



HAL
open science

Développements de spectromètres ultrasensibles pour l'analyse de gaz par “ optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy ” dans le moyen infrarouge avec des lasers à cascades inter-bandes

Lucile Richard

► **To cite this version:**

Lucile Richard. Développements de spectromètres ultrasensibles pour l'analyse de gaz par “ optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy ” dans le moyen infrarouge avec des lasers à cascades inter-bandes. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAY004 . tel-02274341

HAL Id: tel-02274341

<https://theses.hal.science/tel-02274341>

Submitted on 29 Aug 2019

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique Appliquée**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Lucile RICHARD

Thèse dirigée par **Irène VENTRILLARD**, et
codirigée par **Daniele ROMANINI**
préparée au sein du **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique**
dans l'**École Doctorale de Physique**

Développements de spectromètres ultrasensibles pour l'analyse de gaz par « Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy » dans le moyen infrarouge avec des Lasers à Cascades Interbandes

Thèse soutenue publiquement le **31/01/2019**,
devant le jury composé de :

Monsieur, Ludovic, BIENNIER

Chargé de Recherches, Université de Rennes 1, Rapporteur

Monsieur, Clément, LAUZIN

Professeur, Université Catholique de Louvain, Rapporteur

Monsieur, Valéry, CATOIRE

Professeur, Université d'Orléans, Membre

Monsieur, Lionel, DUVILLARET

Professeur, Université Grenoble Alpes, Membre

Monsieur, Antoine, DELON

Professeur, Université Grenoble Alpes, Président



Résumé

Ce travail de thèse a permis le développement et la caractérisation d'instruments basés sur la technique "OF-CEAS" dans le moyen infrarouge pour la détection de traces dans différents mélanges en phase gazeuse. Le Laser à Cascades Inter-bandes (ICL) est la dernière innovation des lasers à semi-conducteurs dans cette zone spectrale. La compatibilité des ICL avec l'OF-CEAS ouvre la voie vers de nouvelles applications pour la réalisation d'instruments compacts et robustes avec un temps de réponse rapide tout en présentant une très bonne limite de détection.

Une démonstration de la bonne sensibilité et stabilité des instruments OF-CEAS a été réalisée avec la mesure de continua d'absorption (de la vapeur d'eau et de l'azote). Mais également avec la détection d'une raie quadrupolaire de l'azote de très faible intensité ($3 \times 10^{-29} \text{ cm}^{-1}/(\text{moléc cm}^{-2})$).

L'objectif principale de ces travaux consistait au développement d'un instrument dédié à la détection de monoxyde d'azote pour l'analyse du gaz exhalé. L'analyseur ainsi réalisé présente une sensibilité de $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ en une acquisition de 180 ms. Sa limite de détection sur le NO est à l'état de l'art, avec à court terme (180 ms) un minimum de 50 ppt est atteint. Celui-ci parvient à un niveau sub-ppt (0.9 ppt) en 12 min d'intégration.

Abstract

This work of these has made it possible to develop and characterize the use of instruments on the "OF-CEAS" technique in the mid-infrared for traces' detection in different mixtures in the gas phase. Inter-band Cascade Laser (ICL) is the latest innovation in semiconductor lasers in this spectral region. Compatibility of ICL with OF-CEAS offers new applications for compact and robust instruments with fast response time and a low detection limit.

A demonstration of the good sensitivity and stability of the OF-CEAS instruments was performed with continua absorption measurements (water vapor and nitrogen). But also with the detection of a very low intensity quadrupole line of nitrogen ($3 \times 10^{-29} \text{ cm}^{-1}/(\text{molec cm}^{-2})$).

The main objective of this work was to develop an instrument dedicated to nitrogen oxide detection for the analysis of exhaled breath. The analyzer is presented at the sensitivity of $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ in an acquisition of 180 ms. Its limit of detection on NO is at the state of the art, with short term (180 ms) limit of 50 ppt. It reaches the sub-ppt level (0.9 ppt) with 12 min of integration.

Remerciements

Je pensais qu'une fois arrivée à ces lignes, le plus dur serait derrière moi, c'était sans penser à la difficulté de faire passer tout le respect, amitié, reconnaissance et remercier tout simplement les personnes qui m'ont accompagné (et ne pas en oublier) tout au long de ces trois ans.

Tout d'abord je souhaite remercier le Laboratoire Interdisciplinaire de Physiques de Grenoble pour m'avoir permis de réaliser cette thèse en son sein.

Un grand merci aux rapporteurs, Ludovic Biennier et Clément Lauzin, ainsi qu'aux membres du jury Valéry Catoire, Lionel Duvillaret et Antoine Delon pour l'intérêt qu'ils ont porté sur ces travaux.

Une thèse qui se passe sans accroc est en partie dû à son encadrement. Un immense merci à Irène Ventrillard et Daniele Romanini qui ont encadré cette thèse, ont su me guider et sans trop se contredire :) Daniele pour son talent d'expérimentateur, son système D et son expertise sur le système. Irène pour son pragmatisme et positif à toutes épreuves qui m'ont permis d'avancer le plus efficacement.

