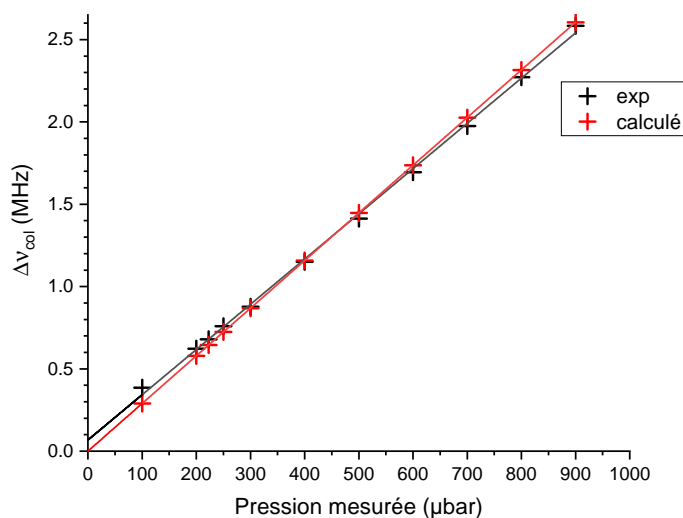
Le coefficient d'asymétrie dépend majoritairement de la fréquence des transitions et des modulation de ligne de base associées, est généralement très proche de 1, l'asymétrie prise en compte par le terme de dispersion étant proportionnel à $(1 - \kappa_{asym})$, et n'est pas mis en jeu dans la reconstruction du profil original.

L'amplitude et les coefficients d'élargissements déterminent l'aire du profil de raie reconstruit, soit l'intensité intégrée, et présente une croissance linéaire en fonction de la pression également, comme attendu, mais les travaux réalisés à ce jour ne nous ont pas encore permis de valider la quantification relative sur d'autres gaz.

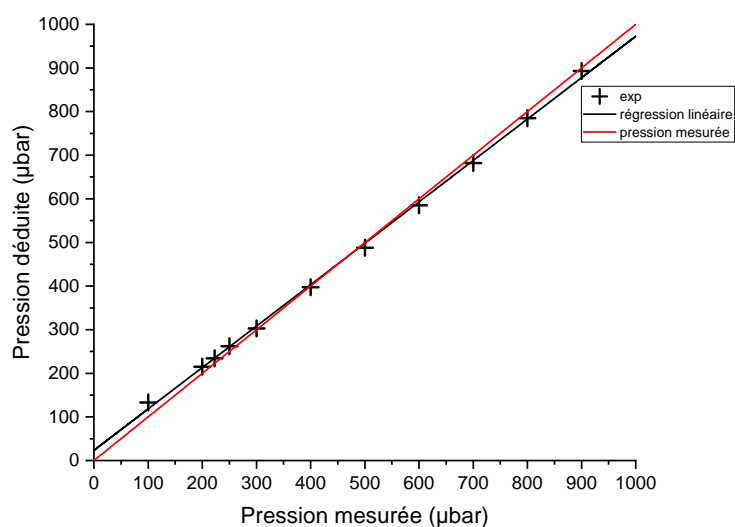
Conclusion

L'instrument développé permet de détecter les composés réglementés tels que SO_2 , CO , NH_3 à des concentrations et incertitudes concordantes avec la réglementation. L'intensité des raies des NO_x , relativement faible, nous permet tout juste de les détecter à des concentrations de l'ordre de la VLE journalière. Pour les COV_s , les LOD estimées sont globalement concordantes avec la VLE journalière. HCl et HF ne sont pas détectables par la source dont nous disposons actuellement.

Afin d'étendre la méthode de quantification relative, un modèle analytique de quantification relative de spectre modulé en fréquence, prenant en compte les conditions expérimentales de pression et de modulation a été développé, et devrait permettre un calibrage de l'instrument sur un gaz étalon permettant de pouvoir quantifier n'importe quel composé à condition de connaître son intensité d'absorption pour la transition mesurée. Les travaux à ce jour ont seulement montré que la largeur collisionnelle déduite par le modèle était en accord avec les valeurs attendues. Des travaux sont encore nécessaires afin de confirmer que cette méthode de quantification relative fonctionne.



(a)



(b)

FIGURE 3.21 – Influence de la pression sur la largeur collisionnelle ajustée et la pression déduite pour la transition $J = 33_{1,33} \rightarrow 32_{0,33}$ à $589,271 \text{ GHz}$ pour 1500 ppm de SO_2 . a) évolution de $\Delta\nu_L$ (points noirs), avec $\delta\nu_{depth} = 0,896 \text{ MHz}$ et $f_m = 30,013 \text{ kHz}$, comparé à $\Delta\nu_L$ calculé (points rouges). Les droites sont les régressions linéaires associées. b) Pression déduite de $\Delta\nu_L$ ajusté (points noirs), et la régression linéaire associée (ligne noire), comparée à la pression mesurée (droite rouge).

Mesures THz sur site industriel

Sommaire du présent chapitre

| | |
|--|------------|
| 4.1 Installation du spectromètre THz au CVE | 142 |
| 4.2 Suivi quantitatif THz en temps réel des polluants réglementés du CVE | 144 |
| 4.2.1 Intercomparaison entre trois instruments de mesures | 144 |
| 4.2.2 Suivi en continu des polluants réglementés par spectroscopie THz | 146 |
| 4.3 Mesures des COVs via préconcentration | 150 |
| 4.3.1 Principe de la préconcentration | 150 |
| 4.3.2 Mesures préliminaires des COV émis par le CVE | 162 |
| 4.3.3 Spectromètre couplé au système de préconcentration sur site | 164 |
| Conclusion | 166 |

L'objectif de ces travaux de thèse était de démontrer la capacité de la spectroscopie THz à être utilisée comme instrument de diagnostic et de surveillance continue en temps réel sur site industriel de composés réglementés d'intérêt environnemental.

Ce chapitre décrit dans une première partie l'installation sur site de l'instrument et les équipements d'échantillonnage des gaz utilisés. Les mesures quantitatives en temps réel des composés réglementés réalisées par spectroscopie THz sont comparées à celles réalisées par deux instruments certifiés. Un système de préconcentration, développé afin d'augmenter la sensibilité de l'instrument est ensuite présenté, la technique de préconcentration est d'abord abordée, le système développé est décrit et la méthode validée au laboratoire par l'analyse de COV_s dans l'air exhalé est détaillée. L'analyse de COV_s présents dans

des échantillons prélevés au CVE réalisée au laboratoire via des instruments analytiques dédiés est ensuite présentée. Enfin, l'utilisation du système de préconcentration couplé au spectromètre sur site et les résultats obtenus sont exposés.

4.1 Installation du spectromètre THz au CVE

Le spectromètre développé a été installé sur site, dans le local analyseur dédié aux AMS, décrits dans la section 1.4.2 page 38, situé à 35 mètres de haut à proximité de la cheminée, indiqué par l'icône « Analyse des fumées » sur la figure 1.3 page 11. Le matériel a été acheminé via un treuil de levage depuis le sol jusqu'à la plateforme au niveau de la cheminée. Un plateau en bois de 2m de long utilisé par les personnels *Envea* a été gracieusement mis à disposition et l'aménagement de cet espace a dû être optimisé afin de contenir l'ensemble des équipements composant le spectromètre.

La figure 4.1 page suivante présente l'instrument sur site. Le spectromètre a été installé sur un plateau de bois, équipé de supports antivibratoires (type caoutchouc), posé sur un table en bois préexistante, sans être en contact avec les parois de la structure afin de limiter au mieux la transmission des vibrations. La source, les miroirs, la cellule et le détecteur sont montés sur deux plateaux optiques positionnés de part et d'autre de la cellule. Le PC pilote et l'électronique, le synthétiseur RF, la détection synchrone, le contrôleur du groupe de pompage et le lecteur de pression sont situés sur la partie gauche de l'image. La pompe primaire, en bas au centre, a aussi été installée sur un plateau de bois équipé de supports antivibratoires, indépendamment de la pompe turbo afin de réduire également au mieux la transmission des vibrations du sol à la cellule via les pompes.

L'instrument étant de type « extractif », l'échantillonnage « sec » des gaz est réalisé par un ensemble d'équipements, fournis par la société *CleanAir* et produits par la société *AGT - Perfect Sample Gas GmbH & Co*, dédiés à la surveillance process et la mesure à l'émission des gaz chauds chargés de poussières et de vapeur d'eau. Le système d'échantillonnage comporte les équipements suivants, illustrés sur la figure 4.2 page 144 :

- une sonde de prélèvement portable *PSG Mobile* chauffée et auto-régulée à 180°C, et équipée de filtre céramique, munie d'une canne de prélèvement inox ;
- une ligne d'échantillonnage *PSG Extruded Plus* chauffée à 180°C équipée d'un régulateur de température externe, de 15 mètres de longueur ;
- un refroidisseur-sécheur de gaz 2 voies *MAK10.2* haute performance, atteignant des points de rosée constants de 3°C avec des débits de plus de 125 l/heure par voie, garantissant des taux de dissolution de gaz dans la phase liquide évacuée très faibles, avec système de contrôle électronique.

Cet ensemble est complété par une pompe de prélèvement à membrane *Laboport*



FIGURE 4.1 – Photo du spectromètre sur site. Éléments électronique à gauche, avec PC pilote en haut, contrôleur de pression et de pompage, détection synchrone et synthétiseur RF en bas. Spectromètre au centre, avec source cellule et détection en haut, et groupe de pompage en bas. Éléments d'échantillonnage en bas à droite avec ligne chauffée et groupe froid/sécheur.

N840G à débit variable, pouvant atteindre 34 l/min.

Afin de pouvoir comparer les mesures réalisées par différents instruments, il est nécessaire de mesurer dans les mêmes conditions de prélèvement en termes de débit notamment, afin de mesurer le « même » échantillon au « même » moment. La mesure d'un échantillon en flux correspond à la valeur moyenne du volume de gaz mesuré pendant un certain temps, et est donc dépendante du débit d'échantillonnage. Bien que les pressions de travail et volumes de cellules des instruments mis en jeu soient différents, échantillonner au même débit permet de limiter les variations pouvant être induites par ces différences.

Compte tenu des faibles pressions de travail dans notre cas, l'utilisation d'une pompe de prélèvement indépendante de l'instrument de mesure permet de fixer un débit de



FIGURE 4.2 – Équipements d'échantillonnage des gaz : sonde de prélèvement chauffée et son filtre céramique intégré en haut à gauche, refroidisseur-sécheur en haut à droite et ligne chauffée en bas. Crédit *CleanAir*.

prélèvement continu et de ne venir prélever dans ce flux que la quantité de gaz permettant d'atteindre la pression de travail souhaitée, sans que celle-ci n'influe sur le débit de prélèvement.

Compte tenu des faibles teneurs en composés réglementés à l'émissions atmosphérique, listées section 1.2.4 page 26, des mesures ont été réalisées après l'électrofiltre (dépoussiérage) en « amont » du traitement de polluants gazeux, là où les concentrations sont plus importantes, afin de démontrer la capacité de la spectroscopie THz à être utilisée comme outil de suivi quantitatif en temps réel.

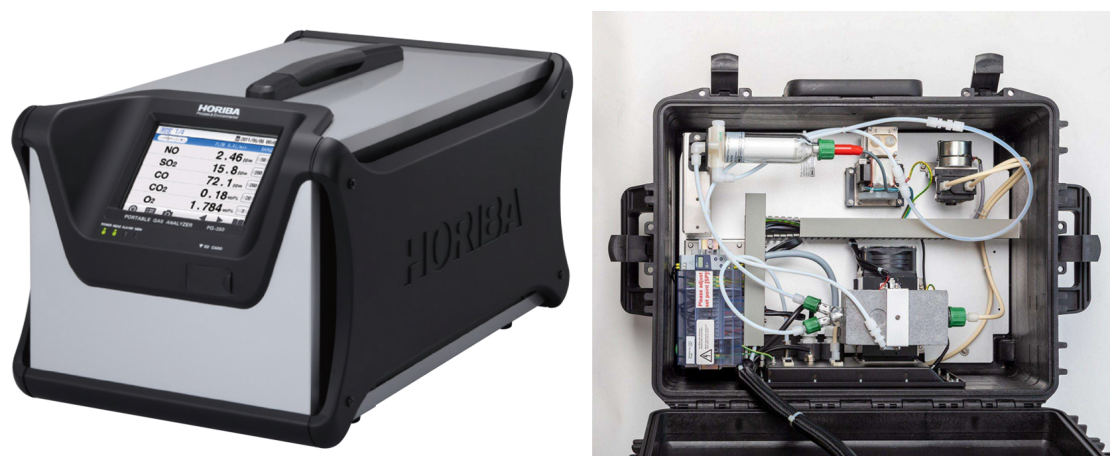
4.2 Suivi quantitatif THz en temps réel des polluants réglementés du CVE

4.2.1 Intercomparaison entre trois instruments de mesures

Les premières mesures sur site industriel ont consisté à réaliser des mesures intercomparatives entre trois différentes techniques, les AMS présents sur site (cf. section 1.4.2 page 41), la spectroscopie THz, ainsi qu'avec un analyseur portable multigaz *PG350EU*, produit par la société *Horiba*.

Le tableau 4.1 page suivante présente les principales caractéristiques de l'instrument, illustré sur la figure 4.3 page ci-contre.

Les LOD de l'instrument sont de 1%, la répétabilité est de 1%, la linéarité de 2%, et la dérive de 1% pour tous les composés hormis pour SO_2 pour laquelle elle est de 2%, respectivement de la valeur maximale de l'échelle de mesure considérée. Le débit

FIGURE 4.3 – Photo de l'analyseur *Horiba PG350E*. Crédit Horiba

| Composé | Méthode de mesure | Échelle | Temps réponse |
|---------|---------------------|------------|---------------|
| NO_x | Chimiluminescence * | 0-250 ppm | < 45 s |
| SO_2 | ND-IR | 0-500 ppm | < 180 s |
| CO | ND-IR * | 0-1000 ppm | < 45 s |
| CO_2 | ND-IR | 0-10 % | < 45 s |
| O_2 | Paramagnétique * | 0-10 % | < 45 s |

* SRM pour ces composés

TABLEAU 4.1 – Caractéristiques de l'analyseur *PG350EU*.

d'analyse est de 0.5 l/min, la pression de travail est la pression atmosphérique et la température des gaz doit être inférieure à 40°C.

Aussi nous le couplons, de la même manière qu'en THz, à une ligne de prélèvement de marque *Bühler Technologies GmbH* chauffée à 180 °C équipée d'un filtre céramique en tête, reliée à un refroidisseur-sécheur *PSS5* produit par la société *M&C TechGroup Germany GmbH* équipé d'une pompe à débit variable intégrée. Cette troisième ligne de mesure appartient au CCM qui l'utilise pour réaliser des campagnes de mesures en environnement industriel.

La figure 4.4 page suivante schématise le prélèvement et le tableau 4.2 page suivante récapitule les techniques de mesure et les conditions expérimentales associées pour les trois instruments utilisés lors des mesures inter-comparatives.

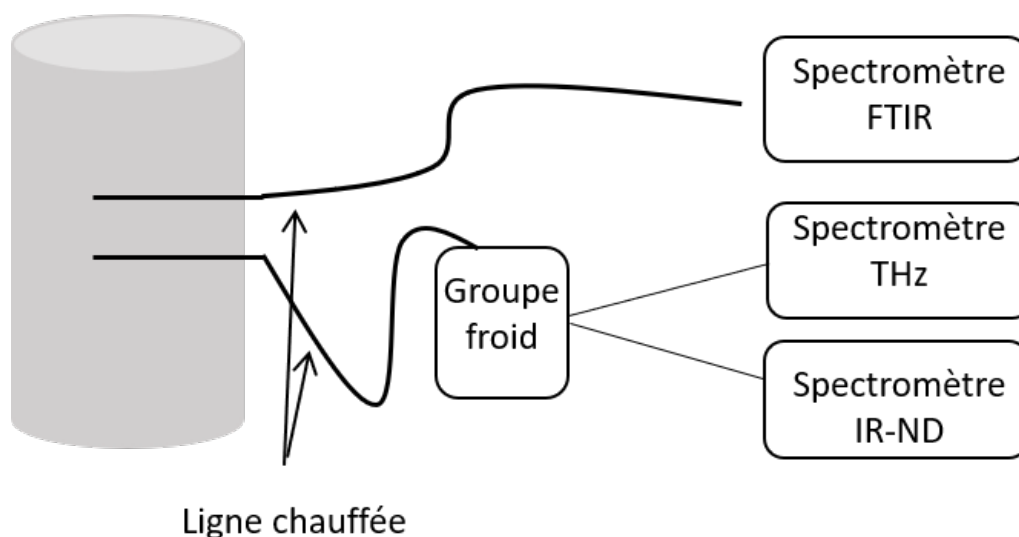


FIGURE 4.4 – Schéma de prélèvement des trois différents instruments.

| | MIR-FT | PG350E | THz |
|-----------------------|--------|--------|----------|
| Technique | FTIR | NDIR | THz |
| Température | 180°C | amb | amb |
| Pression | atm | atm | < 1 mbar |
| Résolution temporelle | 1 min | 1 min | 1 min |

TABLEAU 4.2 – Caractéristiques expérimentales des différents instruments de mesure utilisés pour le suivi quantitatif des polluants gazeux réglementés du CVE.

4.2.2 Suivi en continu des polluants réglementés par spectroscopie THz

Via la spectroscopie THz, le suivi en temps réel consiste à enregistrer un spectre dans le domaine fréquentiel et à répéter l'opération dans le temps. La résolution temporelle sera alors considérée comme le temps d'acquisition d'un spectre.

Un programme *LabView* permettant de créer une liste de composés à mesurer successivement, contenant leurs paramètres d'acquisition respectifs, et de réitérer la mesure des composés sélectionnés de manière récursive, permettant la mesure multi-composés dans le temps de manière automatisée, a été développé.

La figure 4.5 page suivante illustre le suivi de SO_2 en mesurant la transition $J = 32_{0,32} \rightarrow 31_{1,31}$ de fréquence centrale 571,5533 GHz en modulation de fréquence et détection à la 2^{nde} harmonique, à 300 μ bar, avec un pas fréquentiel de 300 kHz et un temps d'intégration de 600 ms par points, avec 60 points soit un total de 18 MHz enregistrés en 36 secondes. Les fréquence et profondeur de modulation sont respectivement de 45

kHz et 1,728 MHz, la profondeur de modulation étant fixée à la largeur de raie compte tenu de la pression de mesure. Un total de 220 spectres correspondant à 132 minutes de mesures en continue est affiché sur cette figure illustrant en 3D la variation temporelle d'intensité associée à la variation de concentration en SO_2 émis à la sortie de l'incinérateur. L'incertitude de mesure à été estimée en évaluant la répétabilité comme précédemment, elle est de l'ordre de 10% sur site.

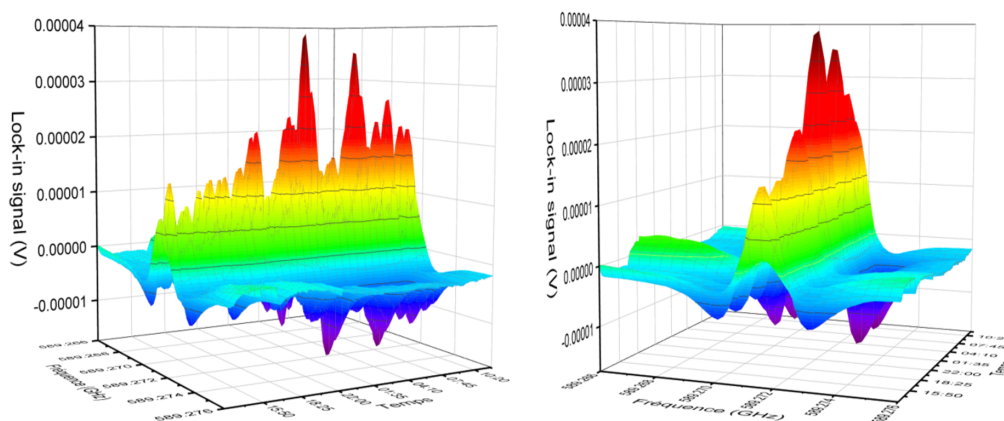


FIGURE 4.5 – Exemple de suivi de SO_2 dans le temps en mesurant la transition $J = 33_{1,33} \rightarrow 32_{0,32}$ en FM-2F à 300 μ bar, avec $f_{mod} = 45$ kHz et $\Delta\nu_{depth} = 1,728$ MHz

Nous avons ainsi pu réaliser un suivi dans le temps multi-composés, présenté sur la figure 4.6 page suivante entre les trois instruments, sur une durée de 24h. Les incertitudes de mesure associées ne sont pas affichées pour ne pas surcharger la figure.

La résolution temporelle pour le FTIR ainsi que le PG est d'1 min, tandis qu'en THz, nous avons scanné successivement SO_2 , CO , NO ainsi qu' H_2O , avec une résolution fréquentielle de 200 kHz, un temps d'intégration de 600 ms par points et enregistré 50 points, soit 10 MHz en 30 secondes pour chaque composé. Nous obtenons donc une mesure par composé toutes les deux minutes. Nous n'affichons ici que les résultats obtenus sur SO_2 et CO pour lesquels l'accord est très bon avec les deux autres instruments certifiés. Au niveau de NO , notre LOD est insuffisante (cf figure 3.15c page 126) pour obtenir des résultats concluants. En ce qui concerne H_2O , nos mesures ne sont réalisées que pour vérifier l'efficacité du refroidisseur-sécheur qui relargue cycliquement des traces de vapeur d'eau.

On constate un excellent accord pour SO_2 sur toute la durée de la mesure, avec des concentrations variant de 50 à 400 ppm, et ce même avec des variations brutales de la centaine de ppm sur quelques minutes. Concernant CO , qui n'est pas présent ou qu'à de très faibles concentrations (< quelques ppm) en condition de fonctionnement normal, les événements présents correspondent à des explosions en four causées par des récipients

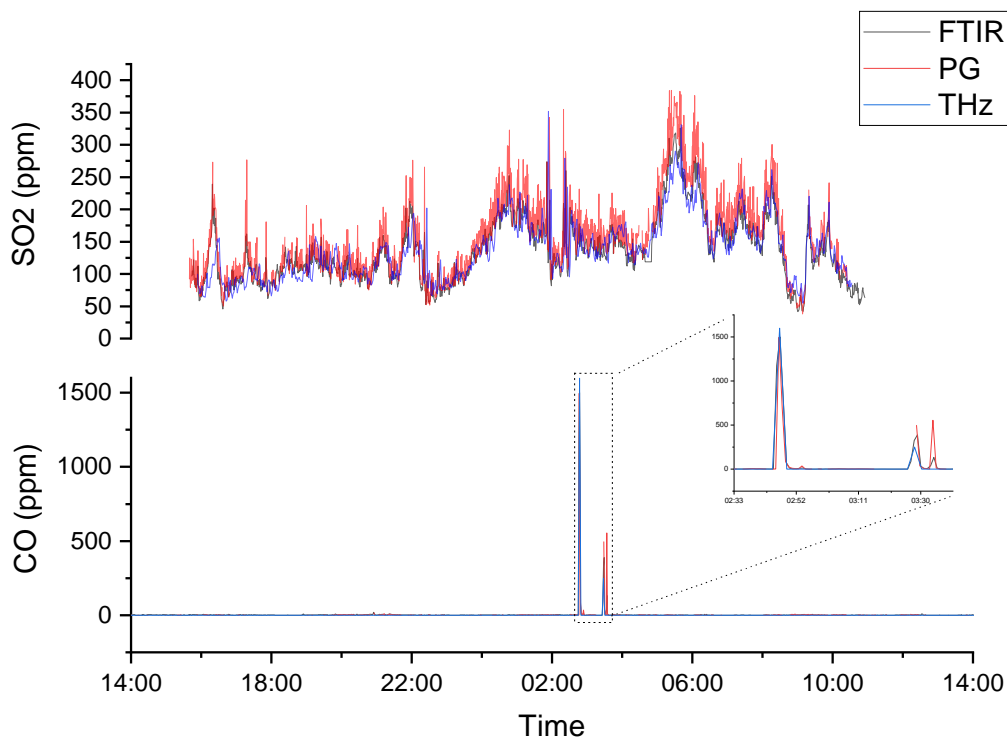


FIGURE 4.6 – Suivi dans le temps de la transition $J = 33_{1,33} \rightarrow 32_{0,32}$ pour SO_2 en haut, et $J = 5 \rightarrow 4$ pour CO en bas, en FM-2F à 300 μbar avec $f_{mod} = 45$ kHz, et $\Delta\nu_{depth} = 1,728$ MHz pour SO_2 et $\Delta\nu_{depth} = 1,312$ MHz pour CO .

contenant du gaz sous pression (bonbonne de gaz alimentaire type butane ou recharge de gaz pour machine à gazéifier par exemple, assez courantes) ayant pour effet de perturber les conditions de température et de pression en four (perturbations de quelques mbar en zone de combustion seulement) et conduisant momentanément à une combustion incomplète, sur une période relativement courte (de quelques minutes tout au plus). Nous pouvons voir l'excellent accord avec lequel ces pics CO sont détectés par les trois instruments. Le dernier événement n'est pas détecté par le spectromètre THz, ce qui peut être expliqué par la résolution temporelle plus faible de l'instrument et/ou par la perturbation causée sur la ligne d'échantillonnage induite par la variation de pression dans le process.

Afin d'analyser plus précisément les résultats et d'évaluer les corrélations entre les mesures, nous avons comparé deux à deux les concentrations de SO_2 mesurées indépendamment par les différentes techniques en traçant la concentration d'un analyseur en fonction de la concentration d'un autre au même instant, représenté par la figure 4.7 page ci-contre pour le spectromètre THz en fonction de l'AMS en exemple.