La deuxième partie revient aux membres de l'équipe LAME. Merci pour tous ces moments d'échanges autour d'un café ou au détour d'un couloir. Jean-Luc pour tout le temps passer à m'expliquer ce qu'est une bonne soudure, l'usinage de pièces, que la plupart des solutions que je trouve ne sont pas réalisables dans la vraie vie ! Alain pour avoir cru jusqu'au bout à l'intérêt de mes mesures sur l'azote, ton enthousiasme si motivant. Guillaume pour m'avoir coaché pendant la rédaction, et pour ta présence dans le bureau (mettre deux pipettes dans un même bureau ce n'est pas très efficaces). Léo pour ton expertise en chaises (je te retiens sur celle-ci !).

Merci également aux membres du laboratoire qui m'ont accompagné pendant ces 3 ans, en particulier Chantal pour toujours m'accueillir avec le sourire dans son bureau même si je m'y prends toujours à la dernière minute pour faire mes réservations.

Je tiens à exprimer mes respects à ma maman pour son travail de relecture et pour avoir pris le temps de relever toutes les fotes d'orthographe ! de manière générale un immense merci à mes parents, déjà pour ne pas s'être arrêté après "la fille" mais pour tout ce que vous faites pour moi et cette formidable famille. Durant ces trois

ans j'ai également pu me vider l'esprit avec l'aide de curieux individus rencontrés aux détours de terrains d'ultimate frisbee (Monkey ou autre). Merci pour tous ces

agréables moments partagés avec vous, et merci pour la/les fondues. J'ai également profité du vivier de docteur et doctorant du club pour y partager mon quotidien et me rendre compte que quel que soit la discipline on est tous confronté aux mêmes problèmes.

JBz pour avoir été mon binôme pour commencer et pour ton amitié maintenant si cher (à charge de revanche). Lolo pour beaucoup et surtout pour les des dernières nuits de rédactions.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 9 |
| 1 Principe de l' "Optical Feedback - Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy" (OF-CEAS) | 15 |
| 1.1 Description de la méthode CEAS | 16 |
| 1.2 Principe et mise en œuvre de la technique OF-CEAS | 19 |
| 1.2.1 Généralités | 19 |
| 1.2.2 Fonctions de transfert de la cavité en V | 21 |
| 1.2.3 Effet de la rétro-action optique sur la dynamique du laser | 22 |
| 1.2.4 Mesure du taux de rétro-action optique | 28 |
| 1.3 Mesure d'une concentration à partir des signaux des photodiodes | 33 |
| 1.3.1 Intensité transmise par la cavité en V | 33 |
| 1.3.2 Spectre d'absorption en unité absolue d'absorption à l'aide de la mesure du temps de vie des photons dans la cavité | 35 |
| 1.3.3 Analyse du spectre : mesure de concentrations | 37 |
| 1.4 Présentation d'un dispositif expérimental OF-CEAS | 42 |
| 1.4.1 Partie optique | 42 |
| 1.4.2 Gestion du gaz | 46 |
| 1.4.3 Gestion de l'électronique du système et acquisition des données | 48 |
| 1.5 Conclusion | 49 |
| 2 OF-CEAS dans le moyen infra-rouge (MIR) | 51 |
| 2.1 Quel est l'intérêt d'aller dans le MIR ? | 51 |
| 2.2 Lasers à semi-conducteurs dans le MIR | 52 |
| 2.3 Structure d'un Laser à Cascades Inter-bandes (ICL) | 54 |
| 2.4 Premières démonstrations de l'OF-CEAS avec un ICL (4 μm) | 57 |
| 2.4.1 Dispositif expérimental | 57 |
| 2.4.2 Compatibilité de l'ICL avec l'OF-CEAS | 58 |
| 2.4.3 Sensibilité sur un spectre | 59 |
| 2.4.4 Spectre de CO_2 pur | 60 |
| 2.4.5 Application : détection de SO_2 | 63 |
| 2.5 Conclusion | 66 |
| 3 Mesures de traces de monoxyde d'azote (5.26 μm) | 67 |
| 3.1 Pourquoi mesurer la concentration de NO dans l'air exhalé ? | 67 |
| 3.2 Dispositif expérimental | 69 |
| 3.3 Etude de la saturation optique | 73 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.3.1 | Mise en évidence | 73 |
| 3.3.2 | Déformation du profil de raie | 75 |
| 3.3.3 | Etalonnage de l'effet de la saturation | 78 |
| 3.3.4 | Confrontation avec la théorie | 81 |
| 3.4 | Interférence avec le CO ₂ | 87 |
| 3.5 | Performances de l'analyseur OF-CEAS | 89 |
| 3.5.1 | Sensibilité sur un spectre | 90 |
| 3.5.2 | Limite de détection du NO | 91 |
| 3.6 | Conclusion | 92 |
| 4 | Mesures de continua d'absorption (vapeur d'eau et azote) à 4 μm | 95 |
| 4.1 | Mesure du self-continuum d'absorption de la vapeur d'eau | 95 |
| 4.1.1 | Qu'est-ce que le continuum d'absorption de la vapeur d'eau? | 96 |
| 4.1.2 | Dispositif expérimental | 97 |
| 4.1.3 | Détermination expérimentale de la température du gaz dans la cellule | 101 |
| 4.1.4 | Section efficace du self-continuum à 2491 cm ⁻¹ | 104 |
| 4.2 | Mesure de l'absorption induite par collisions de l'azote | 112 |
| 4.2.1 | Particularité de la fenêtre à 4 μm | 112 |
| 4.2.2 | Principe de mesure de la CIA du N ₂ | 113 |
| 4.2.3 | Dispositif expérimental | 113 |
| 4.2.4 | Déterminations de la CIA N ₂ -N ₂ et N ₂ -O ₂ | 114 |
| 4.3 | Mesure de la position d'une raie quadrupolaire de l'azote | 116 |
| 4.4 | Perspective : la mesure du foreign-continuum de la vapeur d'eau | 118 |
| 4.5 | Conclusion | 118 |
| | Conclusion | 121 |
| | Liste de publications et de conférences | 125 |
| | Bibliographie | 127 |

Introduction

La détection de molécules présentes en faibles concentrations dans un mélange d'espèces moléculaires en phase gazeuse (détection de traces) possède de nombreuses applications dans différents domaines, tels que l'étude de processus atmosphériques [1, 2], le suivi de procédés industriels [3], ou l'analyse du souffle [4]. Parmi les différentes méthodes existantes, la spectroscopie d'absorption à l'aide de sources lasers est en plein essor. Un avantage majeur de la spectroscopie d'absorption laser est la réalisation de mesures sélectives. En effet, la fréquence d'émission d'un laser est parfaitement définie, ce qui permet de cibler avec précision une transition moléculaire bien identifiée. La longueur d'onde du laser doit être choisie de telle sorte qu'elle corresponde à une transition isolée pour éviter la superposition avec d'autres transitions des différentes espèces contenues dans le mélange gazeux. De plus, il est préférable que la transition ciblée soit intense afin d'aller vers des seuils de détection les plus faibles possibles.

Les bases de données moléculaires (telles que HITRAN [5]) indiquent que les intensités des transitions de la plupart des molécules qui se situent dans le moyen infrarouge (MIR) sont typiquement 10 fois plus fortes que dans le proche infra-rouge (NIR). Malgré cette évidence, le développement d'analyseurs dans cette gamme de longueurs d'ondes est récent, car il dépend des avancées des technologies lasers. La spectroscopie laser a initialement été développée dans le NIR, bénéficiant en particulier de l'essor des diodes lasers pour les télécommunications.

Depuis les années 2000, des lasers à semi-conducteurs émettant dans le MIR sont apparus sur le marché. Tout d'abord, des Lasers à Cascades Quantiques (QCL [6, 7]). Ils proposent une longueur d'onde d'émission comprise entre 4 et 12 μm , et bien qu'en perpétuelle amélioration, ce type de laser présente généralement des courants et tensions d'alimentation élevés, impliquant une forte dissipation thermique qui génère certains désavantages. Dix ans plus tard, les Lasers à Cascades Inter-bandes (ICL [8, 9]) sont apparus sur le marché à des longueurs d'onde situées entre 3 et 6 μm , dont les caractéristiques électriques sont plus proches des diodes lasers dans le NIR. Cet aspect les rend particulièrement attrayants puisque leur emploi pourra bénéficier de tout le savoir faire acquis lors de précédents développements d'analyseurs pour la détection de traces dans le NIR.

Par conséquent, la disponibilité de ces nouveaux lasers ouvre la voie vers le développement instrumental en spectroscopie laser dans le MIR. Malgré cela, la transposition dans le MIR n'est pas si triviale car outre la disponibilité des sources lasers, les composants optiques et opto-électroniques restent moins performants que dans le NIR. Un exemple est la détectivité des photodiodes qui est dégradée d'un facteur 10.

Outre le choix de transitions intenses, pour augmenter la sensibilité d'un analyseur de traces par spectroscopie laser il faut également accroître la longueur d'interaction entre le faisceau laser et le gaz à analyser pour maximiser l'absorption.

Une manière de procéder consiste à faire circuler le gaz entre des miroirs, sur lesquels un faisceau laser réalise de multiples réflexions. C'est le principe de la cellule multi-passages, dont la plus commune est la cellule de Herriott [10, 11]. Il en existe plusieurs types [12], comme la cellule de White [13] ou la cellule toroïdale [14, 15]. La concentration est déduite grâce au taux d'intensité lumineuse transmise par la cellule. L'avantage de cette méthode réside dans sa simplicité de mise en œuvre tout en permettant la réalisation d'instruments compacts avec des chemins d'absorption de plusieurs dizaines à quelques centaines de mètres [12].

Cependant, il est possible d'augmenter encore cette longueur effective d'absorption en exploitant les cavités résonantes, formées d'au moins deux miroirs de haute réflectivité. Ces cavités peuvent être vues comme des filtres où seulement certaines fréquences seront à même d'interférer de manière constructive et seront transmises par la cavité. On parle alors de fréquences de résonance. A ce moment là, la longueur effective générée par les nombreux allers-retours du faisceau laser dans la cavité peut atteindre plusieurs dizaines de kilomètres. Plus la réflectivité des miroirs est importante, plus grande sera la longueur d'interaction. On parle alors de "Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy" (CEAS) où les cavités utilisées sont dites de haute finesse car elles sont constituées de miroirs de très hautes réflectivités ($R > 99.9\%$). Pour donner un aperçu des techniques existantes [16, 17] nous présentons ici un échantillon des méthodes disponibles.