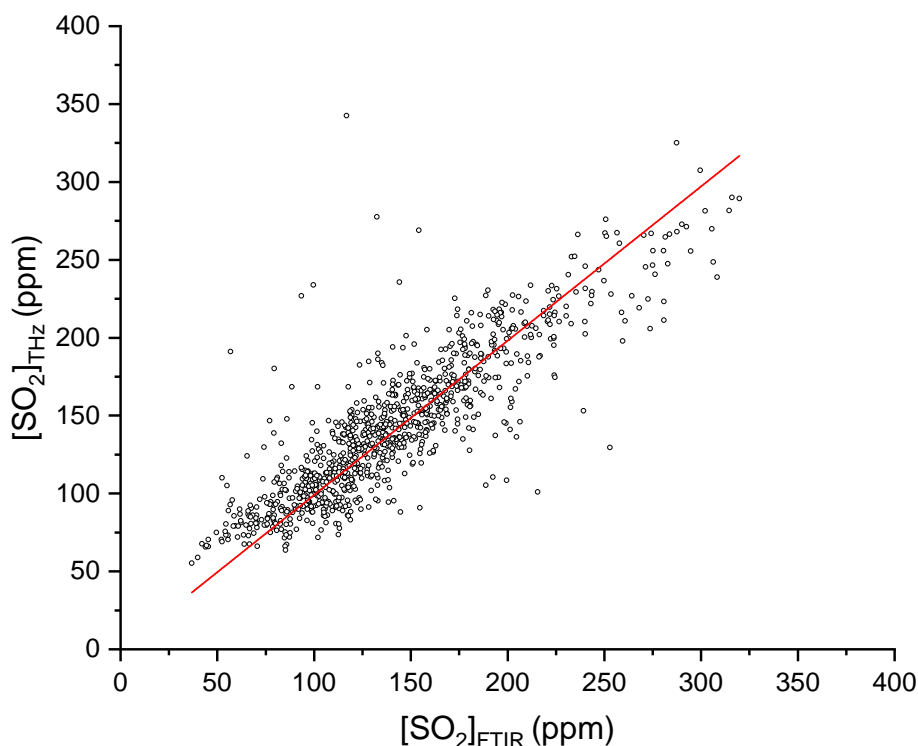


FIGURE 4.7 – Concentration THz en fonction de la concentration FTIR (points noir) et régression linéaire associée.

| Correlation | FTIR | PG |
|-------------|---|---|
| THz | slope = 0,99; $R^2 = 0,972$ Pearson's r = 0,986 | slope = 1,129; $R^2 = 0,957$ Pearson's r = 0,978 |
| PG | slope = 1,147; $R^2 = 0,977$ Pearson's r = 0,989 | |

TABLEAU 4.3 – Paramètres issus des régressions linéaires de la figure 4.7.

Le tableau 4.3 récapitule trois paramètres déduits des régressions linéaires :

- La pente ajustée "slope" où c'est la corrélation entre l'AMS FTIR et le spectromètre THz qui se rapproche le plus de la première bissectrice;
- le coefficient R^2 de détermination de la régression linéaire. 99% des points sont déterminés pour les corrélations FTIR/THz et FTIR/PG, 98% des points sont déterminés pour la corrélation THz/PG.

On remarque que les mesures THz basse-pression et température ambiante sont en très bon accord avec les mesures à pression atmosphérique FTIR à 180°C et ND-IR à température ambiante.

4.3 Mesures des COVs via préconcentration

Nous avons vu que lorsque la combustion est complète, CO et par conséquent les COV_s ne sont pas présents ou qu'à de très faibles concentrations. Il est donc nécessaire de disposer d'instruments de grande sensibilité afin de pouvoir les détecter. Lorsque la sensibilité de l'instrument n'est pas suffisante, autrement dit la concentration de l'échantillon est trop faible pour être détectée, il ne reste plus que la possibilité d'augmenter la quantité de composés d'intérêt présents dans l'échantillon, jusqu'à atteindre un niveau détectable par l'instrument, pour pouvoir les détecter, c'est la préconcentration. Cette méthode, couramment employée en instrumentation analytique, consiste donc à préconcentrer les composés d'intérêts avant la phase d'analyse afin d'obtenir une concentration détectable par l'instrument. Les conditions expérimentales avec lesquelles la préconcentration a été réalisée permettent ensuite de remonter aux concentrations des composés d'intérêt présents dans l'échantillon avant préconcentration.

4.3.1 Principe de la préconcentration

Le principe de la préconcentration repose sur la réalisation successive de deux processus distincts, schématisés sur la figure 4.8 page ci-contre. Une première étape consiste à piéger spécifiquement les composés d'intérêts sur un support solide, en faisant circuler l'échantillon au travers de ce dernier pendant un temps relativement long, c'est la phase d'adsorption. En restituant les composés piégés sur le support en un temps relativement court, on obtient la quantité de composés adsorbés préalablement, c'est la phase de désorption.

Les aires ϕ_1 et ϕ_2 représentent respectivement la quantité de matière adsorbée puis désorbée et sont égales.

Généralités

Adsorption. L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide viennent, par attraction, se fixer sur la surface d'un solide poreux¹⁴⁶. Le solide est appelée « adsorbant », et la phase constituée des molécules adsorbées « adsorbat ». C'est un phénomène de surface, faisant intervenir des interactions physiques et chimiques.

Cette technique est très largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières et chimiques

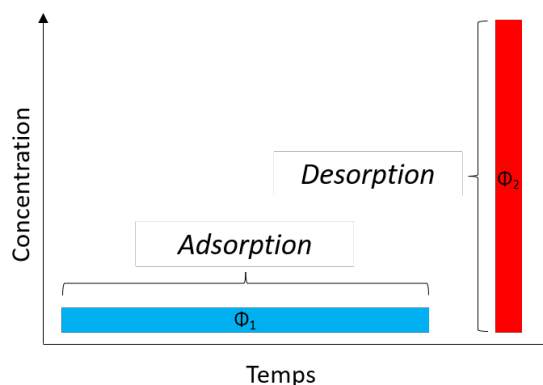


FIGURE 4.8 – Schéma de principe de la préconcentration

aux applications environnementales et pharmaceutiques, telles que la production de gaz industriels, la séparation d'hydrocarbures, le traitement de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants par exemple¹⁴⁷.

On distingue deux types de processus d'adsorption :

- l'adsorption physique, ou physisorption, pour laquelle l'attraction des molécules sur la surface de l'adsorbant est due aux interactions de Van der Waals, de polarisation, dipolaires et quadrupolaires, de faible intensité et n'entraînant pas de modification de la structure moléculaire, rendant phénomène parfaitement réversible.
- l'adsorption chimique, ou chimisorption, mettant en jeu des liaisons chimiques covalentes, ioniques ou métalliques, intenses entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées, entraînant une profonde modification de la structure électronique et rendant le phénomène généralement irréversible.

La préconcentration suppose de pouvoir restituer les composés adsorbés sans modification, aussi nous ne parlons ici que d'adsorption physique.

Le pouvoir ou la capacité d'adsorption dépend, de manière non triviale, des propriétés thermodynamiques, cinétiques et hydrodynamiques des différents constituants mis en jeu : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases, adsorbée et non-adsorbée, détermine la limite du procédé, et la cinétique d'adsorption et la compétition entre différents adsorbats vont influencer l'atteinte de cet équilibre. Plusieurs facteurs influencent ces phénomènes^{146,148} :

- la température : l'adsorption étant une réaction exothermique, elle est favorisée par les basses températures ;
- la concentration : la quantité adsorbée à l'équilibre est caractérisée par une isotherme d'adsorption, qui exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une tempé-

rature donnée, la capacité statique d'adsorption en fonction de la concentration ou pression partielle de la phase gazeuse. A noter qu'il existe différents profils d'isothermes, mis en équation par un grand nombre de modèles, basés sur différentes approches plus ou moins complexes ;

- l'hétérogénéité de l'échantillon : dans le cas de gaz réel, constituant un mélange d'adsorbats, la compétitivité entre les différents adsorbats nécessite de tenir compte des phénomènes de coadsorption pour prédire les performances, la sélectivité de l'adsorbant, son affinité relative avec les différents composés adsorbables est alors déterminante ;
- la charge de l'adsorbant : la vitesse, la capacité et la chaleur d'adsorption diminue lorsque la fraction adsorbée augmente, réduisant ainsi la capacité d'adsorption, la charge résiduelle après régénération doit donc être minimisée.

Un adsorbant se caractérise notamment par ses propriétés physico-chimiques intrinsèques. L'adsorption étant un phénomène de surface, l'utilisation de matériaux présentant une structure poreuse est privilégiée. Les propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapportent principalement à la caractérisation de sa porosité : la surface spécifique (en m^2/g), la taille des pores (en nm) et la porosité interne, définie comme le rapport entre le volume des pores sur le volume total (sans unité). Les propriétés chimiques, telles que l'affinité polaire, la teneur en eau et en composés solubles, la désorbabilité, caractérisent également leurs affinités avec l'adsorbat considéré.

Les critères de sélection, tels que la capacité d'adsorption, la sélectivité, la régénéralité, la cinétique, vont donc aiguiller quant au choix de l'adsorbant en fonction de la priorité accordée aux propriétés spécifiques pour une application visée.

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, et les argiles activées.

Ce sont les charbons actifs, qui sont les adsorbants les plus utilisés industriellement. Ils sont obtenus par carbonisation puis activation contrôlée (sous l'action d'un agent oxydant) de matériaux carbonés (bois charbon tourbe ou lignite, coques de noix de coco). Ils sont composés de microcristallites élémentaires de graphite orientés aléatoirement, et dont la distribution de taille va des micropores (< 2 nm) aux macropores (< 50 nm), les mésopores étant la taille intermédiaire (2 à 50 nm). Ils adsorbent préférentiellement les composés organiques polaires et très volatils. Ils sont utilisés notamment pour le traitement d'hydrocarbures, la purification d'eau, l'élimination d'odeur ou le traitement des eaux usées¹⁴⁶. Compte tenu de leur distribution de taille de pores assez large, ils sont faiblement sélectifs vis-à-vis de molécules de différentes tailles. Pour augmenter cette sélectivité, la distribution de taille de pores peut être grandement réduite par activation spécifique, par craquage ou polymérisation en surface avec du benzène ou de l'acétylène

par exemple, réduisant ainsi les tailles effectives des pores entre 0,3 et 0,8 nm, on les appelle les tamis moléculaires carbonés. Parmi eux, nous avons choisi le Carboxen 1000, dédié aux gaz permanents et aux hydrocarbures ultra-volatils, préconisé pour la gamme $C_2 \simeq C_5$, avec une température de désorption de 360 °C, fourni par la société *Markes International*¹⁴⁹.

Nous nous sommes aussi intéressés aux adsorbants à base de polymères organiques, dont les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques qui sont des matériaux généralement macroporeux. En particulier le Tenax TA, le plus courant des adsorbants, est très largement utilisé pour des applications de surveillance de l'air et d'hygiène du travail notamment, à aussi été testé.

Il est courant d'associer plusieurs adsorbants dans un même support afin de cibler différents types de composés, les adsorbants sont alors disposés selon leur force d'adsorption respective, par ordre croissant selon le sens de prélèvement, limitant ainsi les effets d'adsorption concurrentiels. Les composés les plus volatiles vont pouvoir ainsi traverser les couches faibles, favorisant ainsi l'adsorption des composés les moins volatiles sur ces couches, et n'être piégés que sur les dernières couches.

Désorption. On peut théoriquement distinguer trois méthodes de régénération de l'adsorbat¹⁴⁷ :

- l'augmentation de la température, qui va permettre de volatiliser les composés préalablement adsorbés ;
- l'abaissement de la pression totale, qui va permettre d'extraire les composés adsorbés « mécaniquement » sous l'effet d'un gradient de pression ;
- l'abaissement des concentrations, avec la circulation d'un fluide désorbant, inerte voire même plus adsorbable, qui va déplacer les impuretés préalablement adsorbées, procédé de base de séparation par chromatographie ;

En pratique, il est courant d'utiliser une combinaison de plusieurs des méthodes citées. La désorption thermique, méthode la plus couramment utilisée en chimie analytique, combine généralement désorption thermique et circulation de fluide inerte.

Performances de la préconcentration.

Nous avons vu que la quantité de gaz adsorbable dépend de l'adsorbant et des adsorbats considérés. En considérant que l'intégralité des composés vont être désorbés, hypothèse pouvant être vérifiée dans la limite de détection de l'instrument en réalisant des désorptions successives, les paramètres expérimentaux suivants vont aussi influencer sur le procédé :

- les débits d'adsorption/désorption, qui déterminent les vitesses de circulation et les volumes de gaz mis en jeu ;
- la pression initiale du dispositif, dont dépend l'isotherme d'adsorption ;
- la température et la vitesse de montée en température lors de la phase de chauffage ;
- les conditions de pression et le volume dans lequel sont désorbés les adsorbats.

Afin d'évaluer la performance de la méthode, on peut évaluer le gain apporté en calculant le facteur de préconcentration (Preconcentration Factor (PF)), défini de manière générale comme le ratio entre concentrations finales $[C]_f$ et initiales $[C]_i$ de l'échantillon considéré :

$$PF = \frac{[C]_f}{[C]_i} \quad (4.1)$$

Il existe de nombreuses expressions de ce facteur, suivant les conditions expérimentales (utilisation d'un gaz vecteur ou non lors de la désorption, mesure statique ou en flux ...), faisant intervenir débits, volumes et temps respectifs d'adsorption-désorption¹⁵⁰.

Développement du système de préconcentration

L'adsorbant est généralement conditionné dans des tubes en inox ou en verre, de dimension standardisée (diamètre d'un quart de pouce et longueur d'une dizaine de cm), schématisé et illustré sur la figure 4.9, pouvant contenir jusqu'à quelques grammes d'adsorbant selon sa densité.

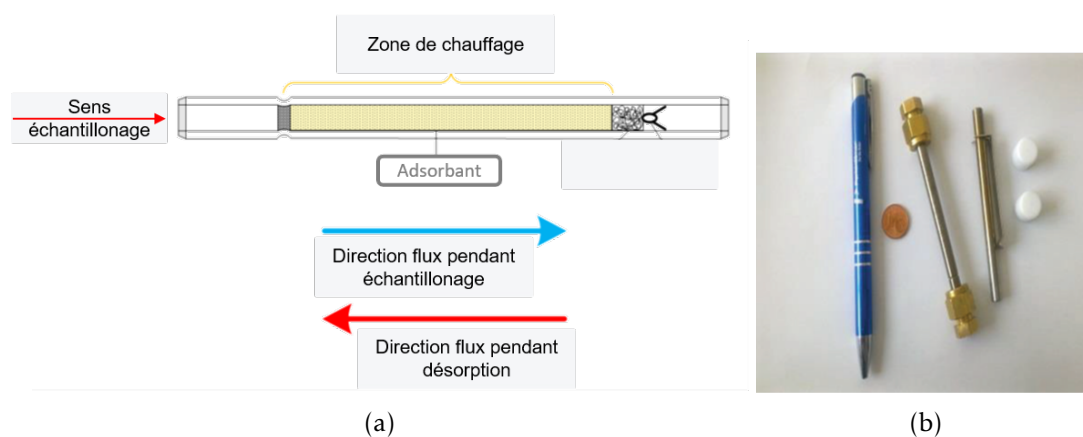


FIGURE 4.9 – Schéma et principe d'utilisation d'une cartouche adsorbante a), et photo de cartouches inox standards b)¹⁵¹.

Les adsorbants sont commercialisés soit en cartouche, directement « prêtes à l'emploi », soit bruts, en poudre et grains, et peuvent être préparés « à façon », les cartouches nécessitant un traitement de surface interne minimisant l'adsorption sur les parois.

Nous avons opté pour la préparation « à façon », permettant plus de flexibilité quant

à la quantité d'adsorbant contenue dans la cartouche notamment, ainsi que pour des supports inox permettant une meilleure tenue aux basses pressions, grâce à l'étanchéité des cartouches obtenue par le sertissage de raccords métalliques.

Les modules de thermo-désorption commerciaux sont généralement développés pour être couplés à des GC-MS et GC-FID, et utilisent un gaz vecteur afin d'injecter le gaz désorbé dans la colonne, les détecteurs MS et FID n'étant sensibles qu'au nombre de molécules détectées, l'apport de gaz neutre ne perturbe en rien la mesure tant que l'on considère l'échantillon désorbé dans son ensemble en tenant compte du volume de gaz vecteur.

Dans notre cas, l'utilisation d'un gaz vecteur entraînerait un effet de dilution. En effet, pour un nombre de molécules désorbées donné, soit une pression partielle de molécules absorbantes donnée, utiliser un gaz vecteur aurait pour effet d'augmenter la pression totale, réduisant ainsi la concentration, qui peut être exprimée par le rapport de la pression partielle P_p sur la pression totale P_{tot} , $\chi = \frac{P_p}{P_{tot}}$. Bien que l'on pourrait tenir compte de cette pression supplémentaire, a priori sans effet sur un profil de raie en régime Doppler, ce n'est plus le cas en régime collisionnel, l'augmentation de pression induisant un élargissement de raie ce qui entraîne nécessairement une diminution de l'intensité de raie, soit une perte de signal.

Le système de préconcentration développé repose sur la conception d'un thermo-désorbeur permettant de venir chauffer la cartouche adsorbante au besoin à la température souhaitée. Celui-ci est constitué d'un simple bloc de cuivre massif, dans lequel une thermo-résistance permettant de le chauffer a été insérée, et dont une face a été usinée en forme de demi-cylindre, permettant de maximiser la surface de contact avec la cartouche, illustré sur la figure 4.10a page suivante. Un régulateur de température, constitué d'une sonde thermocouple et d'un contrôleur PID (proportionnel intégral dérivé), permet ainsi de chauffer le bloc métallique, lequel est mis au contact de la cartouche lors de la phase de chauffage, elle-même raccordée à la cellule permettant d'injecter le désorbat au moyen d'une simple vanne, comme l'illustre la figure 4.10b page suivante.

Méthodologie de désorption Une séquence de désorption, basée sur les méthodes utilisées par les appareils commerciaux, a été établie. Elle consiste au chauffage de la cartouche adsorbante pendant une durée de 5 mn à 350 °C, puis à l'injection du désorbat dans la cellule. Plusieurs options peuvent alors être envisagées :

- **la désorption complète de la cartouche** en cellule, amenant notre cellule à une pression P_T de l'ordre de 2 mbar puis le retour à une pression de travail proche de la pression critique P_c (cf. section 2.4.3) via pompage. La concentration mesurée en cellule est alors corrigée par le rapport de pressions $\frac{P_T}{P_c}$ pour obtenir la quantité de

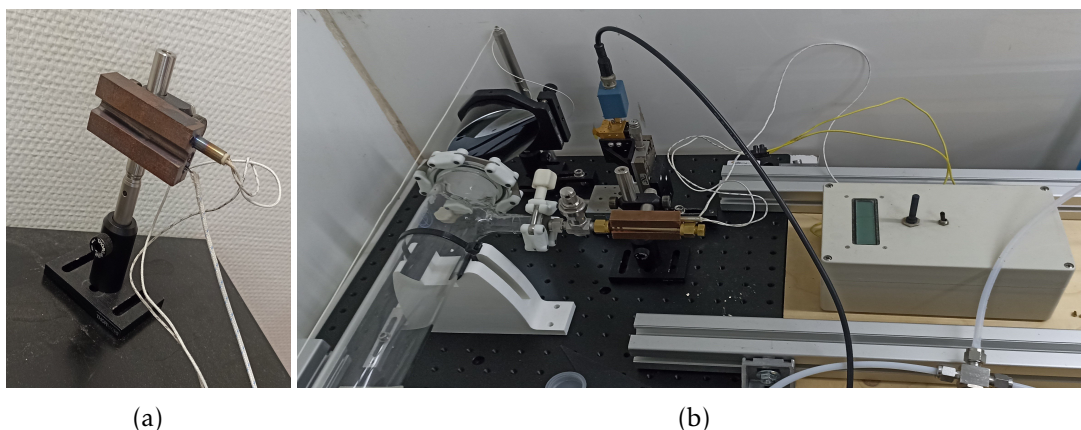


FIGURE 4.10 – Photo du thermodesorbeur : a) bloc chauffant ; b) système couplé au spectromètre installé sur site .

- composés adsorbés dans la cartouche. Le principal inconvénient de cette méthode est l'évacuation d'un grand nombre de molécules absorbantes, pouvant conduire à la non détection par manque de sensibilité. Une solution serait l'utilisation d'un double piège, une deuxième cartouche permettant de re-préconcentrer le désorbât sur un volume encore plus faible, méthode couramment utilisée en GC-MS/FID ;
- **la désorption de la cartouche par étapes successives** à la pression critique P_c , les concentrations mesurées devront alors être sommées successivement jusqu'à désorption complète de la cartouche. Le principal inconvénient de cette méthode est la nécessité de maintenir le chauffage pendant un temps relativement long (suffisant pour effectuer les analyses successives, soit plusieurs minutes à plusieurs dizaines de minutes selon le nombre de composés à détecter), pouvant potentiellement conduire à une détérioration de l'échantillon ;
 - **le chauffage à vide de la cartouche**, où il s'agit d'abord de réaliser le vide dans la cartouche via la cellule sous vide. La désorption sous vide permet d'atteindre après désorption complète les pressions critiques inférieures au mbar, s'en suit l'analyse directe de l'ensemble des composés désorbés. L'inconvénient de cette méthode est la possibilité de désorber une partie des composés lors de la mise sous vide de la cartouche. Il est nécessaire alors de vérifier l'absence de composés désorbés par pompage ou du moins une quantité de composés désorbés inférieure à la LOD de l'instrument. Dans l'optique de détecter des traces de plus en plus faibles, la méthode ne nous a pas semblé pertinente car sujette à des erreurs du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées.

Nous privilégions la désorption avec mise sous vide préalable de la cartouche lorsque cette méthode est applicable car elle permet l'analyse de l'ensemble des composés (sans

perte) en une seule étape.

Caractérisation des adsorbants

Une fois l'adsorbant ou les adsorbants sélectionnés, le paramètre expérimental critique à considérer est la capacité d'adsorption maximale, soit la quantité de matière maximale adsorbable pour un adsorbat donné. Il faut donc déterminer le seuil de perçage de l'adsorbant, soit le seuil à partir duquel l'adsorbant n'adsorbe plus et devient donc inefficace. Ce seuil peut être exprimé en terme de volume, de pression partielle, de concentration ou de masse, en fonction de l'application considérée. La courbe de perçage est la représentation de l'isotherme d'adsorption en considérant les variables d'intérêt pour l'application. La figure 4.11 schématise la courbe de perçage dans le cas du modèle idéal d'adsorption linéaire, le modèle de Henry, et représente la concentration adsorbée en fonction de la concentration de l'échantillon.

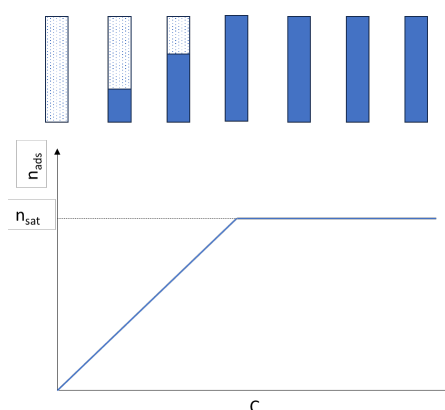


FIGURE 4.11 – Schéma représentatif du perçage avec la concentration adsorbée par la cartouche en haut correspondant à la courbe de perçage dans le cas du modèle idéal d'adsorption linéaire.

L'adsorption est considérée linéaire jusqu'à atteindre la concentration maximale adsorbable, de saturation, lorsque tous les sites libres de l'adsorbant sont occupés, seuil à partir duquel l'adsorbant devient transparent vis-a-vis de l'échantillon, on dit alors qu'il a percé.

Le seuil de perçage doit donc être déterminé expérimentalement, et en considérant en première approximation dans le cas de faibles concentrations, l'adsorption comme linéaire, la pente de la droite correspond au facteur de préconcentration et permet de remonter à la concentration initiale de l'échantillon. Dans le cas de modèles plus complexes, il faut avoir recours aux équations du modèle considéré pour avoir accès à la concentration initiale. Ce seuil de perçage correspond donc à la limite de validité de la méthode d'un point de vue quantitatif, il n'est en effet plus possible après saturation de remonter à la concentration

initiale de l'échantillon.

Dans un domaine de quantité de matière (ou de concentration) suffisamment faible, appelé le domaine de Henry, tout type de système adsorbat-adsorbant, obéit à la relation de Henry qui prédit que la quantité adsorbée croît linéairement avec la concentration (en mol m^{-3})¹⁴⁶ :

$$n = Kc, \quad (4.2)$$

avec n la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant en mol m^{-3} et K la constante de Henry. Ce modèle suppose que les interactions entre molécules adsorbées sont faibles, via de faibles quantités adsorbées.

Si l'on suppose une adsorption monocouche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents ne pouvant contenir qu'une seule molécule par site et pas d'interaction entre molécules adsorbées, l'adsorption est décrite par le modèle de Langmuir¹⁴⁶ :

$$n = \frac{n_m bc}{1 + bc}, \quad (4.3)$$

avec n_m la quantité d'adsorption maximale monocouche, b la constante de Langmuir, dépendant de la température T et définie par $b = b_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$, avec E l'énergie d'activation pour l'adsorption et R la constante universelle des gaz parfaits. Ce modèle décrit les isothermes d'adsorption de type I, avec saturation vers les concentrations infinies et tend vers le modèle de Henry à basse concentration.