Commençons par la méthode de Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) [18, 19, 20]. Les photons sont piégés dans la cavité lorsque la lumière est résonante. A ce moment, la coupure de l'émission laser permet de mesurer le temps de décroissance exponentielle de la lumière intra-cavité. Cette constante de temps, appelée durée de vie des photons intra-cavité, traduit les pertes dans la cavité. Elle est donc plus courte en présence d'absorbant(s). Un avantage phare de cette méthode est que cette mesure de temps de vie permet de remonter aux absorptions en unité absolue (cm^{-1}). De plus, en réalisant la mesure laser éteint, seule la lumière provenant de la cavité reste présente. Ceci limite grandement l'effet d'étalon optique parasite qui est généralement une limite ultime pour les différentes techniques basées sur des cavités optiques. Cependant, il est compliqué d'avoir des signaux de transmission intenses avec des cavités dont les miroirs sont hautement réfléchissants puisque la largeur spectrale des modes de cavité devient très faible par rapport à la largeur naturelle d'émission des lasers à semi-conducteur. Après des efforts de développement [21, 22], cet aspect peut être amélioré afin d'atteindre de très bonnes sensibilités. Typiquement la sensibilité sur un spectre CRDS est de 10^{-12} cm^{-1} et peut atteindre jusqu'à $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ après 4 s de moyennage [23].

La technique Noise-Immune Cavity-Enhanced Optical-Heterodyne Molecule Spectroscopy (NICE-OHMS) [24, 25] combine la modulation de fréquence du laser et l'emploi d'une cavité résonante de haute finesse. La fréquence du laser est asservie sur un mode de résonance de la cavité et est ensuite modulée afin d'induire des bandes latérales à des fréquences correspondantes aux deux modes de résonances adjacents.

De cette manière, les trois composantes de la modulation sont transmises par trois résonances successives de la cavité. Le signal NICE- HOMS doit ensuite être détecté et démodulé afin de pouvoir être analysé. Le principal avantage de cette technique est que la mesure est faite sur fond noir, puisque l'intensité transmise contient une composante de fréquence uniquement en présence d'absorption. Ceci rend les mesures très sensibles, typiquement entre 10^{-10} cm^{-1} et 10^{-13} cm^{-1} et même jusqu'à 10^{-14} cm^{-1} [24, 26]. Néanmoins cette technique reste compliquée à mettre en œuvre.

La CRDS et le NICE-OHMS sont deux techniques de spectroscopie laser particulièrement sensibles. Mais les niveaux records de sensibilité sont atteints avec des instruments de laboratoire qui ne sont généralement pas compatibles avec des applications d'instrumentations in-situ.

La technique sur laquelle repose l'ensemble de ce travail de thèse est l'Optical Feedback - Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OF-CEAS) [27]. Cette méthode élaborée dans l'équipe LAser, Molécules et Environnement (LAME) au Laboratoire Interdisciplinaire de Physiques (LIPhy) offre des sensibilités élevées (entre 10^{-9} et 10^{-10} cm^{-1}) tout en permettant la construction d'instruments compacts adaptés aux besoins scientifiques sur le terrain [28] et même aéroportés [29]. L'OF-CEAS exploite la rétro-action optique d'une cavité résonante de haute finesse composée de 3 miroirs (en forme de V) pour modifier la dynamique du laser dans le but d'injecter efficacement le faisceau laser dans la cavité. Ceci permet d'obtenir des signaux en transmission de la cavité intenses et peu bruités. Outre leurs sensibilités élevées, les instruments OF-CEAS ont un temps de réponse rapide ($< 1 \text{ s}$) et les cellules ne nécessitent qu'un petit volume de gaz ($\sim 20 \text{ cm}^3$). De plus, l'OF-CEAS utilise une mesure CRDS (temps de vie des photons dans la cavité) pour déterminer le coefficient d'absorption en unité absolue. Les instruments n'ont donc pas besoin d'être calibrés régulièrement.

Cette thèse menée au sein de l'équipe LAME du LIPhy s'articule autour du développement des analyseurs OF-CEAS dans le moyen infra-rouge (MIR) avec des lasers ICL. Elle est motivée en particulier par le développement d'un analyseur dédié à la mesure du monoxyde d'azote (NO), molécule d'intérêt tant bien pour le domaine atmosphérique que dans l'analyse du souffle.

Dans l'atmosphère, les oxydes d'azotes (NO_x) participent à la formation et à la destruction de l'ozone (cycle des NO_x). Ces NO_x sont créés principalement par les combustibles fossiles, et sont donc les principaux polluants d'une majorité des zones urbaines [30, 31, 32]. L'ozone, en concentration élevée dans les basses couches de l'atmosphère, est nocif pour la santé (au-delà de 10 ppm) et la végétation. Ainsi, le NO joue un rôle majeur dans le contrôle de la qualité de l'air et sur la compréhension de différents processus de chimie atmosphérique. C'est pour cela qu'il est primordial de mesurer et suivre l'évolution de sa concentration. Dans les zones urbaines les concentrations sont aux alentours de 20 ppb¹, tandis que dans les régions reculées (comme l'Antarctique) les concentrations de NO peuvent chuter jusqu'à quelques ppt [33, 34, 35, 36]. Pour ce type d'applications il n'y a pas de réelles contraintes sur

1. <https://www.atmo-auvergnerhonealpes.fr/donnees/acces-par-polluant>

le temps de réponse puisqu'il est possible de moyenner les mesures dans le cas de fluctuations lentes. Au contraire, certaines mesures atmosphériques sont réalisées à partir d'instruments aéroportés ; dans ce cas il est avantageux d'utiliser des instruments avec un temps de réponse court pour avoir une bonne résolution spatiale des mesures.