Lorsque l'on considère que l'adsorbat est constitué de plusieurs couches, dans des sites d'adsorptions hétérogènes, le modèle de Freundlich donne¹⁴⁶ :

$$n = Kc^m, \quad (4.4)$$

avec K la constante de Freundlich et m la constante caractéristique d'interaction adsorbat-adsorbant.

Lorsque l'on considère un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Langmuir-Freundlich, défini par¹⁴⁶ :

$$n = \frac{n_m (bc)^m}{1 + (bc)^m} \quad (4.5)$$

Ce modèle se réduit au modèle de Langmuir pour $m=1$.

Ces modèles, à deux et trois paramètres, assez simples d'utilisation, suffisent souvent pour ajuster les isothermes expérimentales en première approche¹⁴⁶.

Nous avons réalisé des mesures d'adsorption/désorption du Carboxen 1000 pour le méthanol et l'éthanol. Un volume d'1 μl de liquide pur a été injecté dans un sac de prélève-

ment « altef » de 5 l, dédiés aux COV. Nous avons ensuite réalisé différentes dilutions, en prélevant 1, 2, 3, 5 et 10 ml que nous avons injectés dans un sac de prélèvement de 5l (un sac par volume), puis échantillonné successivement chaque sac à travers la cartouche via une pompe de prélèvement avec un débit de 0.5 l min^{-1} . Chaque cartouche a été désorbée dans la cellule puis analysée via le spectromètre THz.

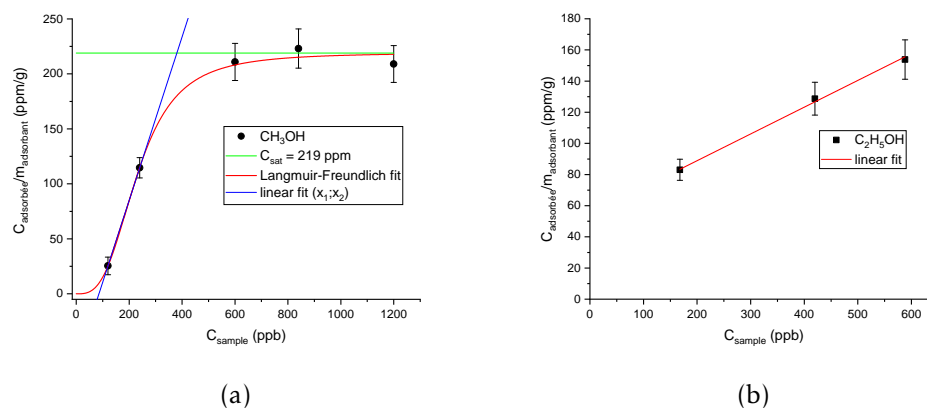


FIGURE 4.12 – Concentration de COVs adsorbés par unité de masse adsorbante, en ppm g^{-1} , en fonction de la concentration dans l'échantillon, pour le méthanol avec un ajustement de Langmuir-Freundlich en rouge a), et l'éthanol avec une régression linéaire en rouge b).

La figure 4.12 présente les résultats obtenus pour le méthanol et l'éthanol. Les courbes, propres à nos conditions expérimentales, présentent la concentration adsorbée par unité de masse d'adsorbant calculée en fonction de la concentration mesurée dans l'échantillon désorbé, nous permettant de déduire directement la concentration initiale de l'échantillon à partir de la concentration mesurée. Les erreurs de mesure ont été estimées en se basant sur les évaluations précédentes et sont de 10%.

Pour le méthanol, un ajustement par le modèle de Langmuir-Freundlich a été réalisé avec un coefficient de régression de 0,9992 montrant un très bon accord. A partir d'un certain seuil (lié à la limite de détection de l'instrument) on observe une croissance à tendance linéaire à faible concentration, illustrée par la régression linéaire des points ($x_1; x_2$) en bleu, puis la courbe tend vers une valeur limite correspondant à la capacité maximale d'adsorption n_m , la saturation, illustrée par la droite en vert évaluée à 219 ppm par gramme d'adsorbant par le modèle. Le coefficient déduit de la partie linéaire de la courbe, en tenant compte du décalage à 0 sur l'axe des abscisses, donne un facteur de préconcentration de l'ordre de 1200, en accord avec les valeurs indiquées dans la bibliographie, pouvant atteindre jusqu'à 5 ordres de grandeur¹⁰⁰.

Pour des études en environnement ou en air ambiant, compte tenu des faibles concentrations, de l'ordre du ppb à plusieurs dizaines de ppb, valeurs n'étant pas censées varier

brusquement, il est courant d'exprimer le seuil de perçage en terme de volume de perçage, donnés dans la bibliographie pour chaque type d'adsorbant, et il est recommandé de ne pas dépasser les deux tiers de ce volume¹⁵¹. Ici, la concentration de saturation étant 219 ppm, on obtient environ 150 ppm en appliquant cette recommandation de deux tiers à la concentration, seuil qui correspond à la valeur ou la courbe expérimentale ajustée (en rouge) s'écarte de la partie linéaire (en bleu), traduisant le début du perçage. Pour la figure 4.12b page précédente, compte tenu de notre manque de sensibilité sur la gamme de fréquences de la transition de l'éthanol, nous n'avons pu enregistrer que trois points, ne permettant pas de mettre en évidence la saturation mais leur linéarité suggère que nous pouvons a priori déduire un facteur de préconcentration évalué à 1795. Cette valeur, supérieure à celle du méthanol, est a priori attendue, compte tenu de la taille, de la masse, et du nombre de carbones plus important pour la molécule. La caractérisation pour ce composé doit être approfondie sur une plus large gamme de concentrations. Compte tenu de sa plus faible intensité de raie, inférieure d'un facteur 2,4 par rapport au méthanol, il ne nous a pas été possible de le détecter à des concentrations inférieures à 60 ppm, valeur proche de la LOD estimée à 50 ppm.

Validation de la méthode - analyse d'air exhalé

Afin de valider la méthode et d'illustrer l'intérêt de l'utilisation de la technique de préconcentration couplée à la spectroscopie THz, l'analyse d'air exhalé a été réalisée en se basant sur des travaux antérieurs cités section 2.5.1 page 96^{100,101,124,152,153}.

Un volontaire masculin, âgé d'environ 35 ans et fumeur, a rempli, en soufflant entre 3 et 5 litres, des sacs de prélèvements Altef. Le sac est ensuite échantillonné à travers la cartouche adsorbante en utilisant une pompe de prélèvement avec un débit de 0,5 l min⁻¹. La cartouche est ensuite couplée à la cellule comme illustré sur la figure 4.10b page 156.

Nous avons choisi la méthode de désorption « sous vide ». Les tests réalisés après la mise au vide de la cartouche ne mettent pas en évidence la désorption des composés par simple abaissement de pression, et nous permettent après chauffage et désorption de n'atteindre des pressions que de 200 µbar en désorbant complètement la cartouche, soit une pression proche de la pression critique de travail. Une seule analyse permet donc de détecter l'ensemble des composés présents en cartouche à condition que tous aient été désorbés, ce qui a été vérifié en réalisant une désorption successive suivie d'une analyse qui n'a pas mis en évidence la présence de composés. L'ensemble des composés scannés sont donnés par le tableau 4.4 page suivante, et les composés détectés sont présentés sur la figure 4.13 page 162.

La quantification relative, en utilisant un standard de CO à 73.2 ppm pour la transition 4 → 5 (4.13 page 162) donne une concentration en cellule de 566 ± 30 ppm pour CO,

| Molécule | Formule | Transition | ν_0 (MHz) | I (cm/molec) |
|-----------------------|-----------------------------------|---|---------------|------------------------|
| Monoxyde de carbone * | CO | 4 → 5 | 576267,9 | $3,24 \times 10^{-22}$ |
| Formaldéhyde * | H ₂ CO | 8 _{3,5} → 7 _{3,4} | 583308,6 | $1,42 \times 10^{-20}$ |
| Méthanol * | CH ₃ OH | 12 _{0,+} → 11 _{0,+} | 579459,6 | $4,38 \times 10^{-22}$ |
| Sulfure d'hydrogène | H ₂ S | 5 _{5,0} → 5 _{4,1} | 579799 | $2,25 \times 10^{-21}$ |
| Acétonitrile * | CH ₃ CN | 32 ₃ → 31 ₃ | 588129,5 | $1,83 \times 10^{-20}$ |
| Acétaldéhyde | CH ₃ CHO | 31 _{0,31} → 30 _{0,30} | 570680,5 | $7,78 \times 10^{-22}$ |
| Éthanol | C ₂ H ₅ OH | 8 _{3,2} → 7 _{4,2} | 5842833,4 | $1,84 \times 10^{-22}$ |
| Acétone | CH ₃ COCH ₃ | 29 _{28,2} → 28 _{27,1} | 579613,7 | $4,61 \times 10^{-23}$ |

* Composés détectés

TABLEAU 4.4 – COV_s ciblés dans l'air exhalé aux transitions, fréquences, et intensité de raies associées⁵⁹

2,7 ± 1 ppm pour H₂CO, 190 ± 9,5 ppm pour CH₃OH et 98 ± 5 ppm pour CH₃CN. La quantification relative a été effectuée avec une transition rotationnelle de référence dont l'intensité est bien connue dans la gamme de fréquences explorée.

Les incertitudes relatives reflètent les niveaux de SNR des raies THz mesurées (cf fig.4.12 page 159) et ne sont pas forcément en accord avec les intensités tabulées dont la fiabilité est toute fois relative puisqu'il s'agit de valeurs calculées.

Pour le monoxyde de carbone, des mesures ont été réalisées ultérieurement via un analyseur électronique dédié pour l'air exhalé pour le même volontaire, fumeur, indiquant des concentrations comprises entre 5 et 30 ppm et une valeur moyenne de 20 ppm, indiquant un facteur de préconcentration de l'ordre de 30.

Pour le méthanol, la valeur de 190 ppm donne, en utilisant la courbe de caractérisation précédente et le facteur de préconcentration déduit une concentration initiale d'environ 150 ppb, valeur en accord avec celles données dans la littérature, notamment l'article de Turner et al.¹⁵⁴, où des mesures sur un échantillon de trente personnes donnent des valeurs comprises entre 30 et 1600 ppb avec une valeur moyenne à 450 ppb et une valeur médiane à 460 ppb.

Comparé aux publications de Rothbart et al.^{101,124,153}, utilisant comme adsorbant le Tenax TA, et mettant en évidence plus de 20 composés, sur les 12 sélectionnés absorbant dans notre gamme de fréquence et analysés, nous n'en détectons que 4, bien que les intensités de raie soient plus importantes dans notre cas. Cette différence peut s'expliquer par la puissance de la source d'une part, leur travaux étant réalisés sur la bande de fréquence 220 - 330 GHz, plus puissante qu'un rang de multiplication doublé, mais

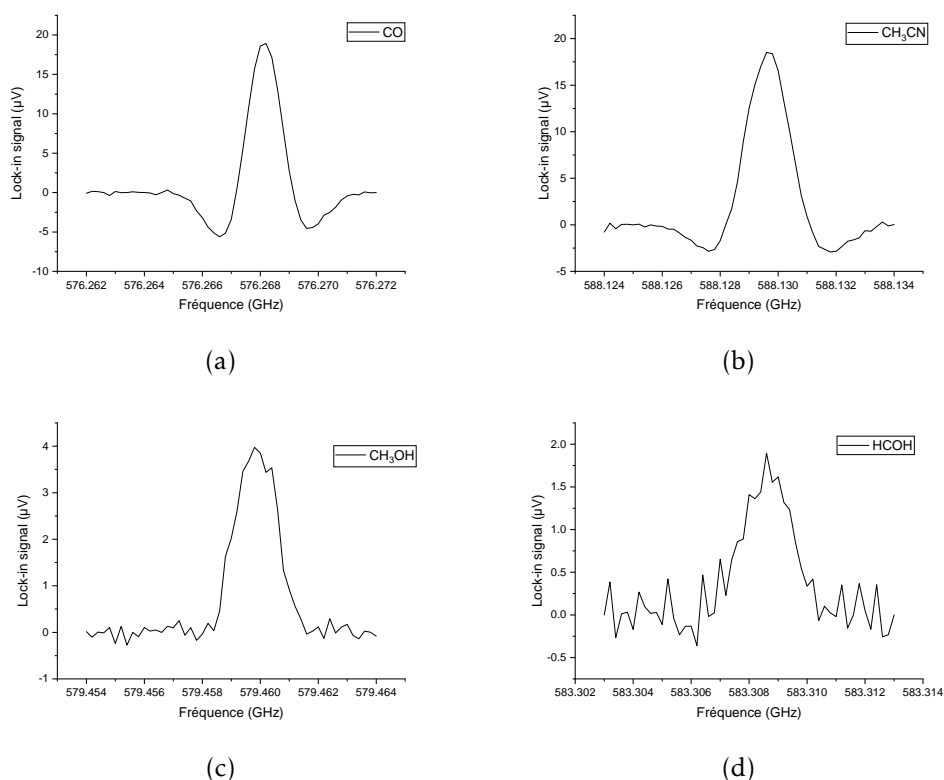


FIGURE 4.13 – Spectres FM-2F de CO à 235 μbar avec $\Delta\nu_{depth} = 0,928$ MHz en a), CH_3CN à 181 μbar avec $\Delta\nu_{depth} = 1,056$ MHz en b), CH_3OH à 197 μbar avec $\Delta\nu_{depth} = 0,928$ MHz en c), HCOH à 191 μbar avec $\Delta\nu_{depth} = 0,928$ MHz en d), avec $f_m = 30$ kHz.

aussi et plus probablement par la méthode d'échantillonnage¹⁵⁵. Ces derniers utilisent un instrument dédié où le volontaire respire de façon continue pendant 7 minutes, et l'air exhalé est échantillonné pendant 5 minutes, permettant de ne pas tenir compte du « volume mort » pendant les deux premières minutes et de ne conserver que l'air exhalé par respiration, représentatif du gaz métabolisés par l'organisme. Nous avons dans notre cas simplement soufflé pour remplir le sac, ce qui ne permet pas d'obtenir un échantillon aussi représentatif du gaz « respiré ».

4.3.2 Mesures préliminaires des COV émis par le CVE

Dans le cadre de la collaboration avec le CCM, nous avons effectué au laboratoire, avant installation du spectromètre sur site, une étude afin d'évaluer les COV_s présents dans les fumées en amont et en aval du système de traitement. Nous avons utilisé des instruments GC-FID, méthode de référence pour ces composés. Les échantillons prélevés sur site dans des sacs Tedlar ont été analysés par GC-FID avec des analyseurs dédiés produits par

la société *Chromatotec*, l'*airmoVOC* $C_2 \sim C_6$, et l'*airmoHCOH*. La figure 4.14 présente les instruments (4.14a) ainsi que les sacs de prélèvements utilisés (4.14b). L'*airmoVOC* $C_2 \sim C_6$ est destiné à la mesure des hydrocarbures légers composés de 2 à 6 atomes de carbones, c'est-à-dire des composés éthane au benzène. La LOD est de 15 ppt pour le 1,3-butadiène par exemple dans l'air ambiant. L'*airmoHCOH* est utilisé pour l'analyse du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. La limite de détection est de 500 ppt pour le formaldéhyde dans l'air ambiant. L'ensemble de ces appareils sont équipés d'une colonne capillaire métallique (0,2 mm ID x 500mm), et d'un piège adsorbant adapté à la gamme de COV ciblés.

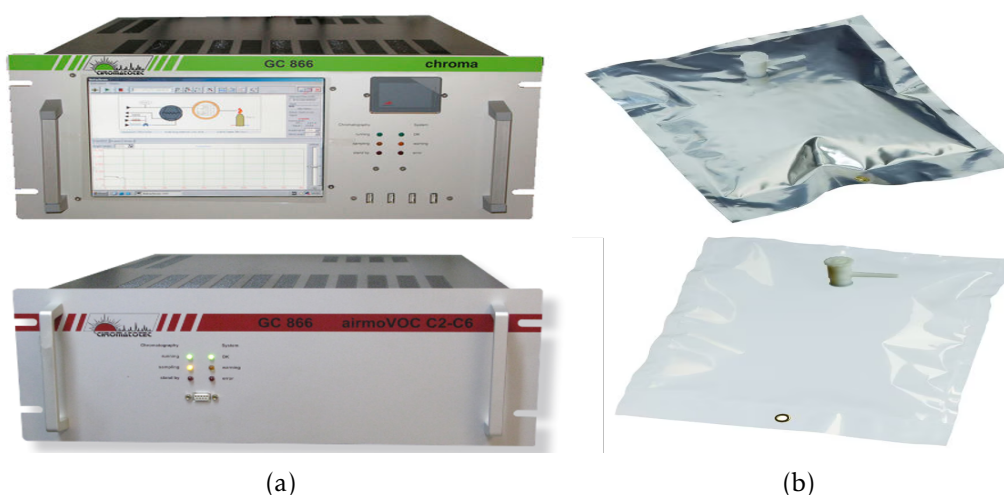


FIGURE 4.14 – *airmoVOCs Chromatotec* : *airmoHCOH*, *airmoVOC* et $C_2 \sim C_6$ respectivement en haut et en bas en a), et sacs Tedlar utilisés pour le prélèvement des gaz en b)

La figure 4.15 page suivante présente un exemple de chromatogrammes obtenues à l'aide des analyseurs pour deux échantillons différents. On remarque la présence de plusieurs pics dont certains ont pu être attribués à partir du logiciel *VistaCHROM* intégré à l'analyseur. Il permet de déterminer les temps de rétention, les aires et les profils de concentration. Grâce à la table de substances de référence du logiciel, dédiée pour chaque chaque analyseur, il est possible d'identifier les composés via leur temps de rétention sous réserve de non-coélution, ainsi que de quantifier via l'aire du signal relativement à celle de l'étalon référence et du facteur de réponse de l'instrument. Ces tables sont développées par le constructeur en utilisant des étalons correspondants au types de composés ciblés par l'analyseur pour l'application pour laquelle il est développé. Ainsi, l'identification des composés est d'une part limitée aux composés présents dans ces tables de substances dédiées, mais peut de plus, pour deux composés ayant le même temps de rétention, conduire à une identification erronée, le logiciel associant le temps de rétention au composé de

référence. Il est alors nécessaire de varier la température de chauffe de la colonne dont dépendent les temps de rétention et de recourir à des étalons si nécessaire.

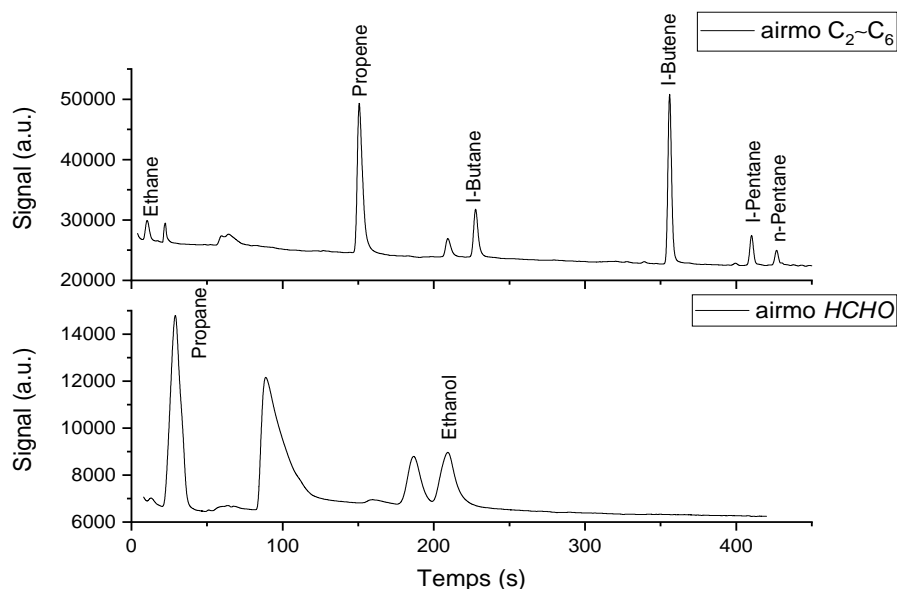


FIGURE 4.15 – Exemples de chromatogrammes obtenus avec l'*airmoVOC* $C_2 \sim C_6$ en haut et l'*airmoHCHO* en bas.

Les principaux composés identifiés sur les chromatogrammes de la figure 4.15, correspondant à l'analyse par l'*airmoVOC* $C_2 \sim C_6$ sont l'éthane (14 ppb), l'éthylène (10 ppb), le propène (131 ppb), l'i-butane (21 ppb), l'i-butène (91 ppb), l'i-pentane (9 ppb) et le n-pentane (4 ppb), et le propane (133 ppb), et à l'analyse par l'*airmoHCHO* pour l'éthanol (46 ppb).

L'ensemble des résultats obtenus pour tous les échantillons avec les différents analyseurs pour les composés détectés à des concentrations supérieures au ppb sont regroupés dans le tableau 4.5 et montrent la présence de composés polaires tels que le formaldéhyde, le méthanol, l'éthanol et l'acétaldéhyde, en aval du traitement des fumées, ainsi que la présence d'espèces non polaires et donc non-détectables par spectroscopie THz tels que l'éthylène, l'éthane et des alcanes plus lourds (pentanes et hexanes).

4.3.3 Spectromètre couplé au système de préconcentration sur site

Nous avons couplé le système de préconcentration sur site (4.10b page 156) et effectué des mesures en ciblant prioritairement les COV mis en évidence sur site par GC-FID après traitement, à l'émission atmosphérique. Nous avons échantillonné pendant une durée de 2 min à 0.5 l/min, soit un volume de 1 l. Nous avons réduit le temps/volume d'échantillonnage compte tenu des disparités de concentrations dans les fumées, les

| Molécule | Formule | Concentration (ppb) | Prélèvement |
|----------------|-------------|--------------------------|-------------|
| Formaldéhyde * | CH_2O | 32.1 ± 2 | aval |
| Ethylène | C_2H_4 | 40 ± 2 | aval |
| Ethane | C_2H_6 | 22 ± 1 | aval |
| Méthanol * | CH_3OH | 3.05 ± 0.5 | aval |
| Éthanol * | C_2H_5OH | $38 \pm 2 / 6.6 \pm 0.5$ | amont/aval |
| Propène | C_3H_6 | 131 ± 3 | amont |
| I - butène | C_4H_8 | 91 ± 3 | amont |
| n - pentane | C_5H_{12} | 15 ± 1 | aval |
| n - hexane | C_6H_{14} | 10 ± 1 | aval |
| Acétaldéhyde * | CH_3CHO | 45 ± 7 | amont |

* Composés polaires.

TABLEAU 4.5 – COV_s détectés dans les fumées du CVE par GC-FID, avec la concentration maximale détectée pour les composés détectés dans l'ensemble des échantillons avec les différents analyseurs.

rapports de concentration attendus entre le SO_2 , les NO_x (de l'ordre de quelques ppm) et les COV_s (de quelques à quelques dizaines de ppb) étant de plusieurs ordres de grandeur.

La figure 4.16 page suivante montre le spectre du formaldéhyde, de l'acétone, et du méthanol présent en aval du traitement des fumées. Les mesures ont été réalisées sur les transitions listées dans le tableau 4.4 page 161. Le niveau de SNR, de 100 pour le formaldéhyde est relativement satisfaisant, il est en revanche que de l'ordre de quelques unités pour l'acétone et le méthanol.

Pour réaliser la quantification, nous ne disposons que de la courbe de calibrage du méthanol (fig 4.12a page 159) qui nous donne une concentration de 76 ± 10 ppb. On constate un écart important avec la valeur de 3 ± 0.5 ppb mesurée via GC-FID sur sac de prélèvement Tedlar. Cette différence significative peut être expliquée d'une part par la variabilité du process sur site, mais d'autre part par le temps écoulé entre échantillonnage et mesure au laboratoire, pouvant favoriser la dégradation et notamment l'adsorption des composés sur les parois. Ceci illustre toute l'importance d'une mesure directe en continu avec prélèvement en cheminée, ce qui est possible avec la spectroscopie THz en ciblant les COV légers les plus polaires.

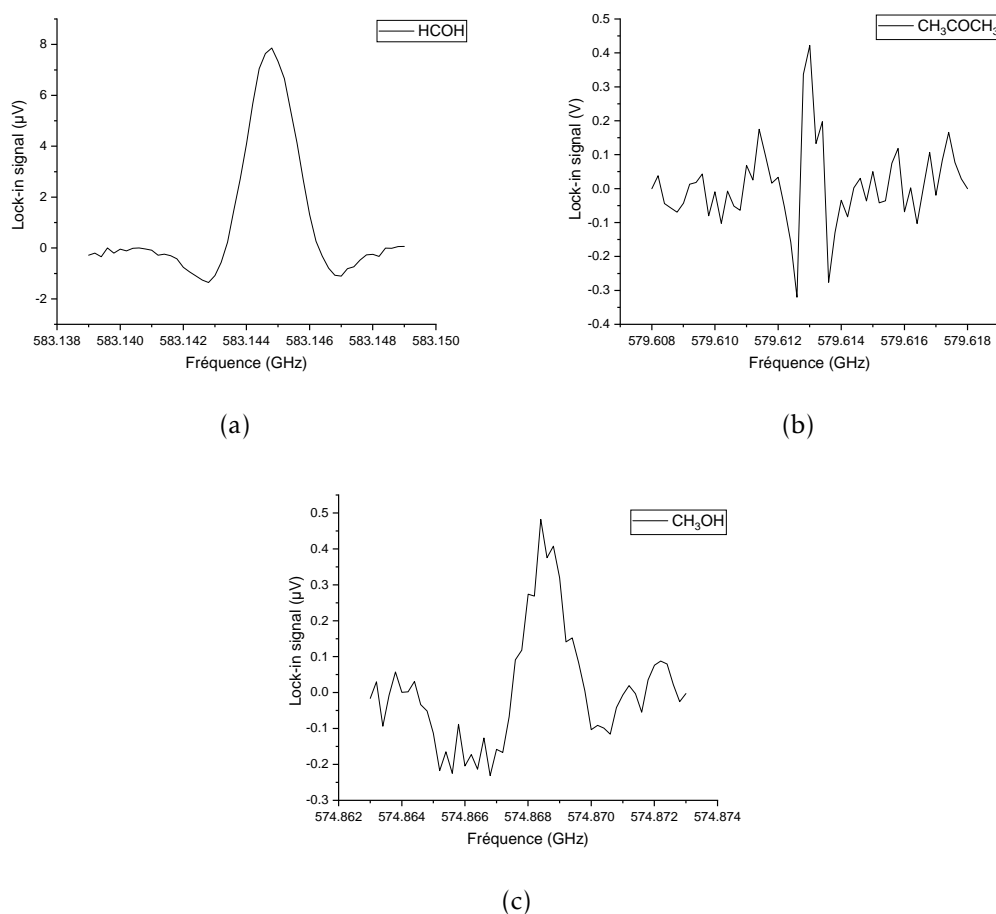


FIGURE 4.16 – Spectres FM-2F de $HCOH$ à 255 μbar avec $\Delta\nu_{depth} = 1,3$ MHz en a), CH_3COCH_3 à 248 μbar avec $\Delta\nu_{depth} = 0,960$ MHz en b), CH_3OH à 247 μbar avec $\Delta\nu_{depth} = 1,24$ MHz en c) avec $f_m = 30$ kHz, préconcentré à l'émission du CVE.

Conclusion

L'installation du spectromètre au CVE a permis de réaliser le suivi en temps réel in-situ multi-composés de composés réglementés à l'émission sur site industriel. Compte tenu des concentrations à l'émission au regard de notre sensibilité sur site, moindre compte tenu de l'environnement et des conditions d'installation, les mesures ont été réalisées en process à des échelles de temps cohérentes avec la réglementation, de l'ordre de 30 seconde par composé. La comparaison avec les résultats de deux instruments certifiés utilisant des techniques et conditions de mesures différentes montrent un excellent accord entre les trois techniques et démontrent ainsi la capacité de la spectroscopie THz.

Le couplage d'un système de préconcentration au spectromètre, a permis au laboratoire de mesurer des COV_s dans l'air exhalé à des concentrations initiales aussi faibles que

la centaine de ppb pour le méthanol, et ce sur des temps complets d'échantillonnage et d'analyse d'une dizaine de minutes. L'utilisation du système sur site a permis également de détecter dans les émissions atmosphériques du CVE des COV_s tels que le formaldéhyde, le méthanol et l'acétone à des concentrations relativement faibles, sub-ppm et inférieure à la centaine de ppb pour le méthanol. Ces composés ont également été détectés via la méthode de référence pour ces composés démontrant ainsi la capacité de la spectroscopie THz à détecter les COV_s individuellement de manière semi-continue sur site.

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'évaluer le potentiel de la spectroscopie THz à devenir un instrument de détection et de surveillance en continu de gaz à l'état de traces en environnement industriel.

On peut, de manière générale, définir certains paramètres, qui caractérisent en partie la qualité d'un tel instrument, que l'on peut regrouper en trois catégories :

- la sensibilité,
- la sélectivité,
- la spécificité.

Une grande sensibilité permet la détection de composés à de très faibles concentrations. Une grande sélectivité et une grande spécificité permettent respectivement d'identifier ces composés individuellement sans aucune ambiguïté et de s'assurer que les signatures détectées ne peuvent être imputées qu'à leurs présences.

Le spectromètre développé au cours de ces travaux permet la détection de cinq des sept composés réglementés en incinération de déchets ménagers, et ce sur la seule bande de multiplication de fréquence de 530-620 GHz couverte par un même étage, soit sans nécessiter d'opérations particulières de la part d'un tiers (changement d'étage de multiplication et réaligement du spectromètre). Les limites de détection obtenues pour les composés réglementés détectables sur des gaz étalons au laboratoire sont compatibles avec les valeurs limites d'émission et les incertitudes associées sur des échelles de temps compatibles avec la réglementation dans le cas de détections individuelles. Dans le cas de la détection multi-composés, ces limites de détections ne sont pas suffisantes compte tenu des incertitudes requises et de la résolution temporelle nécessaire (1 mesure par minute par composé), pour les NO_x en particulier qui présentent de faibles absorbances.

L'installation de l'instrument sur site a permis de démontrer la capacité de la spectroscopie THz à réaliser un suivi quantitatif multi-composés en temps réel en environnement industriel. Des mesures continues de SO_2 et CO sur plus de 24 heures ont été réalisées et la comparaison des résultats avec ceux de deux instruments certifiés réglementaires, utilisant des techniques de mesure et des méthodes d'échantillonnages différentes, montrent un excellent accord entre les différents instruments. Ces mesures ont été réalisées dans le

process, en amont du système de traitement des fumées, qui, compte tenu de son efficacité, réduit les concentrations des composés à l'émission atmosphérique sur site à des seuils très faibles, proches des valeurs d'incertitudes de mesure préconisées pour certains voire nulles pour les autres. Ces faibles émissions atmosphériques, et les limites de détection des composés détectés individuellement sur site, légèrement dégradées compte tenu de l'environnement d'installation de l'instrument, permettent tout juste de détecter les composés présents à l'émission et pour lequel la sensibilité de l'instrument est la plus importante, à savoir SO_2 .

Un modèle de profil de raie modulé en fréquence a été développé, ouvrant la voie à une quantification relative en temps réel sans recours à des standards de calibrage propres à chaque composé ciblé. A condition de connaître l'intensité d'absorption du composé mesuré, la quantification directe, sans information préalable quant à la composition du mélange, est ainsi possible, et ce peu importe les conditions expérimentales.

Afin d'augmenter la sensibilité de l'instrument, la technique de la préconcentration a été utilisée. Un système de préconcentration, constitué d'un thermo-désorbeur, a été développé et le couplage du système au spectromètre THz optimisé. En vue d'une spectroscopie quantitative, l'utilisation de cette technique nécessite de déterminer précisément le facteur de préconcentration obtenu pour chaque composé par le système. La pertinence de l'utilisation de la technique a été démontrée au laboratoire en réalisant l'analyse de COV_s présents dans l'air exhalé. La détection du méthanol, du formaldéhyde et de l'acétonitrile notamment, présents à des seuils de l'ordre de la dizaine de ppb dans l'air exhalé, à des concentrations de plusieurs dizaines voire centaines de ppm par le spectromètre démontre des gains de plusieurs ordres de grandeur en terme de sensibilité avec l'utilisation du système de préconcentration. Les concentrations déduites pour le méthanol dans les échantillons d'air exhalé grâce au facteur de préconcentration déterminé sont en accord avec les données de la littérature, ce qui valide la méthode de caractérisation du système de préconcentration développé. Au niveau du CVE, le spectromètre THz couplé au système de préconcentration a permis la détection de COV_s individuels émis au CVE. Le formaldéhyde, l'acétone, et le méthanol présents à l'émission ont été détectés à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ppb. Ces concentrations, en accord avec des mesures réalisées au laboratoire par GC-FID, méthode de référence pour ces composés, sur des échantillons prélevés sur site, démontrent la capacité de la spectroscopie THz à détecter et discriminer individuellement les COV_s polaires en environnement industriel.

La démonstration de l'utilisation d'un instrument de métrologie THz en environnement industriel a été réalisée et il s'agissait là d'un objectif majeur de cette thèse. Néanmoins, pour que le spectromètre développé devienne un instrument de mesure utilisable sur site industriel au même titre que les instruments utilisés actuellement (sys-

tèmes automatisés de mesure en continu des émissions), il est nécessaire d'automatiser l'instrument dans sa globalité, à savoir la chaîne de prélèvement / pré-concentration / injection / mesure / traitement de données.

Dans le cadre du projet SMART (Système de Mesure Automatisé pour le suivi de polluants Réglementés dans le domaine THz) qui a reçu le financement du CPER ECRIN en 2023, nous envisageons de réaliser cette automatisation via LabView, grâce à des modules de pilotage pour chaque sous-partie, pilotés via une interface graphique. Nous nous appuierons sur l'expertise du CCM pour optimiser le paramétrage du module « échantillonnage des gaz » permettant d'injecter les fumées directement en flux pour une mesure ciblée d'un polluant en continu (régulation process), une mesure directe multi-composés ou une injection cyclique vers le système de pré-concentration, avec contrôle des débits et pression en amont de la cellule. Le module « pré-concentration » contrôlera les débits et durée d'adsorption, les températures de chauffage et les temps de désorption et l'injection dans la cellule. Le module « régulation pression » permettra de contrôler la pression en cellule. Le module « scan » déjà réalisé sera couplé au module « traitement de données » qui permettra la quantification et ainsi de fournir une concentration en temps réel pour chaque composé.

Afin de disposer d'un instrument permettant de détecter les composés à l'émission atmosphérique au CVE en respectant la réglementation en termes de temps de mesure, il est nécessaire d'augmenter la sensibilité d'un ordre de grandeur au moins.

L'installation de l'instrument dans un local dédié équipé d'une table optique, envisagée, pourrait permettre d'une part de conserver pleinement la sensibilité de l'instrument sur site.

D'autre part, l'utilisation de cellules multi-passages, permettant d'augmenter le trajet optique est envisageable, et pourrait également rendre l'instrument plus compact, en utilisant une cellule de volume réduit, comme les cellules multi-passages de type circulaire, permettant d'atteindre des trajets de l'ordre de la dizaine de mètres dans un volume restreint cylindrique de quelques centimètres de hauteur et d'une trentaine de cm de diamètre.

Des mesures ont été réalisées sur des échantillons prélevés au CVE avec des techniques intracavités THz de type CRDS développées pour la première fois par l'équipe du LPCA (cf annexe A page 183). Les limites de détection obtenues, d'un ordre de grandeur au moins supérieures à celles obtenues dans ces travaux avec une cellule classique offre une sensibilité suffisante pour la surveillance à l'émission, et de plus permettent une quantification absolue par mesure directe du coefficient d'absorption. L'utilisation d'une telle technique permettrait de s'affranchir des étapes d'étalonnage via les méthodes de référence standard, limitant les biais qu'elles peuvent engendrer quant aux performances

des AMS, tout en réduisant considérablement les coûts pour l'exploitant.

L'utilisation de la préconcentration a permis la détection de COV_s à des seuils inférieurs à la centaine de ppb sur des échelles de temps totales de préconcentration et d'analyse n'excédant pas une dizaine de minutes. Ainsi, l'utilisation de l'instrument peut être envisagée pour des applications d'analyse en environnement et à l'air ambiant. La caractérisation du panache d'émission du CVE a été réalisée par une étude LIDAR, présentée en annexe B page 193. Une campagne de mesure avec intercomparaison entre la spectroscopie THz et les méthodes de référence standard est envisageable, en préconcentrant le panache d'émission après émission dans l'atmosphère détecté par la technique LIDAR à l'aide d'un drone et ainsi pouvoir évaluer le devenir des émissions CVE.

Bibliographie

1. BIGOURD, D. *et al.* Detection and Quantification of Multiple Molecular Species in Mainstream Cigarette Smoke by Continuous-Wave Terahertz Spectroscopy. *Opt. Lett.* **31**, 2356 (1^{er} août 2006).
2. BIGOURD, D. *et al.* Multiple Component Analysis of Cigarette Smoke Using THz Spectroscopy, Comparison with Standard Chemical Analytical Methods. *Appl. Phys. B* **86**, 579-586 (27 fév. 2007).
3. MOURET, G. *et al.* Versatile Sub-THz Spectrometer for Trace Gas Analysis. *IEEE Sensors J.* **13**, 133-138 (jan. 2013).
4. HINDLE, F. *et al.* Monitoring of Food Spoilage by High Resolution THz Analysis. *Analyst* **143**, 5536-5544 (2018).
5. *Déchets Chiffres-clés - Edition 2023* La librairie ADEME. <https://librairie.ademe.fr/dechets-economie-circulaire/6108-dechets-chiffres-cles-edition-2023.html>.
6. *Gestion des déchets : principes généraux* Ministères Écologie Énergie Territoires. <https://www.ecologie.gouv.fr/gestion-des-dechets-principes-generaux>.
7. *Surveillance des rejets à l'atmosphère : proposition de nouvelles dispositions pour les contrôles réglementaires dans la perspective d'une diminution des VLE* | Ineris <https://www.ineris.fr/fr/surveillance-rejets-atmosphere-proposition-nouvelles-dispositions-controles-reglementaires>.
8. *Économie circulaire, Déchets, De quoi parle-t-on?*, Types de déchets Agence de la transition écologique. <https://expertises.ademe.fr/economie-circulaire/dechets/quoi-parle-t/types-dechets>.
9. *Le traitement des déchets – Ademe* Agence de la transition écologique. <https://expertises.ademe.fr/economie-circulaire/dechets/quoi-parle-t/prevention-gestion-dechets/traitement-dechets>.
10. *Vue d'ensemble - Déchets - Eurostat* <https://ec.europa.eu/eurostat/fr/web/waste>.
11. LE GOUX, J.-Y. & LE DOUCE, C. *L'incinération Des Déchets Ménagers* 226 p. (Economica, Paris, 1995).
12. LE GLÉAU, F. *Étude d'un Dispositif de Traitement de Fumées Issues de l'incinération de Déchets Industriels Spéciaux* These de doctorat (Lille 1, 25 juin 2012). <https://www.theses.fr/2012LIL10118>.

13. NO (oxydes d'azote) Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/traitements-de-l-air-42600210/no-oxydes-d-azote-g1805/>.
14. JACUBOWIEZ, I. Dénitrification des gaz de combustion. *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique* (juin 1998).
15. STANMORE, B. R. The Formation of Dioxins in Combustion Systems. *Combustion and Flame* **136**, 398-427 (1^{er} fév. 2004).
16. LE CLOIREC, P. & LAPLANCHE, A. Dioxines, furannes et polychlorobiphényles - Sources, analyses, procédés de traitement. *Environnement* (oct. 2022).
17. CLOIREC, P. L. Procédés de dépollution des émissions gazeuses industrielles (2016).
18. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on Industrial Emissions (Integrated Pollution Prevention and Control) (Recast) (Text with EEA Relevance) 6 jan. 2011. <http://data.europa.eu/eli/dir/2010/75/2011-01-06/eng>.
19. EUROPEAN COMMISSION. JOINT RESEARCH CENTRE. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration : Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*. <https://data.europa.eu/doi/10.2760/761437> (Publications Office, LU, 2019).
20. Guide pratique « Installations de combustion » FEDENE / GIMELEC – Fedene <https://www.fedene.fr/sortie-du-guide-pratique-installation-de-combustion-fedene-gimelec/>.
21. BENHAMOU, D. EVOLUTION DE LA LEGISLATION CONCERNANT LA MESURE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE AVEC DES SYSTEMES AUTOMATIQUES : ASPECTS METROLOGIQUES DE QAL1, QAL2 ET QAL3.
22. LEPOT, B. & POULLEAU, J. Méthodes de mesurage des polluants rejetés à l'atmosphère ou dans les eaux. Surveillance des rejets de polluants organiques et inorganiques dans les milieux fluides. Métrologies existantes et en développement.
23. *Mise en oeuvre et évaluation critique de l'analyse d'effluents gazeux complexes par méthode utilisant le principe de l'analyse spectrale (laser) en cavités* La librairie ADEME. <https://librairie.ademe.fr/air-et-bruit/1332-mise-en-oeuvre-et-evaluation-critique-de-l-analyse-d-effluents-gazeux-complexes-par-methode-utilisant-le-principe-de-l-analyse-spectrale-laser-en-cavites.html>.
24. *A Review on Non-Dispersive Infrared Gas Sensors : Improvement of Sensor Detection Limit and Interference Correction - ScienceDirect* <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516303343>.
25. LIN, S., CHANG, J., SUN, J. & XU, P. Improvement of the Detection Sensitivity for Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy : A Review. *Front. Phys.* **10** (1^{er} mar. 2022).
26. HU, J., WAN, F., WANG, P., GE, H. & CHEN, W. Application of Frequency-Locking Cavity-Enhanced Spectroscopy for Highly Sensitive Gas Sensing : A Review. *Applied Spectroscopy Reviews* **57**, 378-410 (28 mai 2022).

27. Ap2e | *The Online Gas Analysis Ap2e*. <https://www.ap2e.com/en/homepage/>.
28. LI, M. *et al.* *An Ultra-Sensitive Optical H₂s Sensor Based on Thermal Conversion Combined with Uv-Doas : Dynamic Detection from Ppm to Ppb Level* preprint.
29. ZHANG, L. *et al.* Advances in Differential Photoacoustic Spectroscopy for Trace Gas Detection. *Microwave and Optical Technology Letters* **65**, 1506-1515 (2023).
30. CHROMA THC | *Analyseur COV FID NMTHC | CleanAir Europe* <https://cleanaireurope.com/produit/chromatotec-analyseur-cov-fid/>.
31. EPPING, R. & KOCH, M. On-Site Detection of Volatile Organic Compounds (VOCs). *Molecules* **28**, 1598. pmid : 36838585 (7 fév. 2023).
32. *Environment Agency - Citizen Space* <https://consult.environment-agency.gov.uk/>.
33. COUTAZ, J.-L. & LAMPIN, J.-F. *THz Books Book 1* (ISTE/Wiley, En cours de publication).
34. HUBER, K. P. & HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Springer US, Boston, MA, 1979).
35. TOWNES, C. H. & SCHAWLOW, A. L. *Microwave Spectroscopy* 698 p. (Dover Publications, New York, 1975).
36. CUISSET, A. *Spectroscopie rovibrationnelle de molécules d'intérêt atmosphérique et environnemental dans le domaine TeraHertz* Habilitation à diriger les recherches (ULCO, 19 nov. 2014).
37. HANSON, R. K., SPEARRIN, R. M. & GOLDENSTEIN, C. S. *Spectroscopy and Optical Diagnostics for Gases* (Springer International Publishing, Cham, 2016).
38. COHEN-TANNOUJJI, C., DIU, B. & LALOË, F. *Mécanique quantique - Tome I*.
39. DE LUCIA, F. C. The Submillimeter : A Spectroscopist's View. *Journal of Molecular Spectroscopy* **261**, 1-17 (mai 2010).
40. GORDY, W. & COOK, R. L. *Microwave Molecular Spectra* 3rd ed. *Techniques of Chemistry v. 18*. 929 p. (Wiley, New York, 1984).
41. LOMBARDI, J. R. in *The Optics Encyclopedia* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
42. DEMAISON, J. & VOGT, N. *Accurate Structure Determination of Free Molecules* (Springer International Publishing, Cham, 2020).
43. BRAY, C. *et al.* Analysis of Self-Broadened Pure Rotational and Rovibrational Lines of Methyl Chloride at Room Temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **116**, 87-100 (fév. 2013).
44. WATSON, J. K. G. Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **46**, 1935-1949 (3 mai 2004).
45. *SUBMILLIMETER, MILLIMETER, AND MICROWAVE SPECTRAL LINE CATALOG - ScienceDirect* <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407398000910>.

46. Roucou, A. Spectroscopie Haute Résolution de Spectres Rotationnellement Denses de diéa La Détection En Phase Gazeuse de Molecules d'intérets Environnemental et Défense.
47. *Physique Atomique et Spectroscopie Optique* - - D. Kéroack, L. Stafford, Michel Moisan (EAN13 : 9782759820115) | EDP Sciences La Boutique : E-Bookstore, Online Sale of Scientific Books and Ebooks EDP Sciences. <https://laboutique.edpsciences.fr/produit/932/9782759820115/physique-atomique-et-spectroscopie-optique>.
48. *Collisional Effects on Molecular Spectra* | ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/book/9780444520173/collisional-effects-on-molecular-spectra>.
49. SCHREIER, F. The Voigt and Complex Error Function : A Comparison of Computational Methods. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. Special Issue Conference on Molecular Spectroscopic Databases* **48**, 743-762 (1^{er} nov. 1992).
50. GALATRY, L. Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gas Broadening on Spectral Lines. *Phys. Rev.* **122**, 1218-1223 (15 mai 1961).
51. ROHART, F., MÄDER, H. & NICOLAISEN, H.-W. Speed Dependence of Rotational Relaxation Induced by Foreign Gas Collisions : Studies on CH₃F by Millimeter Wave Coherent Transients. *The Journal of Chemical Physics* **101**, 6475-6486 (15 oct. 1994).
52. TENNYSON, J. *et al.* Recommended Isolated-Line Profile for Representing High-Resolution Spectroscopic Transitions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **86**, 1931-1943 (1^{er} déc. 2014).
53. HARTMANN, J.-M. *et al.* Recent Advances in Collisional Effects on Spectra of Molecular Gases and Their Practical Consequences. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **213**, 178-227 (1^{er} juil. 2018).
54. MOUELHI, M. *Analyse de Profils de Raies Rotationnelles de Composés d'intérêt Atmosphérique Sondés Dans Le Domaine Téràhertz* These de doctorat (Littoral, 11 sept. 2020). <https://www.theses.fr/2020DUNK0595>.
55. TENNYSON, J. *et al.* Recommended Isolated-Line Profile for Representing High-Resolution Spectroscopic Transitions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **86**, 1931-1943 (1^{er} déc. 2014).
56. GORDON, I. *et al.* The HITRAN2020 Molecular Spectroscopic Database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **277**, 107949 (jan. 2022).
57. *HITRANonline Data* <https://hitran.org/>.
58. PICKETT, H. M. *et al.* SUBMILLIMETER, MILLIMETER, AND MICROWAVE SPECTRAL LINE CATALOG.
59. *JPL Molecular Spectroscopy* <https://spec.jpl.nasa.gov/>.
60. *The 2009 Edition of the GEISA Spectroscopic Database* - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407311002160>.
61. *GEISA – Spectroscopic Database* <https://geisa.aeris-data.fr/>.

62. MÜLLER, H. S., SCHLÖDER, F., STUTZKI, J. & WINNEWISSER, G. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS : A Useful Tool for Astronomers and Spectroscopists. *Journal of Molecular Structure* **742**, 215-227 (mai 2005).
63. *The Cologne Database for Molecular Spectroscopy|CDMS* <https://cdms.astro.uni-koeln.de/>.
64. *HITRAN on the Web* <https://hitran.iao.ru/>.
65. *AABS Package* <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/aabs/aabs.htm>.
66. *ASTROMOLECULE* <http://astrochymist.org/>.
67. COUTAZ, J.-L. *Optoélectronique terahertz* (éd. COUTAZ, J.-L.) (EDP Sciences, 4 nov. 2020).
68. BRUBACH, J.-B. *et al.* Performance of the AILES THz-Infrared Beamline at SOLEIL for High Resolution Spectroscopy. *AIP Conference Proceedings* **1214**, 81-84 (3 fév. 2010).
69. *CLIO* https://www.fels-of-europe.eu/fel_facilities/ir_facilities/cliio/.
70. COUTAZ, J.-L. Sources d'ondes électromagnétiques térahertz. *Optique Photonique* (juil. 2022).
71. LAMPIN, J.-F. *et al.* Quantum Cascade Laser-Pumped Terahertz Molecular Lasers : Frequency Noise and Phase-Locking Using a 1560 Nm Frequency Comb. *Opt. Express, OE* **28**, 2091-2106 (20 jan. 2020).
72. KÖHLER, R. *et al.* Terahertz Semiconductor-Heterostructure Laser. *Nature* **417**, 156-159 (6885 mai 2002).
73. KOCH, M., MITTLEMAN, D. M., ORNIK, J. & CASTRO-CAMUS, E. Terahertz Time-Domain Spectroscopy. *Nat Rev Methods Primers* **3**, 1-14 (29 juin 2023).
74. DUCOURNAU, G. Télécommunications sans fils térahertz. *Photoniques*, 35-38 (juin 2016).
75. *THz Photomixing Synthesizer Based on a Fiber Frequency Comb* <https://opg.optica.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-17-24-22031&id=190362>.
76. HINDLE, F., CUISSET, A., BOCQUET, R. & MOURET, G. Continuous-Wave Terahertz by Photomixing : Applications to Gas Phase Pollutant Detection and Quantification. *Comptes Rendus Physique. Recent Developments in Terahertz Optoelectronics* **9**, 262-275 (1^{er} mar. 2008).
77. HINDLE, F. *et al.* Widely Tunable THz Synthesizer. *Appl. Phys. B* **104**, 763-768 (1^{er} sept. 2011).
78. YANG, C. *et al.* Oxygen, Nitrogen and Air Broadening of HCN Spectral Lines at Terahertz Frequencies. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **109**, 2857-2868 (1^{er} nov. 2008).
79. MATTON, S. *et al.* Terahertz Spectroscopy Applied to the Measurement of Strengths and Self-Broadening Coefficients for High-J Lines of OCS. *Journal of Molecular Spectroscopy* **239**, 182-189 (1^{er} oct. 2006).