Dans le domaine de l'analyse du souffle, le monoxyde d'azote (NO) est une des molécules les plus étudiées [37]. Le NO est reconnu comme marqueur d'inflammation des voies aériennes. Il est typiquement utilisé pour le diagnostic de l'asthme [37, 38]. Plus particulièrement, l'application médicale visée par l'équipe s'inscrit dans le contexte de l'évaluation de la qualité de greffons pulmonaires dans le cadre d'une collaboration avec des médecins du CHU de l'Université Grenoble Alpes (CHUGA) [39]. Les niveaux de sensibilités recherchés pour cet usage est le sub-ppb puisque le niveau de concentration du NO dans l'air expiré est typiquement compris entre 1 et 10 ppb pour un patient sain.

Il est nécessaire de développer un analyseur dans le MIR dans le but de détecter le NO avec une sensibilité suffisante pour les applications mentionnées. En effet, les analyseurs OF-CEAS dans le NIR disposent d'un seuil de détection de l'ordre de $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, or ce seuil de détection représente une concentration de l'ordre de 15 ppb de NO avec des transitions dans le NIR (vers $2.7 \mu\text{m}$). Il est donc impossible de réaliser un instrument avec une sensibilité sub-ppb dans cette gamme de longueur d'onde.

Ce manuscrit s'organise de la manière suivante. Dans le premier chapitre, nous allons illustrer la technique OF-CEAS d'un point de vue théorique et expérimental. Nous y présentons les caractéristiques des cavités résonantes, en particulier celle utilisée pour l'OF-CEAS formée de 3 miroirs, avec une architecture en V. Cette géométrie permet l'exploitation de la rétro-action optique agissant sur la dynamique laser. Adapter le niveau de rétro-action optique en fonction du type de laser est primordial. Nous présentons dans ce cadre une méthode de mesure du taux de rétro-action optique qui est appliquée à un instrument réalisé avec un laser ICL. Nous nous concentrerons enfin à l'aspect pratique de l'OF-CEAS, les différentes étapes pour le traitement des signaux transmis par la cavité seront exposées. Le dispositif expérimental sur lequel s'appuient les différents montages développés durant les trois ans de cette thèse sera détaillé. Nous donnerons les éléments permettant le développement d'un instrument OF-CEAS d'un point de vue de l'optique, de la circulation du gaz, de l'électronique de contrôle et du traitement des données.

Le deuxième chapitre décrit le premier montage combinant l'OF-CEAS avec un laser ICL réalisé dans l'équipe. Nous commencerons par introduire le principe de fonctionnement des différents types de laser à semi-conducteur disponibles dans le MIR (ICL et QCL). En particulier, nous comparerons leurs caractéristiques électriques pour montrer les avantages des ICL. Pour finir, nous détaillerons le dispositif expérimental réalisé avec un laser ICL à $4 \mu\text{m}$ qui a démontré la parfaite compatibilité des ICL avec l'OF-CEAS. Nous montrerons que ce premier prototype a permis d'obtenir des sensibilités sur différents gaz (air, CO_2 , SO_2) prometteuses et compétitives par rapport à d'autres méthodes optiques existantes.

Ces résultats ont permis de valider la réalisation de l'instrument dédié à la mesure de NO avec un ICL à $5.26 \mu\text{m}$ plutôt qu'un QCL. Ce travail est décrit au chapitre 3. Après avoir détaillé le dispositif expérimental, nous parlerons d'un effet pouvant apparaître avec l'exploitation de transitions plus intenses dans le MIR : la saturation optique. Cet effet est d'autant plus significatif avec la technique d'OF-CEAS puisqu'elle emploie des cavités résonantes, à l'intérieur desquelles l'intensité intra-cavité est renforcée par l'effet d'interférences. La conséquence de la saturation optique est une sous-estimation systématique de la concentration de l'échantillon gazeux. Nous avons donc étudié cet effet dont nous proposons une méthode pour corriger nos mesures. Après une étude empirique de l'effet de la saturation, nous comparons nos mesures à un modèle théorique. Enfin, une caractérisation de la sensibilité de l'instrument est donnée et nous verrons que celui-ci offre des résultats à l'état de l'art.