80. LI, J. & LI, J. Terahertz (THz) Generator and Detection. *Electrical Science & Engineering* **2**, 11-25 (1 30 avr. 2020).
81. BRYERTON, E., RETZLOFF, S. & HESLER, J. *High-Power Submillimeter Wave Solid-State Sources* in *2019 12th Global Symposium on Millimeter Waves (GSMM)* 2019 12th Global Symposium on Millimeter Waves (GSMM) (mai 2019), 29-31.
82. STAKE, J., MALKO, A., BRYLLERT, T. & VUKUSIC, J. Status and Prospects of High-Power Heterostructure Barrier Varactor Frequency Multipliers. *Proceedings of the IEEE* **105**, 1008-1019 (juin 2017).
83. COUTAZ, J.-L. Détecteurs d'ondes électromagnétiques térahertz. *Optique Photonique* (août 2022).
84. SIMOENS, F. in *Physics and Applications of Terahertz Radiation* (éd. PERENZONI, M. & PAUL, D. J.) 35-75 (Springer Netherlands, Dordrecht, 2014).
85. PIRRO, S. & MAUSKOPF, P. Advances in Bolometer Technology for Fundamental Physics. *Annual Review of Nuclear and Particle Science* **67**, 161-181 (Volume 67, 2017 12 oct. 2017).
86. *Virginia Diodes, Inc - Your Source for Terahertz and Mm-Wave Products* <https://vadiodes.com/en/>.
87. AJI, A. P., APRIONO, C. & RAHARDJO, E. T. Input Power and Effective Area in Terahertz Detector Measurement : A Review. *IEEE Access* **11**, 29323-29343 (2023).
88. SIZOV, F. Terahertz Radiation Detectors : The State-of-the-Art. *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 123001 (oct. 2018).
89. BICHON, J. *et al.* *Complex Refractive Index Determination of PTFE, TPX and Polypropylene Windows for TeraHertz Broadband Spectroscopy* in *2022 47th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz)* 2022 47th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (août 2022), 1-2.
90. *Michigan State University, Electromagnetics Research Group (EMRG) Lectures, Module 7 : AM, FM, and the spectrum analyzer.* https://www.egr.msu.edu/emrg/sites/default/files/content/module7_am_fm.pdf.
91. LOU, M. *et al.* Quantitative Analysis of Gas Phase Molecular Constituents Using Frequency-Modulated Rotational Spectroscopy. *Review of Scientific Instruments* **90**, 053110 (mai 2019).
92. ROUCOU, A., GOUBET, M., KLEINER, I., BTEICH, S. & CUISSET, A. Large Amplitude Torsions in Nitrotoluene Isomers Studied by Rotational Spectroscopy and Quantum Chemistry Calculations. *ChemPhysChem* **21**, 2523-2538 (17 nov. 2020).
93. ROUCOU, A. *et al.* Full Conformational Landscape of 3-Methoxyphenol Revealed by Room Temperature Mm-Wave Rotational Spectroscopy Supported by Quantum Chemical Calculations. *ChemPhysChem* **19**, 1572-1578 (2018).
94. YANG, L., GUO, T., ZHANG, X., CAO, S. & DING, X. Toxic Chemical Compound Detection by Terahertz Spectroscopy : A Review. *Reviews in Analytical Chemistry* **37** (25 sept. 2018).

95. HINDLE, F. *et al.* Recent Developments of an Opto-Electronic THz Spectrometer for High-Resolution Spectroscopy. *Sensors* **9**, 9039-9057 (11 nov. 2009).
96. ARAKI, M. & MATSUYAMA, K. Rapid Measurements of Hydrogen Cyanide Concentration in Combustion Gas via Terahertz Spectroscopy. *Current Applied Physics* **36**, 83-87 (avr. 2022).
97. SMITH, R. M. & ARNOLD, M. A. Selectivity of Terahertz Gas-Phase Spectroscopy. *Anal. Chem.* **87**, 10679-10683 (3 nov. 2015).
98. RICE, T. E. *et al.* VOC Gas Sensing Via Microelectronics-Based Absorption Spectroscopy at 220–330 GHz. *Appl. Phys. B* **126**, 152 (sept. 2020).
99. RICE, T. E. *et al.* Halogenated Hydrocarbon Gas Sensing by Rotational Absorption Spectroscopy in the 220–330 GHz Frequency Range. *Appl. Phys. B* **127**, 123 (août 2021).
100. NEESE, C. F. *et al.* Compact Submillimeter/Terahertz Gas Sensor With Efficient Gas Collection, Preconcentration, and Ppt Sensitivity. *IEEE Sensors J.* **12**, 2565-2574 (août 2012).
101. ROTHBART, N., HOLZ, O., KOCZULLA, R., SCHMALZ, K. & HÜBERS, H.-W. Analysis of Human Breath by Millimeter-Wave/Terahertz Spectroscopy. *Sensors* **19**, 2719 (17 juin 2019).
102. UNO, T. & TABATA, H. In Situ Measurement of Combustion Gas Using Terahertz Time Domain Spectroscopy Setup for Gas Phase Spectroscopy and Measurement of Solid Sample. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 04DL17 (4S 1^{er} avr. 2010).
103. BIDGOLI, H., CHEREDNICHENKO, S., NORDMARK, J., THUNMAN, H. & SEEMANN, M. Terahertz Spectroscopy for Real-Time Monitoring of Water Vapor and CO Levels in the Producer Gas From an Industrial Biomass Gasifier. *IEEE Trans. THz Sci. Technol.* **4**, 722-733 (nov. 2014).
104. HINDLE, F., BOCQUET, R., PIENKINA, A., CUISSET, A. & MOURET, G. Terahertz Gas Phase Spectroscopy Using a High-Finesse Fabry–Pérot Cavity. *Optica* **6**, 1449 (20 déc. 2019).
105. ELMALEH, C. *et al.* THz Cavity Ring-down Quantitative Gas Phase Spectroscopy. *Talanta* **253**, 124097 (fév. 2023).
106. *Gas-Phase Database for Quantitative Infrared Spectroscopy | Journal Article | PNNL*
<https://www.pnnl.gov/publications/gas-phase-database-quantitative-infrared-spectroscopy>.
107. NAFTALY, VIEWEG & DENINGER. Industrial Applications of Terahertz Sensing : State of Play. *Sensors* **19**, 4203 (27 sept. 2019).
108. FISCHER, B. M. *et al.* Investigating Material Characteristics and Morphology of Polymers Using Terahertz Technologies. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology* **3**, 259-268 (mai 2013).
109. JONUSCHEIT, J. Terahertz Waves for Thickness Analyses. *Optik & Photonik* **11**, 30-33 (2016).

110. TAO, Y. H., FITZGERALD, A. J. & WALLACE, V. P. Non-Contact, Non-Destructive Testing in Various Industrial Sectors with Terahertz Technology. *Sensors* **20**, 712 (3 jan. 2020).
111. HERRMANN, M., TANI, M., SAKAI, K. & FUKASAWA, R. Terahertz Imaging of Silicon Wafers. *Journal of Applied Physics* **91**, 1247-1250 (1^{er} fév. 2002).
112. YOU, B. & LU, J.-Y. *Terahertz Technology* 219 p. Google Books : DcGFEEAAQBAJ (BoD – Books on Demand, 17 août 2022).
113. *Terahertz Pulsed Spectroscopy and Imaging for Pharmaceutical Applications : A Review - ScienceDirect* <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517311000263?via%3DiHub>.
114. YIN, M., TANG, S. & TONG, M. The Application of Terahertz Spectroscopy to Liquid Petrochemicals Detection : A Review. *Applied Spectroscopy Reviews* **51**, 379-396 (27 mai 2016).
115. *Terahertz Spectroscopy and Imaging : A Review on Agricultural Applications - ScienceDirect* <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168169919318204>.
116. FU, X., LIU, Y., CHEN, Q., FU, Y. & CUI, T. J. Applications of Terahertz Spectroscopy in the Detection and Recognition of Substances. *Front. Phys.* **10** (12 mai 2022).
117. TZYDYNZHAPOV, G. *et al.* New Real-Time Sub-Terahertz Security Body Scanner. *J Infrared Milli Terahz Waves* **41**, 632-641 (1^{er} juin 2020).
118. FEDERICI, J. F. *et al.* THz Imaging and Sensing for Security Applications—Explosives, Weapons and Drugs. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S266 (juin 2005).
119. ROUCOU, A. *et al.* Towards the Detection of Explosive Taggants : Microwave and Millimetre-Wave Gas-Phase Spectroscopies of 3-Nitrotoluene. *ChemPhysChem* **19**, 1056-1067 (7 mai 2018).
120. CHRAYTEH, M. *et al.* Microwave Spectra of Dinitrotoluene Isomers : A New Step towards the Detection of Explosive Vapors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **25**, 16307-16318 (2023).
121. YU, L. *et al.* The Medical Application of Terahertz Technology in Non-Invasive Detection of Cells and Tissues : Opportunities and Challenges. *RSC Advances* **9**, 9354-9363 (2019).
122. GONG, A. *et al.* Biomedical Applications of Terahertz Technology. *Applied Spectroscopy Reviews* **55**, 418-438 (27 mai 2020).
123. GARET, F. & COUTAZ, J.-L. Ondes électromagnétiques térahertz - Applications (2022).
124. ROTHBART, N. *et al.* Millimeter-Wave Gas Spectroscopy for Breath Analysis of COPD Patients in Comparison to GC-MS. *J. Breath Res.* **16**, 046001 (1^{er} oct. 2022).
125. *Lytid - From SWIR to Terahertz, Advanced Photonics* <https://lytid.com/>.
126. *Gaussian Beam Propagation | LightMachinery* <https://lightmachinery.com/optical-design-center/gaussian-beam-propagation/>.
127. SCHMOHL, A., MIKLOS, A. & HESS, P. Effects of Adsorption–Desorption Processes on the Response Time and Accuracy of Photoacoustic Detection of Ammonia. *Appl. Opt.* **40**, 2571 (20 mai 2001).

128. YIN, X. *et al.* Ppb-Level SO₂ Photoacoustic Sensors with a Suppressed Absorption–Desorption Effect by Using a 7.41 Mm External-Cavity Quantum Cascade Laser. *ACS Sens.* **5**, 549-556 (28 fév. 2020).
129. ITOH, H., SUZUKI, T., SUZUKI, S. & RUSINOV, I. M. Investigation of Ozone Loss Rate Influenced by the Surface Material of a Discharge Chamber. *Ozone : Science & Engineering* **26**, 487-497 (oct. 2004).
130. ITOH, H., ISEGAME, S., MIURA, H., SUZUKI, S. & RUSINOV, I. M. Surface Loss Rate of Ozone in a Cylindrical Tube. *Ozone : Science & Engineering* **33**, 106-113 (23 mar. 2011).
131. DECKER, J. *et al.* MULTICHARME : A Modified Chernin-type Multi-Pass Cell Designed for IR and THz Long-Path Absorption Measurements in the CHARME Atmospheric Simulation Chamber. *Atmos. Meas. Tech.* **15**, 1201-1215 (8 mar. 2022).
132. HESLER, J. L. & CROWE, T. W. Responsivity and Noise Measurements of Zero-Bias Schottky Diode Detectors.
133. CAZZOLI, G. & PUZZARINI, C. N₂-, O₂-, H₂-, and He-broadening of SO₂ Rotational Lines in the Mm-/Submm-Wave and THz Frequency Regions : The J and K Dependence. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **113**, 1051-1057 (juil. 2012).
134. HINDLE, F. *High-Resolution THz Instrumentation* Habilitation à diriger les recherches (ULCO, 14 déc. 2015).
135. STANLEY, V., ROTHBART, N. & HUBERS, H.-W. *Calibration-Free Gas Quantification through Wavelength Modulation Spectroscopy in the Millimeter-Wave/Terahertz Range in 2021 46th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz)* 2021 46th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (IEEE, Chengdu, China, 29 août 2021), 1-2.
136. DORE, L. Using Fast Fourier Transform to Compute the Line Shape of Frequency-Modulated Spectral Profiles. *Journal of Molecular Spectroscopy* **221**, 93-98 (sept. 2003).
137. ROHART, F., NGUYEN, L., BULDYREVA, J., COLMONT, J.-M. & WŁODARCZAK, G. Line-shapes of the 172 and 602GHz Rotational Transitions of HC₁₅N. *Journal of Molecular Spectroscopy* **246**, 213-227 (déc. 2007).
138. DEMTRÖDER, W. *Laser Spectroscopy 1* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014).
139. KARPLUS, R. Frequency Modulation in Microwave Spectroscopy. *Phys. Rev.* **73**, 1027-1034 (1^{er} mai 1948).
140. *Baseline Fit* <https://uk.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/24916-baseline-fit>.
141. BULDYREVA, J. & ROHART, F. Experimental and Theoretical Studies of Room-Temperature Sub-Millimetre CH₃³⁵Cl Line Shapes Broadened by H₂. *Molecular Physics* **110**, 2043-2053 (sept. 2012).

142. *Fast Fourier Transform - MATLAB Fft - MathWorks United Kingdom* <https://uk.mathworks.com/help/matlab/ref/fft.html>.
143. *FFTW Home Page* <https://www.fftw.org/>.
144. PICKETT, H. M. Determination of Collisional Linewidths and Shifts by a Convolution Method. *Appl. Opt.*, **AO 19**, 2745-2749 (15 août 1980).
145. *Nonlinear Regression - MATLAB Nlinfit - MathWorks United Kingdom* <https://uk.mathworks.com/help/stats/nlinfit.html>.
146. SUN, L.-M., MEUNIER, F., BRODU, N. & MANERO, M.-H. Adsorption - Aspects théoriques (2016).
147. SUN, L.-M., MEUNIER, F. & BARON, G. Adsorption - Procédés et applications. *Médicaments et produits pharmaceutiques* (déc. 2005).
148. *Adsorption - Fiche - INRS* <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%204263>.
149. *Quick Reference Guide for Sorbents | Markes International* <https://markes.com/content-hub/infographics/sorbents-quick-reference-guide>.
150. JAMES, F. Développement d'un système de préconcentration miniaturisé pour la détection de gaz à l'état de trace/Application à la détection de COV et d'explosifs.
151. MARET, L. Application de La Technique de Thermodésorption Pour l'analyse de 93 COV et Le Screening Des COV Dans l'air Des Lieux de Travail.
152. FOSNIGHT, A. M., MORAN, B. L. & MEDVEDEV, I. R. Chemical Analysis of Exhaled Human Breath Using a Terahertz Spectroscopic Approach. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 133703 (23 sept. 2013).
153. ROTHBART, N., HÜBERS, H.-W., SCHMALZ, K., BORNGRÄBER, J. & KISSINGER, D. Towards Breath Gas Analysis Based on Millimeter-Wave Molecular Spectroscopy. *Frequenz* **72**, 87-92 (26 mar. 2018).
154. TURNER, C., SPANEL, P. & SMITH, D. A Longitudinal Study of Methanol in the Exhaled Breath of 30 Healthy Volunteers Using Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry, SIFT-MS. *Physiol Meas* **27**, 637-648. pmid : 16705261 (juil. 2006).
155. KÜPPERS, L. *et al.* Breath Volatile Organic Compounds of Lung Transplant Recipients with and without Chronic Lung Allograft Dysfunction. *J. Breath Res.* **12**, 036023 (20 juin 2018).
156. KERSTEL, E. *et al.* A Water Isotope (2H , 17O , and 18O) Spectrometer Based on Optical Feedback Cavity-Enhanced Absorption for in Situ Airborne Applications. *Appl. Phys. B* **85**, 397-406 (1^{er} nov. 2006).
157. KASSI, S. & CAMPARGUE, A. Cavity Ring down Spectroscopy with 5×10^{-13} Cm $^{-1}$ Sensitivity. *J. Chem. Phys.* **137** (21 déc. 2012).
158. CARIOU, J.-P. & SAUVAGE, L. Les lidars atmosphériques. *Reflets phys.*, 76-82 (oct. 2010).
159. AUGUSTIN, P. Analyse par lidar de la dynamique spatiotemporelle de la basse troposphère au cours d'événements météorologiques locaux. Impact sur la qualité de l'air.

Spectroscopie THz en cavité

Les techniques de spectroscopie à cavité, CEAS et CRDS, sont bien établies en IR pour la mesure en phase gazeuse de composés à l'état de traces, en utilisant leurs signatures ro-vibrationnelles^{156,157}. L'équipe THz du LPAC a démontré que de telles techniques résonnantes peuvent être employées aux longueurs d'onde submillimétriques et millimétriques, menant à la conception de spectromètres THz haute résolution ultra-sensibles.

Le LPCA a développé récemment des spectromètres THz, basés sur le principe de l'interféromètre de Fabry-Pérot. Leur conception s'appuie sur un guide d'onde corrugué à faibles pertes et deux miroirs photoniques hautement réfléchissants. Ces spectromètres permettent d'atteindre une longueur effective d'interaction de plus d'un kilomètre et peuvent être exploités en mode CEAS ou CRDS¹⁰⁴. Cette dernière technique donne accès à une quantification absolue de l'échantillon, le temps de déclin du faisceau étant directement proportionnel au coefficient d'absorption, une simple mesure de celui-ci avec ou sans absorption permet de déduire la concentration de l'espèce absorbante.

L'article ci-dessous présente l'instrument, opérationnel dans la bande de fréquence 550-650 GHz, conçu pour la détection des transitions rotationnelles de composés polaires légers d'intérêt environnemental, dont les composés réglementés étudiés dans ces travaux présents en environnement industriel, tels que SO_2 , NO_x , NH_3 , HCl , HCN , CO , H_2S ... à l'état de traces.

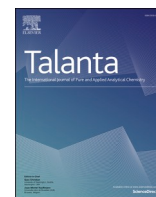
L'article décrit dans un premier temps les caractéristiques du spectromètre et de la cavité, ainsi que le mode de fonctionnement CRDS. Les finesses obtenues sont de l'ordre de 3500, permettant avec une cavité d'une longueur de 48 cm d'obtenir des longueurs effectives d'interaction de l'ordre du km. La longueur de cavité est contrôlée grâce à un régulateur PID verrouillé sur le maximum d'un mode de cavité.

Des mesures de transistions faibles d'un standard de N_2O permettent d'évaluer les LOD de l'instrument.

Afin de tester la capacité de l'instrument à mesurer des échantillons de process industriels, nous avons réalisés des prélèvements au CVE en amont du traitement des fumées et réalisé des mesures de SO_2 , NO_2 et NO , sur plusieurs échantillons, à des concentrations de quelques dizaines de ppm, en CRDS ainsi qu'avec l'analyseur portable *PG350EU* décrit section 4.2.1 page 144 en parallèle. Les résultats obtenus, en très bon accord, démontrent la capacité de l'instrument à réaliser des mesures multi-composés de

composés polaires présents à l'état de trace sur des échantillons réels.

Des limites de détection de 140 ppb pour SO_2 , 110 ppb pour H_2S et 1 ppb pour HCN en CEAS, et de 60 ppb pour SO_2 et 30 ppb pour H_2S en CRDS, ont été obtenus en laboratoire, soit un ordre de grandeur supérieur à une cellule 'absorption standard.



THz cavity ring-down quantitative gas phase spectroscopy

Coralie Elmaleh^a, Fabien Simon^a, Jean Decker^{a,b}, Julien Dumont^b, Fabrice Cazier^c,
Marc Fourmentin^a, Robin Bocquet^a, Arnaud Cuisset^a, Gaël Mouret^a, Francis Hindle^{a,*}

^a Laboratoire de Physico-Chimie de L'Atmosphère, UR 4493, LPCA, Université du Littoral Côte d'Opale, 189A Av. Maurice Schumann, F-59140, Dunkerque, France

^b Paprec Énergies 59, Pole de Valorisation Énergétique, Rue Armand Carrel, 59140, Dunkerque, France

^c Centre Commun de Mesures, Université du Littoral Côte d'Opale, F-59140, Dunkerque, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Cavity ring-down spectroscopy
Terahertz spectroscopy
Trace gas
Air quality

ABSTRACT

The development of cavity based infrared spectroscopy techniques has proved very successful, in particular cavity ring-down spectroscopy for sensitive measurements. The construction difficulty of high finesse cavities has hindered the application of this approach for THz frequencies. We have successfully demonstrated finesse values of 3500 by using a corrugated waveguide and photonic mirrors. This cavity which is 48 cm in length provides an interaction length of 1 km. A quantitative measurement of the absorption of a gas sample introduced into the cavity is made by THz Cavity Ring-Down Spectroscopy and applied to several gases and samples. Firstly, a pure gas that weakly absorbs the radiation at this frequency show that line strengths of $10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ may be measured. A sub-ppm trace of HCN a particularly polar molecule with a strong THz signature has been examined and demonstrates a Limit Of Quantification (LOQ) of 3 ppb. Industrial samples extracted from a waste recovery facility have been measured and compared with a certified gas analyser. The results for SO₂, NO₂ and NO have been compared using the different techniques and show a good agreement.

1. Introduction

The frequency band from 100 GHz to 1 THz continues to attract the attention of a wide range of researchers in fields from astrophysics to security imaging. This is partially due to the promise of an excellent molecular discrimination but also because system components such as sources and detectors are becoming more easily available and with improved performance. Imaging systems operating at these frequencies are attractive as they are able to penetrate certain materials, amongst other examples this has led to full body scanners being deployed and tested for airport security screening [1]. The chemical analysis of an unknown gas phase sample is a sought-after application for which the THz band holds promise. Indeed, at low pressure the Doppler limited linewidths are particularly narrow allowing to resolve individual rotational transitions even in congested spectra and to unambiguously identify molecular signatures even in complex chemical mixtures. With such selectivity it is possible to discriminate molecules with close chemical structures such as isomers [2], conformers [3] or isotopomers, each of them having a unique rotational fingerprint. Direct quantification, without the requirement of any calibration standard, can be

performed as the integrated absorption is related to the square of the permanent dipole moment of the molecule in question which is, experimentally and/or theoretically, well established [4]. This is not the case with the transition moments between rovibrational or rovibronic states, respectively in the IR and in the UV domains where absolute quantitative high-resolution spectroscopy is possible only with a small number of compounds listed in the atmospheric databases. At present only a small number of demonstrations of THz quantitative spectroscopy in different chemical mixtures can be found in the literature [5–9]. Nevertheless, the achievable instrument sensitivity presently limits the further development of such public or mass-market applications. If an increased sensitivity can be reliably obtained then a THz spectrometer should be able to provide a single instrument capable of measuring multiple chemical species with no interference between the rotational lines.

Astrophysics remains the most longstanding user of this waveband with several significant scientific programs having constructed high value instruments, for example the ALMA telescope [10], the HIFI instrument on the Herschel satellite [11], and the airborne GREAT spectrometer operated on the SOFIA platform [12]. It is also being employed

Abbreviations: CRDS, Cavity Ring-Down Spectroscopy; THz, Terahertz.

* Corresponding author.

E-mail address: francis.hindle@univ-littoral.fr (F. Hindle).

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124097>

Received 17 October 2022; Received in revised form 8 November 2022; Accepted 9 November 2022

Available online 12 November 2022

0039-9140/© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

to examine the earth's stratosphere [13,14]. The interpretation of the data obtained is strongly dependent on the availability of fundamental spectroscopic parameters which are measured by high-resolution spectroscopy laboratory-based studies. Examples range from the detailed absorption profiles measurements of small polar molecules with strong absorption signatures [15] to the probing weak absorptions of less abundant conformers in flexible molecules [3]. Once again, the sensitivity of the THz spectrometers used is a critical parameter determining the contours of the experimentally measurable dataset. Like the source power, and the detector noise, the path length of the interaction between the sample and propagating radiation strongly influences the spectrometer sensitivity. High-resolution studies of gases are commonly undertaken using a standard absorption configuration using a sample cell of around 1 m in length. The path length can be extended to a double-pass or even a multiple-pass configuration. Multiple-pass cells with base lengths varying from 50 cm to 5 m have yielded path lengths from around 20 to 200 m with improved sensitivity, they do suffer from a complex baseline and requirement of large sample volumes [16–19]. Further increases to the interaction length may be envisaged by replacing the multiple-pass cell by a resonant cavity. Initially developed by O'Keefe and Deacon [20] who coupled a pulsed laser to a cavity, measuring the absorption spectrum of the sample by Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). This topic was actively pursued to increase the achievable instrument sensitivity, which included the use of continuous-wave (cw) lasers for high resolution measurements by both CRDS and Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS) [21]. The rapid developments of these techniques in the infrared were possible due to the availability of high reflectivity spherical mirrors and relatively inexpensive, powerful, fibre coupled lasers diodes from telecommunications research. For example, commercially available mirrors with a reflectivity of 99.99% are available, with a 1 m cavity will result in a ring-down time of 33 μ s and an equivalent interaction distance of 10 km.

In cw-CRDS the laser is coupled to the cavity which also acts as a measurement chamber. Once the power inside the cavity reaches a sufficient threshold level the laser source is rapidly extinguished, and the ring-down of the light trapped inside the cavity is observed by a sensitive detector outside the cavity [22]. A quantitative value of the absorption coefficient is directly determined from the value of the ring-down time with and without the gas-sample being present in the cavity. This approach has the advantage of being independent of the amplitude noise of the laser source. The difficulty is to match the laser to the cavity resonance which is much narrower than a free running laser. Several different strategies may be adopted, the simplest is to apply a modulation either to the laser frequency or the cavity length [23]. Provided that the modulation ensures an excursion corresponding to at least one free spectral range then the laser and cavity will be periodically matched to produce a ring-down event. Alternatively, actively locking the cavity and the laser together has yielded higher sensitivities due to higher and more reproducible intra-cavity powers, and an increased data accumulation rate [24]. The locking of lasers to high finesse cavities is however not straightforward, requires high bandwidth control loops, and significantly increases the complexity of the setup.

A simpler alternative that has proved popular is CEAS [25], where the cavity is continuously illuminated and the intensity of the transmitted light recorded. In this case no mechanism to rapidly extinguish the laser source is required. For this approach to be efficient, it is desirable to modify the cavity response to increase the number of modes. This can be done by partially misaligning the cavity and introducing mechanical instabilities. The signal that is recorded in CEAS is the intensity transmitted by the cavity with and without the absorbing molecule being present. To obtain a quantitative value of the absorption coefficient using CEAS the mirror reflectivity and cavity length must be well known, hence a calibration step is used [21]. Unlike CRDS, CEAS spectra are not directly quantitative, this represents the principal disadvantage of CEAS.

The construction of high finesse cavities for frequencies in the 0.1 to

1 THz range has proved challenging due to the lack of high-reflectivity spherical mirrors. Nevertheless cavities using wire grid polarisers for reflectors combined with an off-axis parabolic mirror to refocus the radiation have been tested [26,27]. The wire grid polarisers allow the source to be coupled to the cavity and also provide a small leakage signal that may be used for detection. Finesse values up to 350 have been demonstrated but remain insufficient to continue their development. Alternatively spherical silicon resonators have also been demonstrated, a whispering-gallery modes have been observed around 600 GHz but are limited to a finesse of 220 [28]. In this work we will use a new type of THz cavity composed of an oversized low loss corrugated waveguide and plane photonic mirrors achieving a finesse of 3500 at 620 GHz [29]. The existing measurements provide only a qualitative absorption signal using a CEAS configuration, here the THz cavity ring-down times have been measured for the first time yielding a quantitative determination of the absorption coefficient. With an equivalent interaction length of 1 km, we will demonstrate the use of this cavity for the first THz-CRDS measurements and the quantification gas samples.

2. Materials and methods

A THz cavity ring-down spectrometer was constructed using a continuous wave THz source, a cavity and a detection system. An Amplified Multiplier Chain (AMC) feed by a standard microwave synthesiser provided a frequency stable monochromatic source that may be readily modulated. The AMC (Virginia Diodes/Versys) with a multiplication factor of 54 generates a power level of -18 dBm (15 μ W) at 600 GHz before launching the radiation into free space via a horn antenna. A quasi-optical setup with a polymethylpentene lens ($f = 50$ mm) was employed to couple the source to the THz cavity. Photonic mirrors were made by stacking a series of 4 high resistivity silicon discs (>10 k Ω cm) of 185 μ m thickness separated by spacers ensuring gap of 375 μ m between the discs. The optical thicknesses were selected to target a maximum of reflectivity around 600 GHz. The mirrors can be used from 565 to 635 GHz. The low-loss circular waveguide, 20.5 mm diameter and 48 cm in length, was electroformed copper with gold plating fabricated by Thomas Keating Company, having corrugations with a pitch of 166 μ m and 125 μ m deep to minimize losses around 600 GHz [30]. The complete cavity was formed by closing the waveguide with two photonic mirrors, as shown in Fig. 1. At the cavity exit, a second polymethylpentene lens ($f = 50$ mm) focused the radiation onto a zero-biased Schottky detector (Virginia Diodes/Versys).

Both mirrors could be finely moved by a piezo actuator to obtain the desired cavity length. The cavity assembly was placed in a gas chamber equipped with Teflon windows, pressure gauge, gas inlet and a turbo pump allowing a residual pressure less than 10^{-3} mbar to be achieved. At the output of the cavity the transmitted radiation was focused onto a zero-bias detector with a second polymethylpentene lens ($f = 50$ mm). The electrical signal was amplified by 60 dB before being sampled by a rapid data acquisition card containing an overhead-free averaging module (Spectrum Instruments). Unlike the infrared, in our case the cavity free spectral range is much larger than the Doppler limited molecular linewidth. For example, $FSR/\Delta\nu_{\text{Doppler}}$ is around 600 in our case and would fall to 0.6 for a 1 m cavity operating with a 1 μ m wavelength source. Hence to probe the spectral profile of a molecular line, the AMC frequency and cavity mode should be simultaneously scanned over the region of interest. This was achieved by locking the cavity length to the AMC frequency. To facilitate the control loop, a Frequency Modulation (FM), typically of 100 kHz, was applied to the source. When detected at the modulation frequency, the centre of the cavity mode corresponds to a zero-crossing position, Fig. 1. A PID regulator was used to detect and lock the zero-crossing by applying a correction signal to a piezo actuator of one of the photonic mirrors. A robust lock was easily obtained and maintained as the AMC frequency was scanned. Pulses with a duration of 10 μ s were injected into the cavity, while the data acquisition with a sampling rate of 1.25 GS/s was triggered at the end of the pulse. The

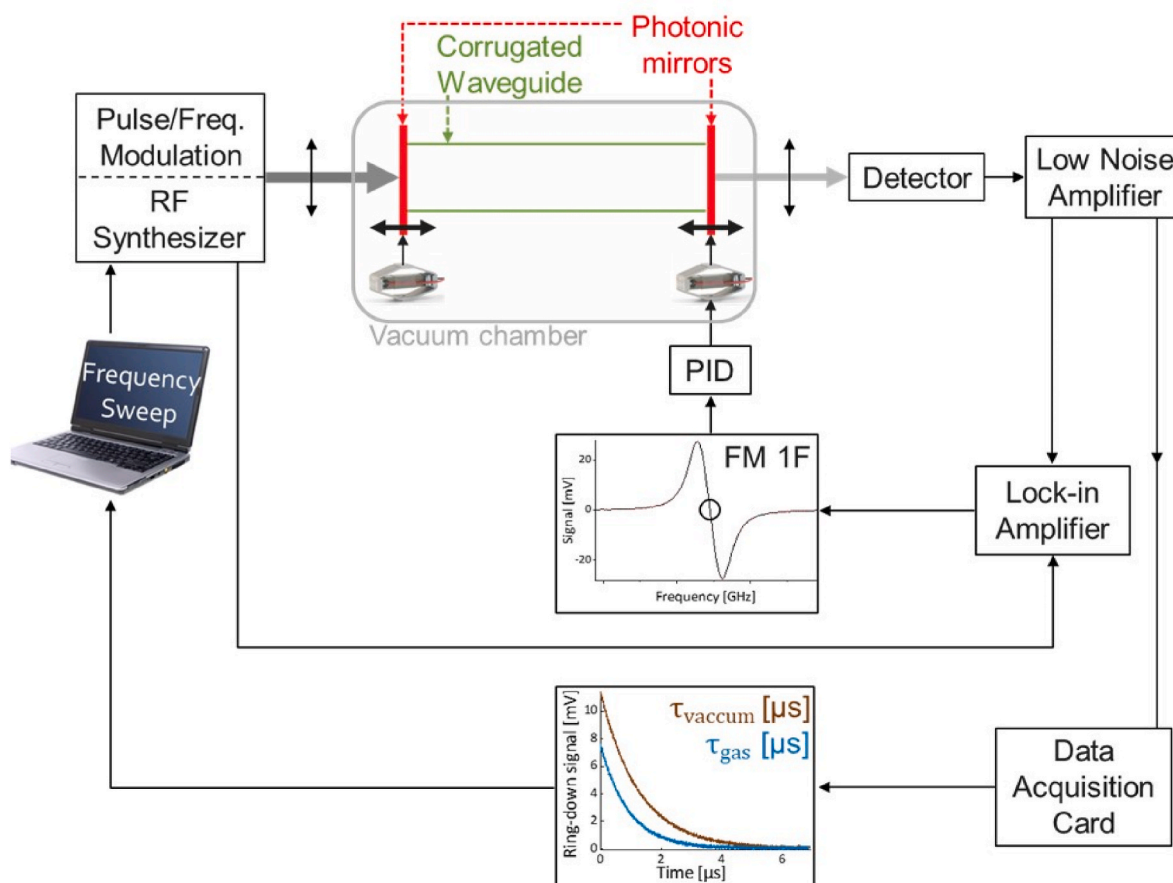


Fig. 1. THz cavity ring-down spectrometer. The emission of a microwave synthesiser and amplified multiplier chain is injected into the cavity. The ring-down signal is amplified by 60 dB with a bandwidth of 200 MHz. The DAQ samples and provides a real time average used to determine the ring-down time. The cavity length is locked to the emission frequency using piezo-electric actuators and a PID control loop.

stability of the cavity and the AMC frequency reliably allow the measurement of 5×10^4 ring-down events per second to be recorded. Their average waveform is calculated in real time by a dedicated acquisition card that can process up to 16×10^6 events. Examples of ring-down signals are given in Fig. 2 along with the response of the system without the cavity being present. Pure N_2O at 0.505 mbar was introduced into the measurement cell and the weak absorption of the N_2^{18}O isotope probed at 617.727 GHz. A specifically written LabVIEW® (National Instruments) program was used to automate the control and data acquisition functions required for the operation of this instrument.

3. Results

Once the cavity is locked to the AMC frequency, a spectrum may be obtained by sweeping the frequency across the region of interest while the ring-down events are accumulated. The frequency stability of the AMC source allows the rapid accumulation of typically 10^5 ring-down events for each frequency point. The average waveform for a given data point provided by the acquisition card is automatically fitted with a standard exponential function by the LabVIEW® program. The complete spectrum of the ring-down time as a function of frequency is constructed point-by-point in this way.

3.1. Quantitative measurement of weak rotation lines

A well-known molecule was sought to access the sensitivity of the instrument, it is of particular importance that the line strengths are accurately known as they are required for the quantification of the absorbing species. Here we probe the $J = 25 \leftarrow 24$, pure rotation

transition of N_2O in the $|v_1 = 1\rangle$ vibrational state at room temperature. This transition, centred at 622.579 GHz, with a tabulated line intensity of $6.58 \times 10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ [31], was selected to demonstrate the capacity of THz-CRDS to quantify weakly absorbing molecules. The instrument response was examined by recording the spectra of N_2O at various pressures, as shown in Fig. 3.

In order to conserve the molecular discrimination, the linewidths were kept close to the Doppler limit by restricting the maximum pressure to 3 mbar. A total of 19 spectra were recorded in the pressure range of 0.1–3 mbar. For each spectrum the baseline is recorded with an empty cavity under identical conditions. These spectra were all recorded using the average 10^5 ring-down events per data point, with a step size of 100 kHz. They typically contain 180 points requiring an acquisition time of approximately 6 min. The left-hand inset of Fig. 3 shows an example of the measured ring-down times τ with the gas present, and τ_0 without. The quantitative absorption coefficient α is directly obtained without the need to have either the exact length of the cavity or the finesse [22].

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

The measured absorption coefficient shows a peak value of $5.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ at the expected frequency for this transition. The data were fitted to a Voigt profile to account for both the Doppler and collisional line broadening. The line centre frequency and Doppler width were fixed to their expected values. The integrated line area from the minimised fit of each spectrum was used to determine the line transition intensity. The average line intensity evaluated from 19 spectra was $6.69 \times 10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ with a standard deviation of $0.54 \times 10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ refining the tabulated intensity value of 6.58×10^{-27}

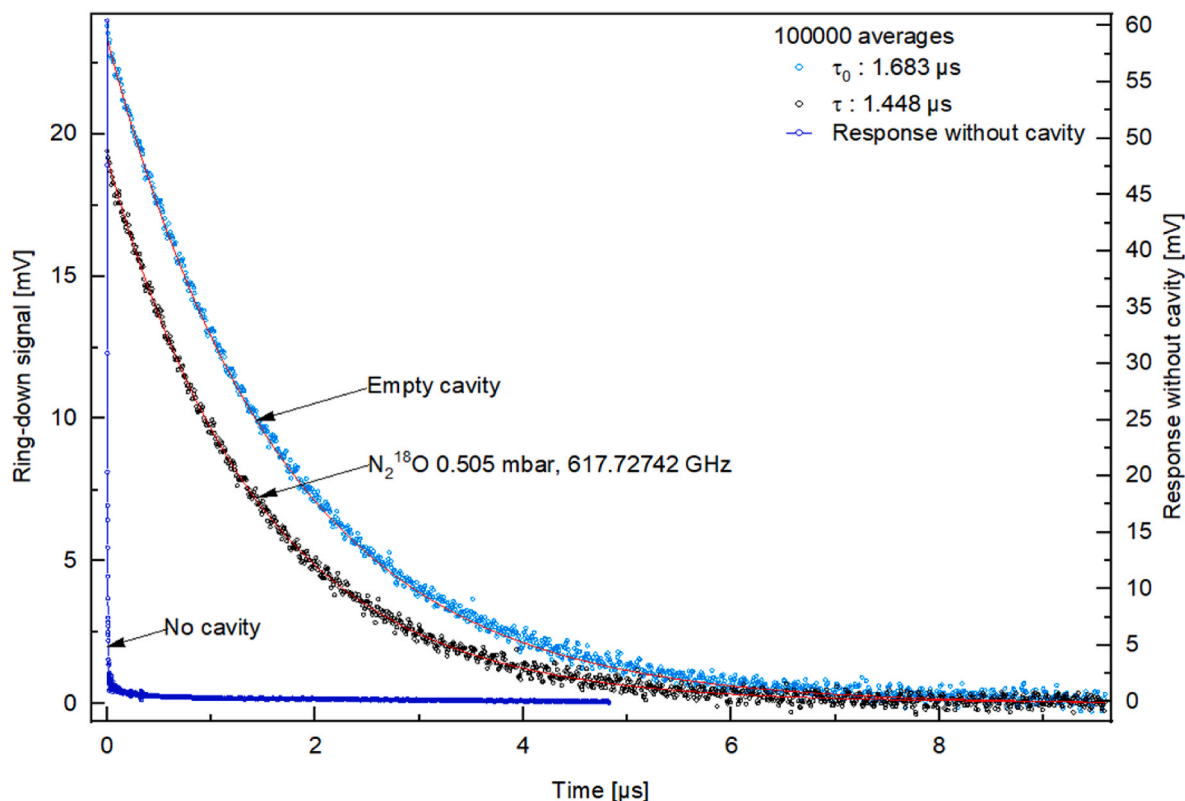


Fig. 2. Typical ring-down signals each obtained from 10^5 measured waveforms at 617.72742 GHz corresponding to the rotational line centre of the $J = 26 \leftarrow 25$ in $|v_2 = 1, l_2 = 1\rangle$ excited state transition of $N_2^{18}O$. Light blue points for an empty cavity ($\tau_0 = 1.683 \pm 0.001 \mu\text{s}$) and black points with $N_2^{18}O$ in the cavity at a pressure of 0.505 mbar ($\tau = 1.448 \pm 0.001 \mu\text{s}$). For display purposes only one in every 10 points are displayed. The response of the detection system is illustrated by the waveform acquired without the cavity being present, dark blue points. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

$\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$. To further approach the sensitivity limit, a weaker rotational line of the $N_2^{18}O$ isotope (natural abundance of 2×10^{-3}) centred at 617.990 GHz was measured. This line shown in the right-hand inset of Fig. 3 corresponds to the $J = 26 \leftarrow 25$ rotational transition in the $|v_2 = 2, l = 2\rangle$ excited state with an equivalent line strength estimated to be $1.88 \times 10^{-27} \text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ in a global fit with IR measurements [32,33]. This line is some 165,000 times weaker than the equivalent ground state transition of the most abundant isotope. THz-CRDS is intended for the quantitative measurement of weak absorbers, the presence of a strong absorption in the cavity will result in a non-exponential ring-down signals requiring a more complex interpretation [34].

3.2. Trace gas detection limit

In addition to measuring a weak line of a pure gas the system was used to measure a trace of a strongly absorbing molecule diluted in air or nitrogen. Hydrogen cyanide with a dipole moment of 2.984 D is a particularly strong absorber. When measuring a trace of 640 ppb of HCN diluted in nitrogen the molecular signal was observed to slowly decrease with time. We understand this to be caused by the adsorption of the HCN onto the metallic surface of the gas cell and waveguide. This is particularly important at low concentration levels and for the most polar molecules. This process was partially mitigated by flowing the gas through the sample cell rather than maintaining a static sample in a closed cell during the acquisition. When measuring a flow, the total pressure was obtained from the observed linewidth rather than from the static pressure gauge. A stable molecular signal was obtained, unfortunately at this particularly low pressure we were unable to quantify the flow using a commercially mass flow meter. The $J = 7 \leftarrow 6$ transition of

the principal isotope of HCN, with a line strength of $2.52 \times 10^{-19} \text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$, was measured at 620.304 GHz. The trace used was supplied by Messer and contained 640 ± 19 ppb volume of HCN diluted in nitrogen, an example of the spectra obtained is given in Fig. 4.

In order to undertake the quantification of the HCN, the total pressure of the gas flow in the cavity should be known. Provided the line broadening coefficient is well known this can be determined using the observed collisional line width [35]. The data were fitted to a Voigt profile, initially the line centre frequency and Doppler width were fixed to their expected values, the signal to noise of the molecular signal was sufficient to allow these parameters to be freed once the collisional broadening and integrated line intensity were close to the final solution. A total pressure of 0.372 mbar was observed with a HCN concentration of 530 ± 30 ppb. The principal source of uncertainty of this concentration measurement originates from the line broadening coefficient at 6% [35], the line strength is known with an uncertainty of 1% [36]. A small variation in the background during the scan is observed, we estimate the uncertainty due to this effect to be around 2%. The selectivity of the THz domain has allowed the $H^{13}CN$ to be observed, this isotope with a natural abundance of 1.1% presents an absorption some 83 times weaker than the principal isotope. In this case we consider that the observed variation in the ring-down time is close to the sensitivity limit for these averaging conditions, right-hand inset Fig. 4. Such a variation corresponds to a concentration of 8 ppb for the principal isotope.

3.3. Measurement of industrial samples

To further test the applicability of this instrument it was tested with industrial gas samples. At the present time the system is operated in a laboratory environment, although its deployment in an industrial setting

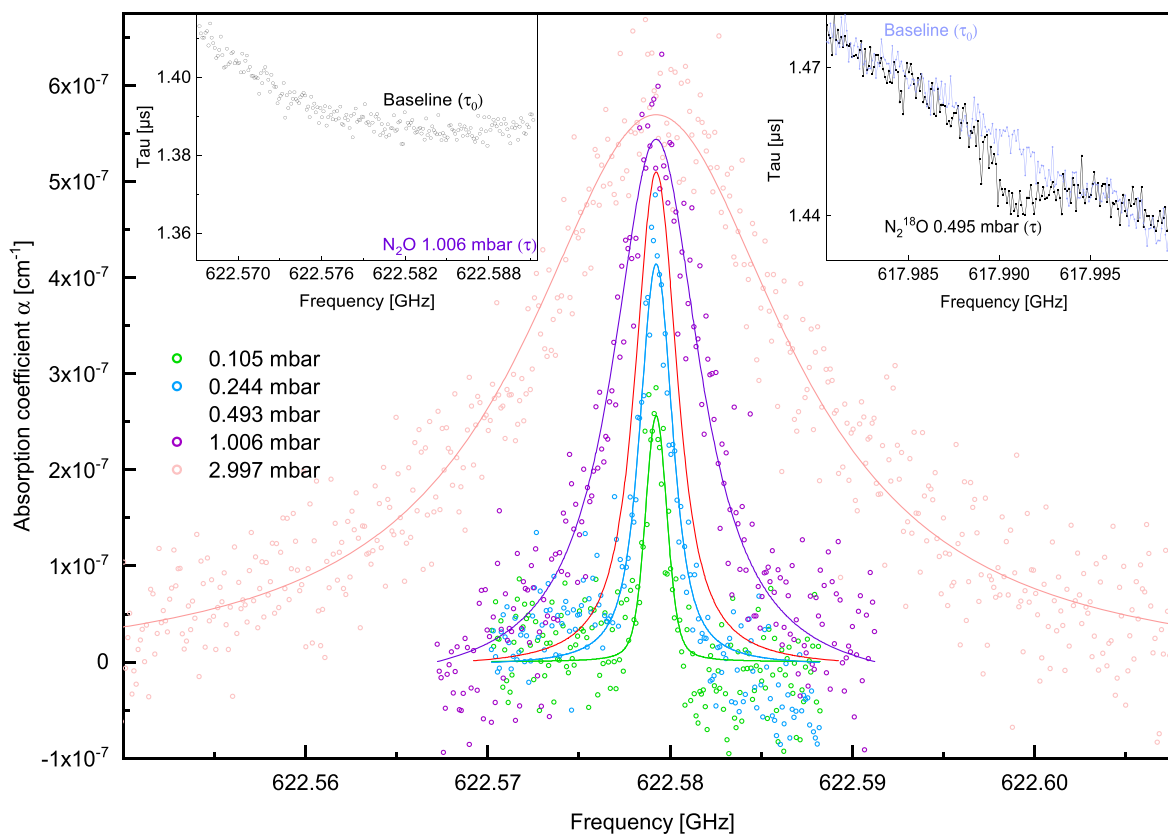


Fig. 3. Measured absorption coefficient for principal isotope of N_2O at 622.579 GHz ($J = 25 \leftarrow 24$ in $|v_1 = 1\rangle$). Experimental data open round points, fitted Voigt profile solid lines. Left-hand inset, typical cavity ring-down time with gas and for an empty cavity. Right-hand inset measurement of the $N_2^{18}O$ isotope ($J = 26 \leftarrow 25$ in $|v_2 = 2, l = 2\rangle$ excited state) having an abundance of 2×10^{-3} . All data taken for 10^5 ring-down events per point.

may be considered for on-line monitoring it was beyond the scope of this study. Gas samples were obtained from the energy recovery facility located in Dunkerque, France. This installation incinerates 250 tonnes of waste daily, recovering the thermal energy produced which covers the needs equivalent to approximately 17,000 households. The emissions of the incineration process are treated by an electro filter, a wet scrubber, and selective catalytic reduction before being monitored and released into the atmosphere. A small number of gas samples were available to demonstrate the potential of THz-CRDS to analyse industrial samples. A heated gas transfer line was used to extract gas samples from the emissions before the scrubber. A dedicated gas conditioning unit (M&C TechGroup, PSS5) was used to cool the sampled gas, typically at 165 °C, to 4 °C before filling multi-layer foil gas sampling bags. The samples were transported to the laboratory also located in Dunkerque and analysed the same day. Once THz-CRDS scan was completed the samples were immediately measured using a certified Portable Gas Analyser (PGA) (HORIBA PG-350EU). This analyser is also used *in-situ* verification of the sampling process. It uses cross flow measurements, using a non-dispersive infrared sensor for SO_2 and chemiluminescence for NO_x , the latter being a Standard Reference Method (SRM). On site, an automated low resolution FTIR measurement system continuously monitors the regulated gas phase compounds (HCl, HF, CO, SO_2 , NH_3 , NO_x and Total Volatile Organic Compounds) before and after the gas treatment system. The measurement prior to treatment is used to control the process conditions of the gas treatment system. While the post treatment monitoring is required to satisfy the regulatory requirements for air quality. SO_2 , NO_2 and NO were chosen among the regulated compounds, two values were obtained for SO_2 , the second sample being taken 4 days after the first. The concentration of NO was determined using three overlapping transitions, a hyperfine structure originating from the nuclear quadrupole coupling of the nitrogen nucleus, modelled using three

Voigt profiles. The concentration values for the THz-CRDS and PGA are given in Table 1 along with the line intensities.

3.4. Sensitivity limit

The sensitivity limit of the instrument is determined by our ability to measure the variation of the ring-down time. The available power and the transmission characteristics of the photonic mirrors leads to a weak signal at the cavity output that can be averaged over many ring-down events in order to improve the SNR. The experimental variation of the measured ring-down time for a given number of ring-down events was assessed by repeating the identical acquisition 10 times and taking the standard deviation. The values for up to 10^6 averages are shown in Fig. 5 for two different AMC sources. The standard AMC used in this study and specified to provide 15 μ W, and a more powerful source (Lytid) covering a restricted spectral band but providing 1 mW. The standard deviation clearly decreases as the degree of averaging is increased as a function of the inverse square of the number of averages.

The smallest detectable value of the absorption coefficient can be calculated [37]:

$$\alpha_{\text{limit}} = \frac{\delta\tau}{c\tau_0^2 \sqrt{N}} \quad (2)$$

where $\delta\tau$ is the uncertainty of the measurement of the ring-down time of a single event, N the number of events, and c the speed of light. The data show that $\delta\tau = 0.5 \mu$ s for the standard AMC compared to $\delta\tau = 0.065 \mu$ s for the higher power AMC.