Dans le dernier chapitre, nous présentons deux applications concrètes de l'OF-CEAS dans le MIR avec un ICL dans un autre domaine que la détection de traces. La sensibilité et la stabilité des instruments OF-CEAS sont mises à profit pour des mesures plus fondamentales en recherche atmosphérique à $4 \mu\text{m}$. Cette partie expose une démarche expérimentale pour la mesure du continuum de la vapeur d'eau pure. Il s'agit d'une faible absorption large bande et peu structurée dans les fenêtres de transparence atmosphériques. Nous détaillerons les mesures effectuées et montrerons que les instruments OF-CEAS contribuent à une meilleure estimation de cette absorption, à des longueurs d'onde ponctuelles, par rapport aux données expérimentales réalisées par spectrométrie à transformée de Fourier [40]. Cette détermination permet de valider et d'améliorer le modèle utilisé dans les codes de transfert radiatif. Par ailleurs, l'azote constitue à 80 % notre atmosphère et cette molécule est plutôt connue pour ne pas être absorbante. Mais les collisions avec cette molécule sont susceptibles d'induire une absorption (vers 2491.5 cm^{-1}). Nous avons mis en œuvre une mesure de cette absorption. Pour illustrer la sensibilité nous avons également réalisé une détermination de la position d'une raie quadripolaire de l'azote (à 2491.8 cm^{-1}) dont le coefficient d'absorption est du même ordre de grandeur que le rapport signal sur bruit de l'instrument.

Chapitre 1

Principe de l' "Optical Feedback - Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy" (OF-CEAS)

La spectroscopie d'absorption se base sur la formule de Beer-Lambert, reliant l'atténuation de l'intensité lumineuse au coefficient d'absorption ($\alpha(\lambda)$) et l'épaisseur (l) du milieu traversé :

$$I(\lambda) = I_{in}(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)l} \quad (1.1)$$

où I_{in} est l'intensité lumineuse incidente, et I l'intensité transmise. λ est la longueur d'onde de la source. L'absorption représente la capacité d'une molécule à absorber la lumière par unité de longueur (cm^{-1}) et est fonction de la densité volumique de molécules (N en molécules/ cm^3), de l'intensité S_{transi} de la transition et du profil normalisé de la raie φ .

$$\alpha(\lambda) = N S_{transi} \varphi(\lambda) \quad (1.2)$$

Dans notre cas, le milieu est un gaz circulant dans une cellule dont la concentration de la molécule que l'on souhaite détecter est très faible, de l'ordre du ppb¹. Il s'agit de détection de traces.

En regardant plus attentivement l'équation (1.2), nous avons intérêt à cibler des transitions fortes pour avoir une absorption plus importante. Pour la détection de traces nous cibons une molécule en particulier dont nous connaissons le profil, la position et l'intensité des raies d'absorption. Ces caractéristiques sont recensées dans des bases de données comme HITRAN [5], cela nous permet de trouver la longueur d'onde appropriée où au moins une raie de la molécule en question est isolée et présente l'intensité suffisante à sa détection.

Enfin, l'équation (1.1) montre que l'atténuation due à l'absorption du milieu augmente avec la longueur d'interaction avec le gaz. Prenons comme exemple 1 ppb de NO, l'absorption de ses raies à $5.26 \mu\text{m}$ est d'environ $1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Ce qui signifie que l'on obtient 1 % d'extinction pour une épaisseur de gaz de 5.5 km. Pour faire des instruments compacts, il est donc nécessaire de faire appel à des cellules multi-passages ou dans notre cas des cavités résonantes avec la méthode CEAS [17] (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, qui pourrait se traduire par "Spectroscopie par Amplification Résonante d'Absorption").

1. ppb : représente la fraction molaire c'est-à-dire une molécule d'intérêt parmi un milliard d'autres. Dans tout le manuscrit, cette grandeur sera appelée concentration, terme utilisé communément par abus de langage.

Ce chapitre commence par présenter les caractéristiques d'une cavité résonante. Nous présentons ensuite la configuration particulière de cavité résonante composée de trois miroirs sur laquelle repose la technique d'OF-CEAS utilisée dans tout le travail présenté dans ce manuscrit. Nous aborderons l'intérêt d'utiliser une telle géométrie afin de tirer profit de la rétro-action optique. Puis nous détaillerons une méthode expérimentale pour mesurer le taux de rétro-action optique. Ensuite nous détaillerons les étapes permettant de mesurer des concentrations à partir de l'intensité transmise par la cavité. Enfin, nous ferons une présentation générale du montage de l'optique, du circuit de gaz et de l'électronique nécessaires au développement d'un analyseur OF-CEAS complet.

1.1 Description de la méthode CEAS

Nous avons vu que pour pouvoir mesurer une diminution lumineuse dans le cas de la détection de traces, il est nécessaire d'augmenter la longueur d'interaction entre le gaz et la lumière. Une méthode intuitive consiste à placer deux ou plusieurs miroirs entre lesquels une source collimatée réalise plusieurs allers-retours, c'est le principe de la cellule multi-passages. Cette méthode permet d'atteindre quelques centaines de mètres. Si l'on souhaite augmenter cette longueur d'interaction à plusieurs kilomètres tout en gardant un instrument compact et un signal intense en sortie, il est nécessaire de se tourner vers les cavités résonantes CEAS. Nous n'allons pas redémontrer toute la physique des cavités résonantes déjà détaillée dans la littérature [41, 42, 43, 44], mais nous exposerons les différentes caractéristiques de celle-ci.