4. Discussion

The combination of a low-loss corrugated waveguide and photonic

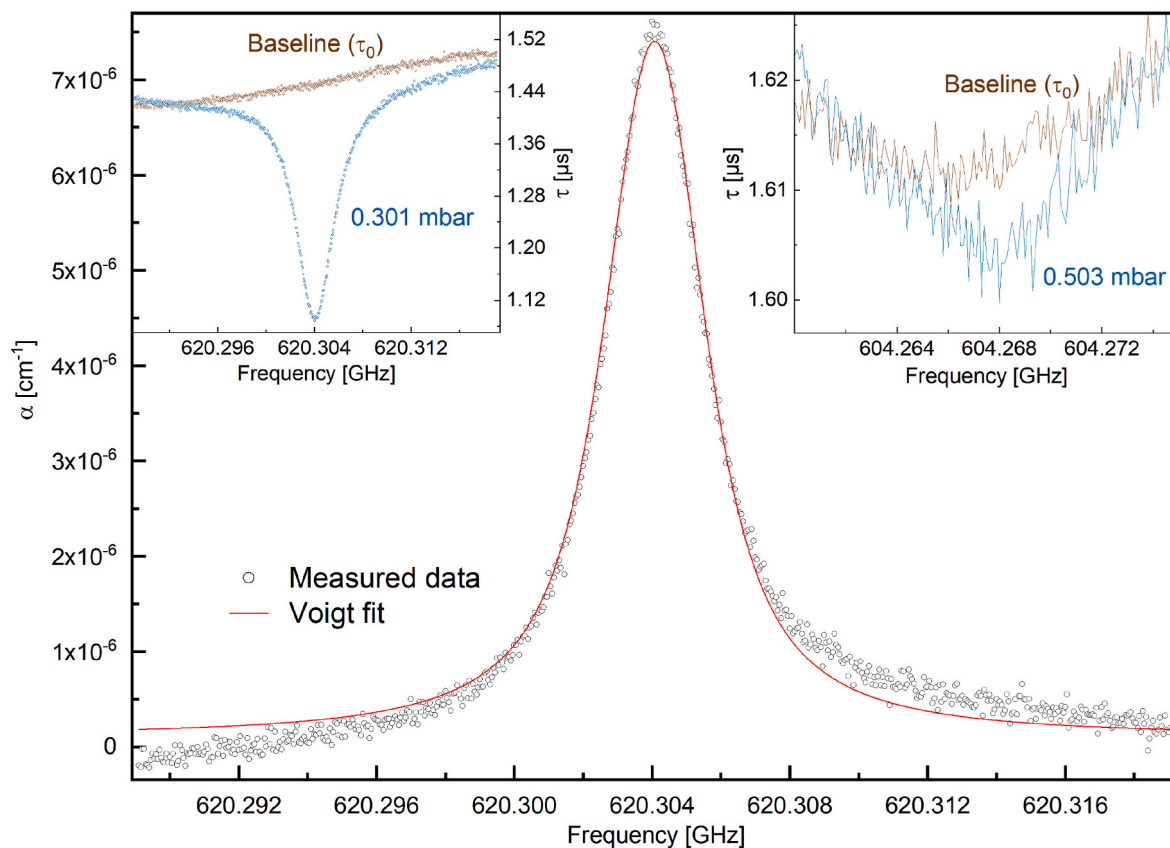


Fig. 4. Measured absorption coefficient for a 640 ppb trace of HCN, acquired using 10^5 ring-down waveforms per point. Experimental data open round black points, fitted Voigt profile red line. Left-hand inset, cavity ring-down time with trace gas and for an empty cavity, for the $J = 7 \leftarrow 6$ transition of the HCN principal isotope. Right-hand inset measurement of the H^{13}CN isotope (natural abundance 1.1%), acquired using 3×10^5 ring-down waveforms per point. Pressure values shown correspond to those indicated by the static pressure gauge with the gas flow in the measurement cell. All measurements were performed at room temperature in an airconditioned laboratory. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 1

Trace concentrations for several samples extracted before the wet scrubber of the energy recovery facility in Dunkerque.

| Sample | N^a | Trace species | Frequency GHz | Line intensity $\text{cm}^{-1}/(\text{molecules}\cdot\text{cm}^{-2})$ | Pressure ^b mbar | C_{CRDS} ppm | C_{PGA} ppm |
|--------|-----------------|---------------|---------------|---|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | 5×10^4 | SO_2 | 624.344 | 1.86×10^{-21} | 0.42 | 30 ± 6 | 27.6 ± 0.9 |
| 2 | 5×10^4 | SO_2 | 624.344 | 1.86×10^{-21} | 0.38 | 87 ± 18 | 82 ± 2 |
| 2 | 10^5 | NO_2 | 630.291 | 3.50×10^{-23} | 0.35 | 90 ± 40 | 92 ± 3 |
| 3 | 10^5 | NO | 651.432 7 | 9.43×10^{-23} | 0.38 | 31 ± 5 | 23.9 ± 0.7 |
| | | | 651.433 1 | 1.10×10^{-22} | | | |
| | | | 651.433 6 | 8.05×10^{-23} | | | |

^a Number of ring-down events averaged per frequency point.

^b Total pressure determined from observed linewidth.

mirrors have allowed weak absorption signals to be measured by THz-CRDS, which has the advantage of directly providing a quantitative value of the absorption coefficient. In the case of a pure gas the line intensities are reliably obtained and the observation of the N_2^{18}O isotope indicates that the detection limit can be expected at $10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$. This value corresponds to that found previously using CEAS [29] and is limited by the cavity losses and the available source power. Unlike CEAS, the THz-CRDS gives a quantitative value for the absorption coefficient. The measurement of pure gases does not suffer from adsorption, if some molecules adsorb onto the metallic surfaces the isotopic composition of the gas remains unchanged, and under static conditions a standard pressure gauge provides a reliable value for the total pressure. The measurement of trace gases is an attractive application of this technique nevertheless with the present system the sample gas is exposed to a large metallic surface. The strongest THz absorptions are displayed by highly polar molecules such as HCN, unfortunately they

have a tendency to adsorb onto metallic surfaces modifying the trace concentrations levels of the gas mixture. This is of particular importance for low concentrations where the loss of a small quantity of molecules can easily exceed the required measurement uncertainty. Using a gas flow rather than a static sample we have measured a concentration of HCN of 530 ± 30 ppb using the THz-CRDS compared to the expected 640 ppb, the difference is attributed to the adsorption losses. To overcome this difficulty the metal components should be replaced glass or plastic counterparts. The observation of the H^{13}CN displays a variation in the ring-down time of around 5 ns, under these conditions expected minimum observable variation is 2 ns or $\alpha_{\text{limit}} = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Comparing this value to the peak absorption of $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ for a HCN concentration of 530 ppb and setting the Limit Of Quantification (LOQ) to twice α_{limit} leads to a LOQ of 3 ppb. This value for HCN and is coherent with the low SNR for the observed H^{13}CN line. The stated uncertainty of 30 ppb is dominated by the uncertainty of 6% for the HCN broadening

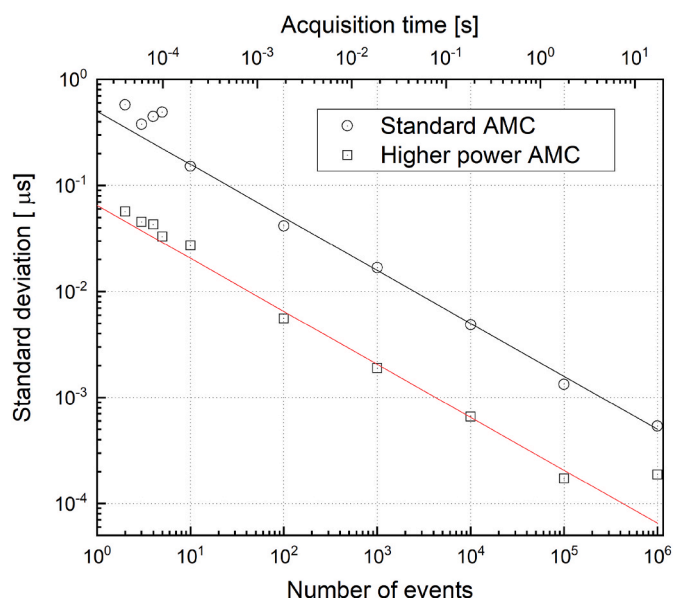


Fig. 5. Characterisation of the observed uncertainty of the cavity ring-down time as a function of the number of ring-down events averaged. Squares, standard AMC source. Circles, higher power AMC source. Solid lines model with expected variation dependent on $N^{-1/2}$. Recorded at 586.701 GHz.

coefficient used to determine the total pressure. It is critical to overcome the adsorption of the target molecule so that a static sample can be reliably measured and the full potential of this approach realised.

A small number of industrial gas samples, extracted prior to the wet scrubber of an energy recovery facility, were available. A few target molecules with weaker THz signatures than HCN have been quantified in the concentration range from 30 to 100 ppm. We notice that these measurements are less sensitive to adsorption problems as the target species less polar than HCN and the concentration levels are significantly higher. The agreement between the CRDS and the PGA quantification is excellent: better than 10% except for NO (25%) where the deconvolution of the rotational signature in 3 weakly intense components make the concentration determination difficult. THz CRDS enhances the capability of rotational spectroscopy to diagnostic complex chemical mixtures where numerous polar compounds may be monitored in gas phase at trace level with a single non-invasive technique. The concentration uncertainties were determined from those of the tabulated spectroscopic parameters (line intensity and air broadening coefficient) and the signal to noise of the molecular absorption. The uncertainty of the broadening coefficients is typically the dominate. Due to the smaller Doppler broadening compared to the infrared, the THz absorption lines are particularly narrow, typically with a full width half maximum around 5 MHz. This value is some 48,000 times finer than the resolution of the infrared Fourier transform spectrometer that continuously monitors the emissions of these targeted pollutants in the Dunkerque energy recovery facility. Rotational spectroscopy shows an exceptional degree of selectivity compared to the other spectroscopic techniques used for trace gas monitoring in complex chemical mixtures. In terms of detection limit the results obtained on SO_2 , are coherent with the atmospheric emissions regulations, the daily emission limit value of which is less than 10 mg/m^3 or 3 ppm [38]. For NO_x , the daily emission limit value is 80 mg/m^3 , corresponding to 35 ppm when measuring NO or 25 ppm when measuring NO_2 , the LOQ on NO of about 5 ppm is sufficient but limiting for NO_2 with about 30 ppm.

5. Conclusion

The use of photonic mirrors and a corrugated waveguide have enabled the construction of a high-finesse cavity. For the first time THz

CRDS has been demonstrated and has several advantages compared to its infrared counterparts. Firstly, the source is particularly stable in frequency and can be easily matched to a cavity mode. Once matched a simple control loop can be employed to lock the cavity to the source. The intensity of the radiation can be directly controlled by amplitude modulation of the microwave synthesiser feeding the AMC, hence the THz-CRDS is particularly simple. The measurement speed is only limited by the modulation pattern that is selected to allow suitable power build up in the cavity followed by the measurement of the ring-down time. An appealing advantage of THz spectroscopy is its selectivity due to particularly narrow linewidths. A single instrument can be used to measure several different chemical species as demonstrated here for HCN, N_2O , SO_2 , NO_2 , NO as well as the H^{13}CN and N_2^{18}O minority isotopes. The sensitivity of the present instrument could be improved by increasing the power of the source or the transmission of the photonic mirrors used to couple the radiation into and out of the cavity. The adsorption of the target molecules onto the metallic surfaces of the cavity requires the use of a gas flow rather than a static sample. In this case the linewidth is used to determine the total pressure of the gas in the cavity. The accuracy achieved is limited by that of the broadening coefficient rather than the instrument sensitivity. We expect to overcome this removing, replacing or coating the metallic surfaces of the cavity and measurement cell.

Credits

Coralie Elmaleh: Validation, Investigation, Visualization, Writing—original draft preparation, Writing—review and editing **Fabien Simon:** Validation, Investigation **Jean Decker:** Validation, Investigation, Resources **Julien Dumont:** Resources **Fabrice Cazier:** Resources **Marc Fourmentin:** Software, Writing—original draft preparation **Robin Bocquet:** Conceptualization, Methodology **Arnaud Cuisset:** Validation, Writing—original draft preparation, Writing—review and editing, Supervisor **Gaël Mouret:** Conceptualization, Methodology, Supervisor, Project administration, Funding acquisition **Francis Hindle:** Conceptualization, Methodology, Software, Writing—original draft preparation, Writing—review and editing, Supervisor, Project administration.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Gael Mouret reports financial support was provided by SATT Nord and Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Programme d'Investissements d'Avenir) under contract ANR-11-LABX-005-01. Gael Mouret has patent #WO/2019/002139 issued to SATT Nord.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of SATT Nord and Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Programme d'Investissements d'Avenir) under contract ANR-11-LABX-005-01. The CIFRE PhD of Jean Decker is funded by the BIOGIE company in the context of the TERAWASTE project (CPER IREnE, phase 5) dedicated to determine the capabilities of THz spectroscopy to monitor the regulated emissions of a waste recovery centre.

References

- [1] G. Tzydynzhapov, P. Gusikhin, V. Muravev, A. Dremine, Y. Nefyodov, I. Kukushkin, New real-time sub-terahertz security body scanner, *J. Infrared, Millim. Terahertz Waves* 41 (6) (2020) 632–641, <https://doi.org/10.1007/s10762-020-00683-5>. Jun.
- [2] A. Roucou, M. Goubet, I. Kleiner, S. Bteich, A. Cuisset, Large amplitude torsions in nitrotoluene isomers studied by rotational spectroscopy and quantum chemistry calculations, *ChemPhysChem* 21 (22) (2020) 2523–2538, <https://doi.org/10.1002/cphc.202000591>. Nov.
- [3] A. Roucou, et al., Full conformational landscape of 3-methoxyphenol revealed by room temperature mm-wave rotational spectroscopy supported by quantum chemical calculations, *ChemPhysChem* 19 (13) (2018) 1572–1578, <https://doi.org/10.1002/cphc.201800148>. Jul.
- [4] S. Matton, et al., Terahertz spectroscopy applied to the measurement of strengths and self-broadening coefficients for high-J lines of OCS, *J. Mol. Spectrosc.* 239 (2) (2006) 182–189, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.07.004>. Oct.
- [5] D. Bigourd, et al., Detection and quantification of multiple molecular species in mainstream cigarette smoke by continuous-wave terahertz spectroscopy, *Opt. Lett.*, OL 31 (15) (2006) 2356–2358, <https://doi.org/10.1364/OL.31.002356>. Aug.
- [6] F. Hindle, et al., Monitoring of food spoilage by high resolution THz analysis, *Analyst* 143 (22) (2018) 5536–5544, <https://doi.org/10.1039/C8AN01180J>. Nov.
- [7] C.F. Neese, I.R. Medvedev, G.M. Plummer, A.J. Frank, C.D. Ball, F.C.D. Lucia, Compact submillimeter/terahertz gas sensor with efficient gas collection, preconcentration, and ppt sensitivity, *IEEE Sensor. J.* 12 (8) (2012) 2565–2574, <https://doi.org/10.1109/JSEN.2012.2195487>. Aug.
- [8] G. Mouret, et al., Versatile sub-THz spectrometer for trace gas analysis, *IEEE Sensor. J.* 13 (1) (2013) 133–138, <https://doi.org/10.1109/JSEN.2012.2227055>. Jan.
- [9] N. Rothbart, et al., Millimeter-wave gas spectroscopy for breath analysis of COPD patients in comparison to GC-MS, *J. Breath Res.* 16 (4) (2022), <https://doi.org/10.1088/1752-7163/ac77aa>, 046001, Oct.
- [10] A. Wooten, A.R. Thompson, The atacama large millimeter/submillimeter array, *Proc. IEEE* 97 (8) (2009) 1463–1471, <https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2020572>. Aug.
- [11] T. de Graauw, et al., The herschel-heterodyne instrument for the far-infrared (HIFI), *A&A* 518 (2010) L6, <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201014698>. Jul.
- [12] S. Heyminck, U.U. Graf, R. Güsten, J. Stutzki, H.W. Hübers, P. Hartogh, GREAT: the SOFIA high-frequency heterodyne instrument, *A&A* 542 (2012) L1, <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201218811>. Jun.
- [13] L. Froidevaux, et al., Early validation analyses of atmospheric profiles from EOS MLS on the aura Satellite, *IEEE Trans. Geosci. Rem. Sens.* 44 (5) (2006) 1106–1121, <https://doi.org/10.1109/TGRS.2006.864366>. May.
- [14] W. Wang, Z. Wang, Y. Duan, Performance evaluation of THz atmospheric limb sounder (TALIS) of China, *Atmos. Meas. Tech.* 13 (1) (2020) 13–38, <https://doi.org/10.5194/amt-13-13-2020>. Jan.
- [15] M. Mouelhi, et al., Self and N₂ broadening coefficients of H₂S probed by submillimeter spectroscopy: comparison with IR measurements and semi-classical calculations, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 247 (2020), 106955, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.106955>. May.
- [16] J.S. Melinger, Y. Yang, M. Mandehgar, D. Grischkowsky, THz detection of small molecule vapors in the atmospheric transmission windows, *Opt. Express*, OE 20 (6) (2012) 6788–6807, <https://doi.org/10.1364/OE.20.006788>. Mar.
- [17] J. Decker, et al., MULTICHARME: a modified Chernin-type multi-pass cell designed for IR and THz long-path absorption measurements in the CHARME atmospheric simulation chamber, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* (2021) 1–22, <https://doi.org/10.5194/amt-2021-399>. Dec.
- [18] V. Boudon, O. Pirali, P. Roy, J.-B. Brubach, L. Manceron, J. Vander Auwera, The high-resolution far-infrared spectrum of methane at the SOLEIL synchrotron, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 111 (9) (2010) 1117–1129, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.02.006>. Jun.
- [19] A. Cuisset, et al., Terahertz rotational spectroscopy of greenhouse gases using long interaction path-lengths, *Appl. Sci.* 11 (3) (2021), <https://doi.org/10.3390/app11031229>. Art. no. 3, Jan.
- [20] A. O'Keefe, D.A.G. Deacon, Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev. Sci. Instrum.* 59 (12) (1988) 2544–2551, <https://doi.org/10.1063/1.1139895>. Dec.
- [21] M. Mazurenka, A.J. Orr-Ewing, R. Peeverall, G.A.D. Ritchie, 4 Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers, *0, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* 101 (2005) 100–142, <https://doi.org/10.1039/B408909J>. Oct.
- [22] J.H. van Helden, R. Peeverall, G.A.D. Ritchie, Cavity enhanced techniques using continuous wave lasers, in: *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications*, 2010, pp. 27–56, <https://doi.org/10.1002/9781444308259.ch2>.
- [23] D. Romanini, A.A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel, CW cavity ring down spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 264 (3) (1997) 316–322, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(96\)01351-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01351-6). Jan.
- [24] N.J. van Leeuwen, J.C. Dietrich, A.C. Wilson, Periodically locked continuous-wave cavity ringdown spectroscopy, *Appl. Opt.*, AO 42 (18) (2003) 3670–3677, <https://doi.org/10.1364/AO.42.003670>. Jun.
- [25] M.-C. Chan, S.-H. Yeung, High-resolution cavity enhanced absorption spectroscopy using phase-sensitive detection, *Chem. Phys. Lett.* 373 (1) (2003) 100–108, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00540-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00540-2). May.
- [26] B. Alligood DePrince, B.E. Rocher, A.M. Carroll, S.L. Widicus Weaver, Extending high-finesse cavity techniques to the far-infrared, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (7) (2013), <https://doi.org/10.1063/1.4813274>, 075107, Jul.
- [27] R. Braakman, G.A. Blake, Principles and promise of Fabry–Perot resonators at terahertz frequencies, *J. Appl. Phys.* 109 (6) (2011), <https://doi.org/10.1063/1.3560771>, 063102, Mar.
- [28] D.W. Vogt, R. Leonhardt, Ultra-high Q terahertz whispering-gallery modes in a silicon resonator, *APL Photon.* 3 (5) (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5010364>, 051702, Feb.
- [29] F. Hindle, R. Bocquet, A. Pienkina, A. Cuisset, G. Mouret, Terahertz gas phase spectroscopy using a high-finesse Fabry–Pérot cavity, *Optica* 6 (12) (2019) 1449, <https://doi.org/10.1364/OPTICA.6.001449>. Dec.
- [30] E.J. Kowalski, et al., Linearly polarized modes of a corrugated metallic waveguide, *IEEE Trans. Microw. Theor. Tech.* 58 (11) (2010) 2772–2780, <https://doi.org/10.1109/TMTT.2010.2078972>. Nov.
- [31] W.-J. Ting, et al., Precision frequency measurement of N₂O transitions near 4.5 μm and above 150 μm, *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* 31 (8) (2014) 1954–1963, <https://doi.org/10.1364/JOSAB.31.001954>. Aug.
- [32] I. E. Gordon et al., 'The HITRAN2020 molecular spectroscopic database', *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 277, 2022, doi: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.
- [33] S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, E.V. Karlovets, S. Kassi, A. Campargue, High sensitivity cavity ring down spectroscopy of N₂O near 1.22 μm: (II) 14N₂16O line intensity modeling and global fit of 14N₂18O line positions, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 176 (2016) 62–69, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.02.020>.
- [34] I. Sadiq, G. Friedrichs, Saturation dynamics and working limits of saturated absorption cavity ringdown spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (33) (2016) 22978–22989, <https://doi.org/10.1039/C6CP01966H>. Aug.
- [35] C. Yang, et al., Oxygen, nitrogen and air broadening of HCN spectral lines at terahertz frequencies, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 109 (17–18) (2008) 2857–2868, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2008.08.005>.
- [36] A. Maki, W. Quapp, S. Klee, G. Ch Mellau, S. Albert, The CN mode of HCN: a comparative study of the variation of the transition dipole and herman–wallis constants for seven isotopomers and the influence of vibration–rotation interaction, *J. Mol. Spectrosc.* 174 (2) (1995) 365–378, <https://doi.org/10.1006/jmsp.1995.0008>. Dec.
- [37] Vincent Motto-Ros, 'Cavités de haute finesse pour la spectroscopie d'absorption haute sensibilité et haute précision : Application à l'étude de molécules d'intérêt atmosphérique', thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2005.
- [38] Joint Research Centre (European Commission), G. Cusano, S. Roudier, F. Neuwahl, S. Holbrook, J. Gómez Benavides, Best available techniques (BAT) reference document for waste incineration: industrial emissions directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control), LU: Publications Office of the European Union Accessed: Oct. 10, 2022. [Online]. Available: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/761437>, 2019.

Étude LIDAR des émissions du CVE dans l'atmosphère

La télédétection est un outil puissant de sondage atmosphérique à distance. Utilisée principalement pour la recherche atmosphérique et la météorologie initialement, et depuis le sol, elle est aujourd'hui utilisée aussi dans des systèmes embarqués et depuis l'espace pour des applications de topographie et de cartographie, de géologie et sismologie, en permettant de détecter les failles et mouvements de terrain notamment, et les études environnementales d'écosystèmes dans le domaine forestier, en mesurant la hauteur de canopée ou la biomasse par exemple¹⁵⁸.

Un LIDAR (LIght Detection And Ranging) est un procédé de détection à distance, utilisant un laser, de longueur d'onde comprise entre l'UV à l'IR en fonction de l'application visée, qui permet la caractérisation d'aérosols, de gaz, de champs de vent, ou de mesure de température. L'émission d'une impulsion laser, en se propageant dans l'atmosphère, va interagir avec les particules et molécules de l'atmosphère le long de la ligne de visée. Une partie de l'intensité diffusée est renvoyée dans la direction opposée à l'impulsion laser initiale, on dit qu'elle est rétrodiffusée. Ce signal rétrodiffusé s'étale dans le temps, proportionnellement à la distance des différentes couches traversées, et est collecté à travers l'optique d'un télescope et transformé par le système de détection optoélectronique en un signal électrique. En détection directe, le signal échantillonné dans le temps à haute fréquence est converti en distance via la vitesse de la lumière. Le lidar mesure ainsi l'intensité rétrodiffusée au cours du temps, permettant la caractérisation des aérosols et des gaz, et la fréquence du signal rétrodiffusé pour la mesure du décalage Raman et dans les lidars Doppler.

Pour une impulsion émise à un instant initial dans l'atmosphère, la puissance mesurée à un instant t correspond à une lumière ayant parcouru un aller-retour dans l'atmosphère sur une distance $2r = cte$ (donc rétrodiffusée à la distance r) où c est la vitesse de la lumière. La puissance P à une distance r (avec $r > r_0$) est représentée par l'équation du lidar de simple diffusion et élastique¹⁵⁹ :

$$P(r > r_0, \lambda) = \frac{KP_0}{r^2} \beta(r, \lambda) \exp\left(-2 \int_0^r \alpha(r', \lambda) dr'\right), \quad (\text{B.1})$$

avec P_0 la puissance du laser à la longueur d'onde λ , $\beta(r, \lambda)$ et $\alpha(r, \lambda)$ les coefficients de rétrodiffusion et d'extinction totale, respectivement, à la distance r du lidar, et K la constante caractérisant l'efficacité du système de réception/détection.

La figure B.1a illustre le type de signal retour lidar de simple diffusion et élastique décrit par l'équation B.1 page précédente.

Le coefficient de rétrodiffusion total contient un terme de diffusion Rayleigh (lorsque la taille du diffuseur est largement inférieure à la longueur d'onde) caractérisant la diffusion moléculaire β_{mol} , et un terme de diffusion de Mie (lorsque la taille du diffuseur est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde) correspondant à la diffusion particulaire β_{aer} dues aux aérosols :

$$\beta(r, \lambda) = \beta_{mol}(r, \lambda) + \beta_{aer}(r, \lambda) \quad (B.2)$$

Le coefficient d'extinction total résulte également de la diffusion moléculaire et particulaire mais aussi de l'absorption moléculaire, il est défini par :

$$\alpha(r, \lambda) = \alpha_{mol}(r, \lambda) + \alpha_{aer}(r, \lambda) \quad (B.3)$$

Pour étudier la stratification de la basse troposphère, il est pratique d'utiliser le logarithme népérien du signal corrigé de la distance selon :

$$S_r(r > r_0, \lambda) = \ln(P(r > r_0, \lambda)r^2) \quad (B.4)$$

Dans le cas d'une atmosphère homogène, $S_r(r, \lambda)$ représente une droite à partir de r_0 selon :

$$S_r(r, \lambda) = \ln(\beta(r, \lambda)) + \ln(KP_0) - 2 \int_{r_0}^r 2\alpha(r', \lambda)dr' \quad (B.5)$$

La figure B.1b représente le signal corrigé de la distance donné par l'équation B.4.

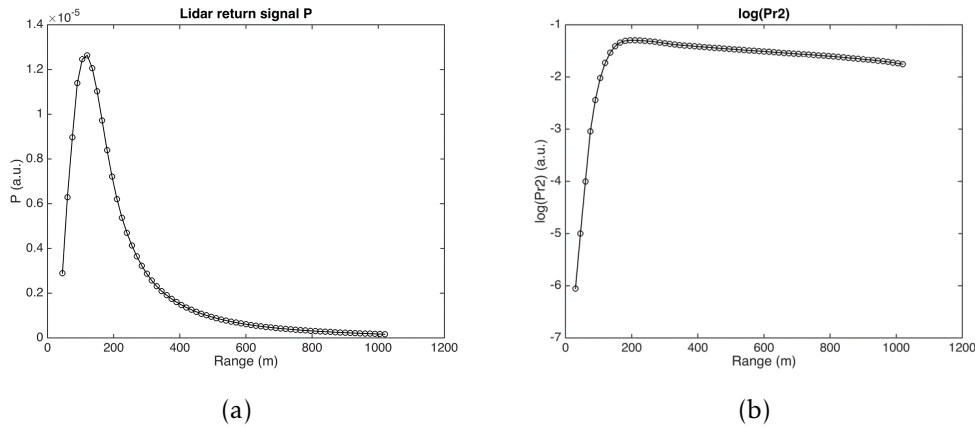


FIGURE B.1 – Exemple de signal retour lidar mesuré représentant la puissance en fonction de la distance r en a), et son logarithme népérien corrigé de la distance en b).

A courte distance, autour de $r \sim r_0$, le recouvrement est partiel entre le faisceau d'émission et du cône de réception, ne permettant pas de distinguer faisceau émis et réfléchi, induit le changement de pente de la courbe sur la figure B.1b, entre 150 et 200 m

environ. La fonction de recouvrement, ou facteur géométrique, dépendant de la géométrie de l'instrument et fonction de la distance, peut être déterminée expérimentalement. Comprise entre 0 pour un recouvrement nul, et 1 pour un recouvrement total à longue distance, cette fonction est déterminée en introduisant un terme correctif géométrique $F(r)$ à l'équation B.1 page 193. En se plaçant suffisamment loin, $F(r)=1$ et S_r , donné par l'équation B.5 page précédente, devient linéaire. Une régression linéaire de S_r à longue distance, illustrée en bleu sur la figure B.2a, permet ainsi d'estimer $F(r)$ comme la différence entre le signal et la régression linéaire, donné sur la figure B.2b.

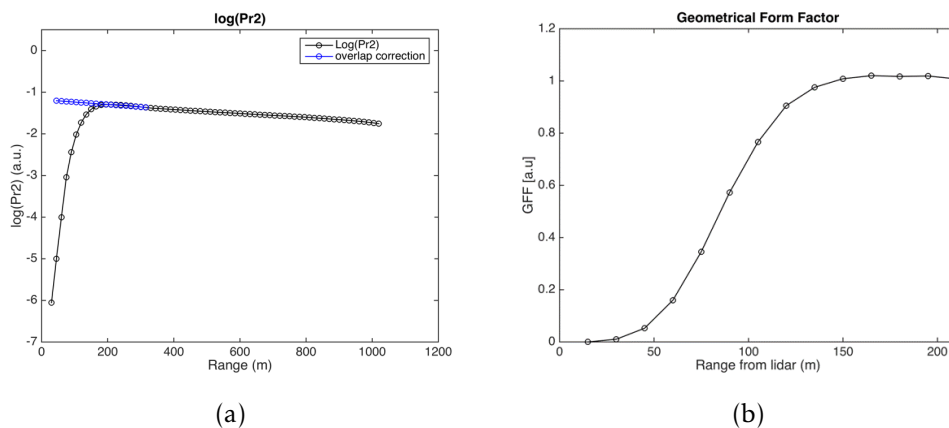


FIGURE B.2 – Signal S_r en noir et sa régression linéaire à longue distance en bleu a), permettant de déterminer la fonction de recouvrement en b).

Le signal corrigé du facteur géométrique sera alors donné par $S_r(r)/F(r)$.

Le LPCA dispose d'une Unité Mobile Atmosphérique (UMA), un véhicule type poids-lourd équipé d'un panel d'instruments dédiés à l'étude de la dynamique atmosphérique, des propriétés optiques des aérosols, à la caractérisation physico-chimiques des aérosols et des gaz ainsi qu'à leur étude toxicologique.

Une campagne de mesures a été réalisée afin de caractériser spatialement le panache des émissions atmosphériques du CVE via la technique lidar. L'UMA était équipée d'anémomètres ultrasoniques *Metek* (>10 Hz) et *Trisonica* (10 Hz), d'un analyseur d'aérosols (1Hz) et d'un lidar aérosol *Léosphère ALS300* émettant à 355 nm avec un taux de répétition de 20 Hz et une tête rotative permettant d'effectuer des balayages horizontaux et verticaux. La figure B.3 page suivante présente l'UMA installée à proximité du CVE lors de la campagne.

Une série de balayages horizontaux juste au dessus de la cheminée, schématisés sur la figure B.4 page suivante, nous a permis d'imager le panache dans le plan horizontal en sortie de cheminée.

La figure B.5 page 197 donne un exemple du type de signal mesuré sur site, à une position donnée, la puissance reçue (figure B.5a page 197), puis corrigée (figure B.5b page 197). En sommant les signaux corrigés de toutes les positions enregistrées lors du balayage, une représentation spatiale du panache est réalisée, comme le montre la figure B.6a page 197.

En superposant la trace du signal sur une carte, il est ainsi possible de situer le panache



FIGURE B.3 – Unité Mobile Atmosphérique installée à proximité du CVE lors de la campagne de mesure. Les différents instruments sont visibles sur le toit du véhicule. En arrière plan, le CVE ou l'on aperçoit la cheminée d'émission dépassant du toit.



FIGURE B.4 – Photo aérienne du site et méthodologie de balayage horizontal du panache.

à un instant t dans le plan horizontal, comme l'illustre la figure B.6b page ci-contre. On remarque qu'au dessus de la cheminée, le panache s'étale sur une surface couvrant une cinquantaine de mètres dans la direction de la ligne de visée du lidar et une dizaine de mètres perpendiculairement à cette direction. Ces données, purement indicatives car fortement dépendantes des conditions météorologiques lors des mesures, nous ont

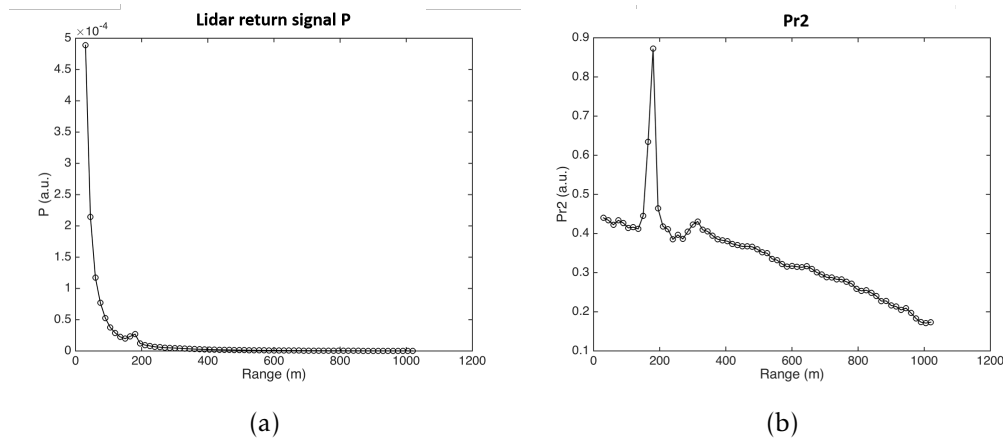


FIGURE B.5 – Exemple de signaux mesurés sur site, la puissance en fonction de la distance en a), et son logarithme népérien corrigé de la distance et du facteur géométrique en b).

simplement permis de mettre en évidence la signature du panache.

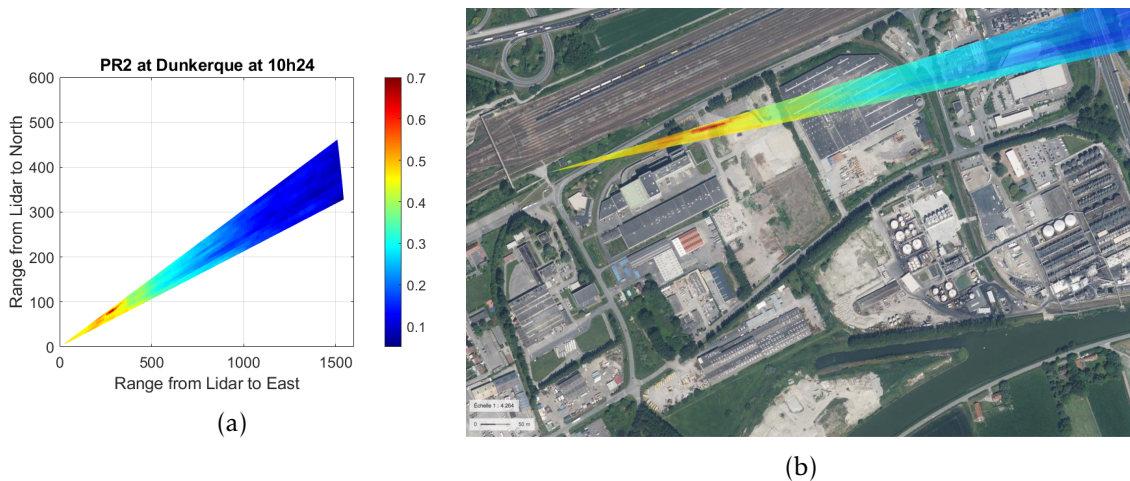


FIGURE B.6 – Image du balayage horizontal effectué au dessus de la cheminée du CVE en a), et superposé sur une carte google map du CVE dans le plan horizontal en b).

Nous avons ensuite réalisé successivement, en tenant compte de la direction du vent, des balayages verticaux (figure B.7 page suivante), permettant d'imager le panache à un instant t dans le plan vertical, à différentes positions, permettant ainsi de suivre le panache dans le temps et d'évaluer sa dispersion, comme le montre la figure B.8 page suivante. Le premier plan, situé suivant un angle azimut de 100° par rapport au nord, montre une signature intense définie de forme quasi-circulaire de 50 m de diamètre environ. Le second plan montre une faible signature, étalée, pour un plan azimut de 109° . Le troisième plan, sur lequel la signature n'est plus clairement distinguable, montre que le panache est complètement dilué à une distance d'environ 200 m de la cheminée. Compte tenu des conditions météorologiques ce jour là, nous pouvons affirmer que le panache

d'émission du site n'est plus distinguable dans un rayon de 200 m autour de la cheminée.

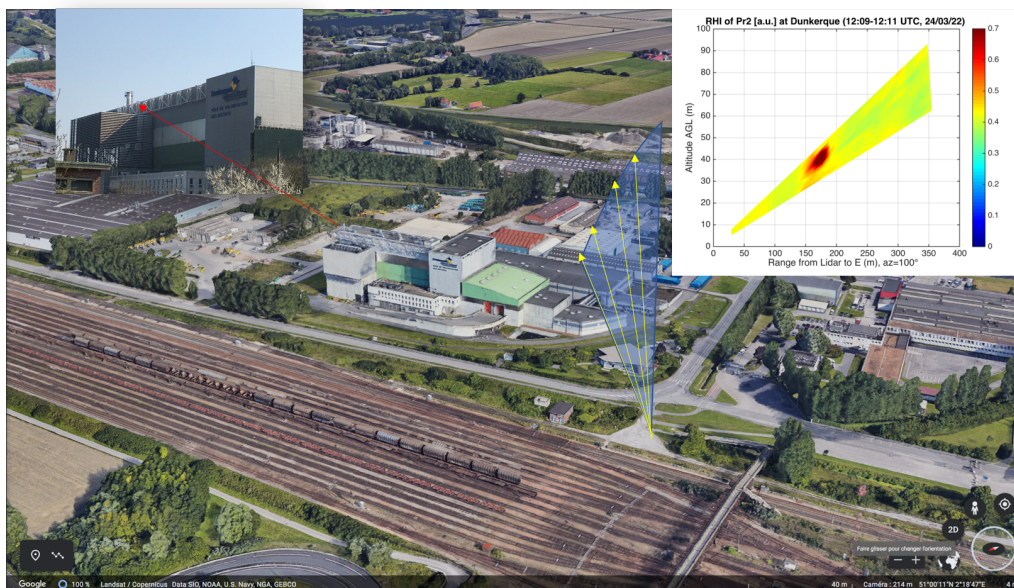


FIGURE B.7 – Photo aérienne du site et méthodologie de balayage vertical du panache, avec l'image verticale du panache en fonction de la distance en insert.

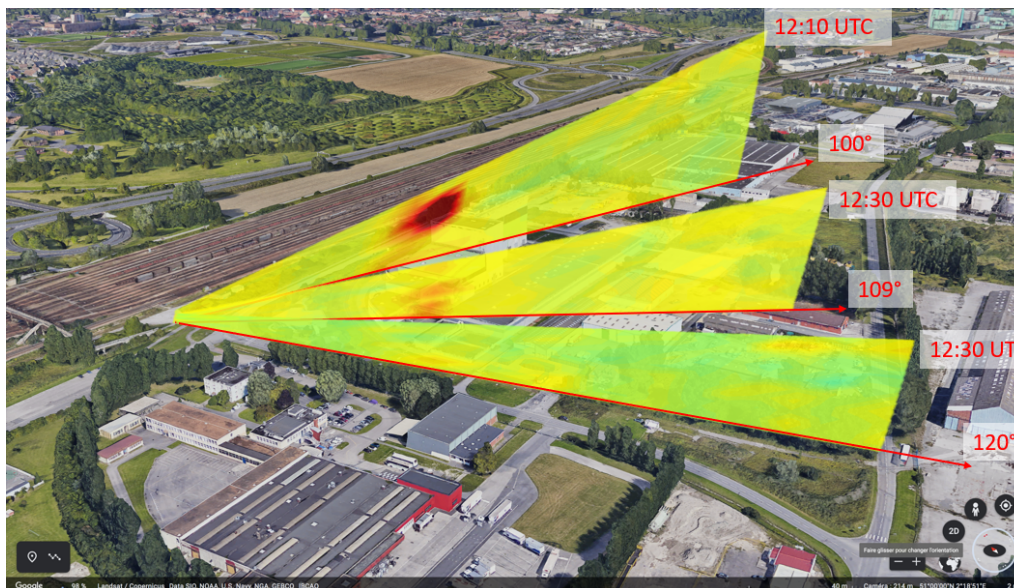


FIGURE B.8 – Illustration de balayage verticaux du panache de fumées dans le plan vertical.

Nous avons identifié dans ce dernier plan une autre signature, clairement distincte, et à une distance nettement plus importante, de 300 m par rapport à la position du lidar. Alors que le panache du site n'était qu'à peine détectable à une distance du lidar de seulement 150 m, l'intensité de cette signature relativement à sa distance suggérait que

ce signal ne provenait pas du CVE. La figure B.9 présente ce signal, sur lequel on peut apercevoir les deux signature, à 150 et 300 m respectivement.

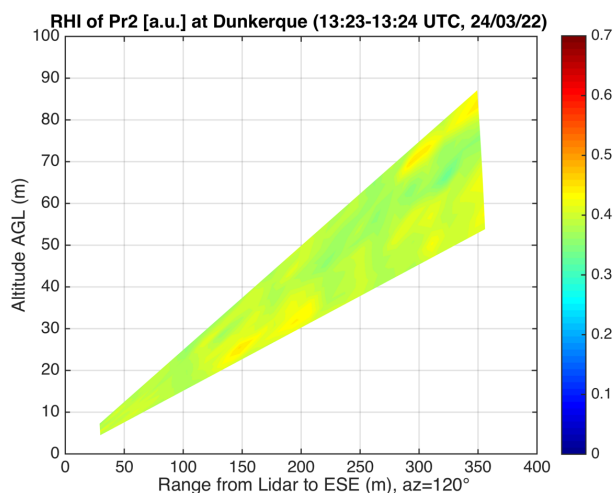


FIGURE B.9 – Image du balayage vertical correspondant au troisième plan.

Le laboratoire dispose d'un lidar Doppler *Leosphere WLS 100* émettant dans l'IR et permettant, en plus de cartographier qualitativement la charge en aérosol, d'étudier les conditions météorologiques associées en caractérisant le profil vertical du vent (vitesse, direction, fluctuations) et sa distribution spatiale. Cet instrument, doté d'une portée de plusieurs kilomètres, est installé sur le toit de la Halle aux Sucres, et effectue des mesures en permanence permettant une étude de la dynamique atmosphérique multi-échelle visant à établir des relations phénoménologiques entre les sources locales, le transport des aérosols et la dynamique de l'atmosphère.

Le recoupement des données est illustré sur la figure B.10 page suivante. Les mesures réalisées par cet instrument sont présentées sur la figure B.10a page suivante, et montrent un nombre assez élevé de signatures relativement intenses, majoritairement localisées, hormis deux zones correspondant au quai d'amarrage de navires du port industriel, ainsi qu'à une aciérie, qui montrent des panaches très intenses et diffusés sur plusieurs kilomètres. Au regard des rapports d'intensité des signaux, compte tenu des conditions de vent, nous pouvons attribuer cette seconde signature détectée au CVE comme probablement provenant de l'émission d'un cargo présent dans le port à ce moment, comme le montre la figure B.10b page suivante.

Nous pouvons ainsi affirmer que nous sommes en mesure de détecter le panache d'émission du CVE par la technique lidar et que ce panache peut être qualifié de dispersif. Nous avons également détecté la présence d'un autre panache, présentant une signature d'intensité comparable et ce bien que provenant d'une source relativement éloignée de plus de 5 kilomètres. Le panache du CVE, au regard des autres sources d'émission atmosphérique sur le bassin environnant, présente une signature relativement faible.

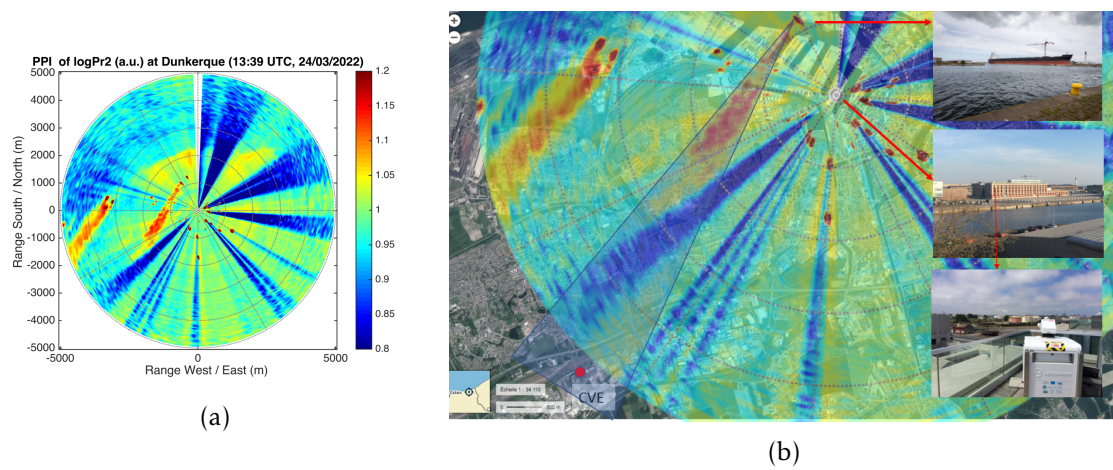


FIGURE B.10 – Balayage horizontal du lidar Doppler en a), et superposition sur une vue aérienne de la zone, avec illustration des différents éléments d'intérêt en b).

Production scientifique

Articles dans des revues à comité de lecture

- "THz cavity ring-down quantitative gas phase spectroscopy." Elmaleh, C., Simon, F., Decker, J., Dumont, J., Cazier, F., Fourmentin, M., Bocquet, R., Cuisset, A., Mouret, G., and Hindle, F., *Talanta*, 253, 124097, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124097>, 2023.
- "Cavity Assisted High-Resolution THz Spectrometer." Simon, F., Elmaleh, C., Decker, J., Fourmentin, M., Cuisset, A., Ducournau, G., Lampin, JF., Mouret, G., and Hindle, F., *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications-PNFA*, in progress.

Présentations orales

- "On site & real time THz monitoring of gaseous emission from a Waste Recovery Center." Decker, J., Hindle, F., Fertein, E., Houzel, N., Cazier, F., Mouret, G., Dumont, J., and Cuisset, A., **76th (2023) International Symposium on Molecular Spectroscopy**, Urbana-Champaign, Illinois, USA, June 19-23, 2023.
- "THz spectroscopy of pollutant emissions in a waste recovery center." Decker, J., Hindle, F., Fertein, E., Houzel, N., Augustin, P., Allouche, Y., Cazier, F., Desmedt, F., Philippon, M., and Cuisset, A., **International Workshop : New Developments in High Resolution Molecular Spectroscopy and outreach to modern applications**, Les Houches school of physics, Haute Savoie, France, May 29th to June 3rd 2022.

Présentations par affiche

- "On site & real time THz monitoring of gaseous emission from a Waste Recovery Center." Decker, J., Hindle, F., Fertein, E., Houzel, N., Cazier, F., Mouret, G., Dumont, J., and Cuisset, A., **The 28th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy**, Dijon, France, Aug. 28 - Sept. 1, 2023.
- "TeraWaste : In-situ/real time TeraHertz analysis of gaseous emission in the Dunkirk Urban Community's waste incineration/power plant." Decker, J., Hindle, F., Fertein, E., Augustin, P., Fourmentin, M., Cazier, F., Allouche, Y., Dumont, J., Desmedt, F., Philippon, M., and Cuisset, A., **Journées de Spectroscopie Moléculaire 2021**, Rennes, France, 28-30 juin 2021.

ANALYSE TERAHERTZ SUR SITE EN TEMPS RÉEL DES COMPOSÉS RÉGLEMENTÉS À L'ÉMISSION ATMOSPHÉRIQUE EN PHASE GAZEUSE DU CENTRE DE VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DE LA COMMUNAUTÉ URBAINE DE DUNKERQUE**Résumé**

L'incinération avec valorisation énergétique est une des voies de traitements majoritaire pour les déchets municipaux. Les résidus et émissions générés par combustion, de manière générale, présentent un risque environnemental et sanitaire. L'évolution constante de la réglementation tend à encadrer de plus en plus strictement les émissions, en étendant les normes à de nouvelles substances et à des seuils d'émission de plus en plus bas. Cette évolution n'est possible que par l'évolution des instruments de mesure. La spectroscopie THz haute résolution offre l'avantage de pouvoir détecter un grand nombre de composés polaires à l'état de traces, avec une sélectivité exceptionnelle permettant une détection non ambiguë sans information préalable quant à l'échantillon considéré. Ses avantages en font une alternative très intéressante et complémentaire au regard des techniques développées actuellement. Ces travaux de thèse avaient pour objectif de démontrer et d'évaluer la capacité de la spectroscopie THz à être utilisée comme instrument de diagnostic et de surveillance en temps réel sur site industriel de composés d'intérêt environnemental. Le CVE de la Communauté Urbaine de Dunkerque s'est proposée pour relever ce challenge. Un spectromètre, basé sur l'utilisation d'une chaîne de multiplication de fréquence a été développé, permettant la détection de la majorité des composés réglementés en incinération de déchets, sur la seule bande de fréquence de 530-620 GHz couverte par un même étage. Les limites de détection obtenues sont compatibles avec les valeurs limites d'émission réglementaires. L'installation de l'instrument sur site a permis de démontrer la capacité de la spectroscopie THz à réaliser un suivi quantitatif multi-composés in-situ en temps réel. Des mesures continues de SO_2 et CO sur plus de 24 heures ont été réalisées au CVE et la comparaison des résultats avec ceux de deux instruments InfraRouge certifiés (un système de mesure automatisé et un analyseur portable) montre un excellent accord. A noter qu'un modèle de profil de raie modulé en fréquence a été développé dans le but d'une quantification relative en temps réel sans recours à des standards de calibrage. Afin d'augmenter la sensibilité de l'instrument, la technique de préconcentration a été couplée au spectromètre THz. Des mesures ont été réalisées sur temps complets d'échantillonnage et d'analyse n'excédant pas la dizaine de minutes, permettant de mesurer différents COV_s dans les émissions atmosphériques du CVE tels que le formaldéhyde, le méthanol et l'acétone, à des concentrations sub-ppm. Nous avons démontré ainsi la capacité de la spectroscopie THz à détecter individuellement et discriminer les COV_s de manière semi-continue sur site. Ainsi, l'utilisation d'un tel instrument peut être envisagée pour des mesures process, à l'émission, ainsi que pour des applications en environnement et à l'air ambiant.

Mots clés : spectroscopie terahertz en phase gazeuse, valorisation énergétique déchets par incinération, émission atmosphérique

ON SITE AND REAL TIME TERAHERTZ GAS PHASE ANALYSIS OF REGULATED COMPOUNDS IN ATMOSPHERIC EMISSION AT THE WASTE RECOVERY CENTER OF DUNKIRK URBAN COMMUNITY**Abstract**

Incineration with energy recovery is one of the main treatment methods for municipal waste. The residues and emissions generated by combustion generally present an environmental and health risk. The constant evolution of regulations is tending to control emissions more and more strictly, by extending standards to new substances and lower and lower emission thresholds. This development is only possible thanks to the development of measuring instruments. High-resolution THz spectroscopy offers the advantage to detect a large number of polar compounds at trace level, with exceptional selectivity enabling unambiguous detection without any prior information about the sample. These advantages make it a very interesting and complementary alternative to currently developed techniques. The aim of this thesis work was to demonstrate and evaluate the capacity of THz spectroscopy to be used as an instrument for real-time diagnosis and monitoring of compounds of environmental interest on industrial sites. The CVE of the Dunkirk Urban Community offered to take up this challenge. A spectrometer based on the use of a frequency multiplication chain has been developed, enabling the detection of most of the compounds regulated in waste incineration, in the single frequency band of 530-620 GHz covered by a single stage. The detection limits obtained are compatible with regulatory emission limit values. The installation of the instrument on site demonstrated the ability of spectroscopy to carry out real-time quantitative multi-component in-situ monitoring. Continuous measurements of SO_2 and CO over more than 24 hours were carried out at the CVE and comparison of the results with those of two certified infrared instruments (an automated measurement system and a portable analyser) showed excellent agreement. It should be noted that a frequency-modulated line profile model has been developed for the purpose of real-time relative quantification without recourse to calibration standards. To increase the instrument's sensitivity, the preconcentration technique was coupled to the spectrometer. Measurements were carried out over complete sampling and analysis times of no more than ten minutes, making it possible to measure various COV_s in atmospheric emissions from the CVE, such as formaldehyde, methanol and acetone, at sub-ppm concentrations. We have thus demonstrated the ability of THz spectroscopy to individually detect and discriminate COV_s semi-continuously on site. Such an instrument could therefore be used for process and emission measurements, as well as for environmental and ambient air applications.

Keywords: terahertz gaz phase spectroscopy, waste recovery center, atmospheric emission