Une cavité résonante est constituée de deux ou plusieurs miroirs. Dans certaines conditions, il est possible que certaines fréquences de la lumière injectée interfèrent de manière constructive avec elles-mêmes à chaque aller-retour : ce sont les modes de résonance. La CEAS consiste en l'acquisition du signal de transmission d'une cavité optique (figure 1.1) dans le but d'obtenir un spectre discret, puisque chaque point de mesure correspond à un mode de résonance (rond bleu sur la figure 1.1). Sur la figure 1.1 nous avons également représenté l'influence d'une molécule absorbante sur la fonction de transfert de la cavité. Cette dernière est définie comme le rapport entre l'intensité incidente et celle transmise par la cavité. Une diminution de l'intensité des modes de résonance à la fréquence d'absorption de la molécule présente y est illustrée.

Il existe plusieurs familles de modes transverses résonants. Ici nous nous intéressons seulement au mode fondamental $TEM_{0,0}$ dont la distribution d'intensité est Gaussienne, c'est celui qui peut être le mieux injecté avec un laser dont le faisceau a un profil quasi Gaussien. Les caractéristiques du mode $TEM_{0,0}$ sont fixées par la géométrie de la cavité : rayon de courbure des miroirs et longueur de la cavité. Afin d'exciter uniquement ce mode de cavité, il est nécessaire que les caractéristiques du faisceau incident (le rayon de col, ou waist, et sa position) correspondent à celles du faisceau Gaussien du mode $TEM_{0,0}$, c'est ce que l'on appelle le mode matching.

Pour un mode transverse donné, il existe plusieurs fréquences de résonance : les

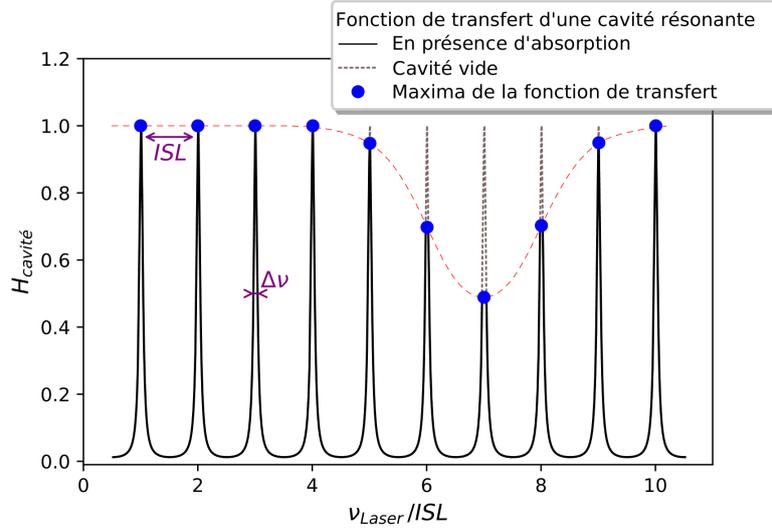


FIGURE 1.1 – Fonction de transfert $H_{cavité}$ d'une cavité optique résonante en fonction de la fréquence du laser en unité d'ISL. L'intensité transmise par la cavité est diminuée à la fréquence d'absorption d'une molécule (courbe rouge). Pour remonter au spectre d'absorption d'une molécule, seule l'intensité maximale des modes est enregistrée (ronds bleu). L'écart en fréquence entre les modes est constant, fixé par l'Intervalle Spectral Libre (ISL), lui-même fixé par la longueur de la cavité. Ces modes de résonance ont une largeur à mi-hauteur (FWHM = $\Delta\nu$) inversement proportionnelle à la finesse.

modes longitudinaux. Une cavité ne résonne que s'il y a un nœud à ses extrémités, en d'autres termes il faut que la longueur de la cavité soit un multiple entier de la demi-longueur d'onde d'excitation. Chacun de ces modes est séparé uniformément par un Intervalle Spectral Libre (ISL) :

$$ISL = \frac{c}{2nL_c} \quad (1.3)$$

où c est la vitesse de la lumière, L_c la longueur totale de la cavité et n l'indice de réfraction du milieu, soit l'indice du gaz dans la cavité. Comme nous étudions de faibles concentrations d'un gaz particulier mélangé dans de l'air, nous approximations $n \sim 1$.

Pour un couplage parfait et avec un laser idéal, à l'approche d'une résonance, l'intensité transmise par la cavité voit son amplitude croître pour atteindre le maximum de la fonction de transfert. Nous définissons la finesse de la cavité comme le rapport de l'intervalle spectral libre sur la largeur à mi-hauteur des modes de cavité (FWHM, $\Delta\nu$) :

$$F = \frac{ISL}{\Delta\nu} \quad (1.4)$$

On parle de cavité haute finesse lorsque la largeur d'un mode de cavité est très inférieure à l'ISL ($F > 1000$).

Pour une cavité linéaire cette finesse est égale à $\pi\sqrt{R}/(1-R)$ [45]. La finesse est donc d'autant plus grande que la réflectivité des miroirs (R) de cavité se rapproche de 100 %. Nous pouvons également souligner que pour $R \sim 1$, la finesse représente à un facteur π près le nombre d'allers-retours dans la cavité.

Deux résultats importants sont relatifs à la notion de finesse. Premièrement, l'intensité intra-cavité (I_c) sera d'autant plus importante que la finesse sera grande [45] :

$$I_c \approx \frac{F}{\pi} I_{in} \quad (1.5)$$

Deuxièmement, la longueur d'interaction avec le gaz (la longueur effective d'absorption) est améliorée avec la finesse, et donc avec la réflectivité des miroirs. Par exemple, pour une cavité linéaire on trouve cette longueur $\simeq 2L_c F / \pi$ [45]. En effet, si l'on accroit R , la durée de vie d'un photon piégé entre les miroirs sera plus longue. La lumière fait donc plus d'allers-retours dans une cavité haute finesse et parcourt ainsi une longueur effective d'absorption plus grande.

C'est pour cette dernière raison que dans l'objectif de la détection de traces nous travaillons avec des cavité haute finesse et par conséquent avec des modes de cavité plus étroits. Seulement, nous avons vu que pour injecter la totalité de l'intensité uniquement sur le mode fondamental, les dimensions du faisceau incident doivent correspondre parfaitement aux dimensions de ce mode dans la cavité. D'autre part, pour atteindre la valeur maximale de la fonction de transfert, il faut que le temps de cohérence du laser (τ_c) soit supérieur au temps de réponse de la cavité (τ). En fréquence, cela signifie que la largeur spectrale du laser ($\Delta\nu_l = 1/(2\pi\tau_c)$) doit être inférieure à la largeur spectrale du mode de cavité ($\Delta\nu = 1/(2\pi\tau)$). Pour une cavité haute finesse ($F \sim 1000$), de longueur $L_c = 0.8$ m, la largeur d'un mode est de 187.5 kHz, alors que la largeur spectrale typique d'un laser dans le proche infra-rouge (NIR) ou moyen infra-rouge (MIR) peut être de quelques MHz. Ici réside la difficulté de l'utilisation de cavités haute finesse puisqu'il faut réussir à coupler un laser spectralement large dans un mode de cavité bien plus étroit, afin de ne pas avoir un signal bruité et peu intense.

Un autre désavantage à l'utilisation de cavité haute finesse demeure dans l'acquisition des signaux. En effet, si les modes sont très étroits il devient plus compliqué d'échantillonner correctement.

Afin de passer outre ces difficultés une méthode développée au laboratoire permet d'utiliser la rétro-action optique venant de la cavité. L'originalité de la méthode repose sur la géométrie de la cavité utilisant 3 miroirs formant un V. Le principe de cette technique est détaillé dans la partie suivante.

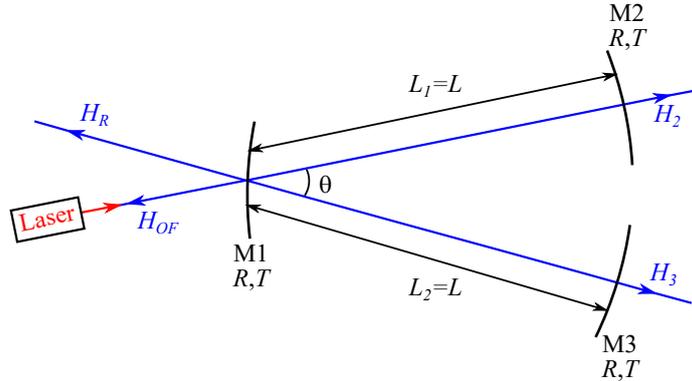


FIGURE 1.2 – Schéma d'une cavité en V formée par les trois miroirs M1, M2 et M3. Les deux bras constituant la cavité sont de même longueur L . L'angle θ entre des deux bras est de l'ordre de 2° . La flèche rouge représente l'axe d'injection du laser, et les flèches bleues les différents faisceaux transmis par la cavité.

1.2 Principe et mise en œuvre de la technique OF-CEAS

Les lasers semi-conducteurs sont sensibles à la lumière rétro-réfléchi, celle-ci peut avoir un effet bénéfique comme négatif [46, 47, 48]. Dans notre cas, l'utilisation d'une cavité en V va nous permettre d'exploiter une rétro-action optique venant du champ intra-cavité afin d'améliorer le couplage du laser dans une cavité haute finesse. C'est la méthode dite d'Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OF-CEAS) [27]. Grâce à cette rétro-action optique le signal transmis augmente et devient moins bruité, ainsi le rapport signal sur bruit est grandement amélioré comme expliqué plus en détails dans la suite.

La cavité en V est représentée sur la figure 1.2. Nous considérons les trois miroirs (M1, M2 et M3) de la cavité comme identiques, c'est-à-dire ayant les mêmes coefficients de réflexion (R), de transmission (T) et les mêmes pertes (L). Par construction les miroirs M2 et M3 sont à la même distance de M1, ce qui veut dire que les deux bras de la cavité L_1 et L_2 ont la même longueur (L). L'angle θ entre les deux bras est choisi comme faible pour que M1 soit éclairé en incidence quasi normale.

1.2.1 Généralités

Modes de cavité

A l'instar d'une cavité linéaire, pour une même fréquence, il existe plusieurs familles de modes transverses résonants. En OF-CEAS, nous utilisons seulement le mode fondamental $TEM_{0,0}$. De plus nous verrons dans la section 1.2.3 que grâce à la rétro-action optique, due à sa géométrie, la cavité en V ne nécessite pas un mode matching parfait.

Comme nous l'avons vu précédemment, les modes longitudinaux sont séparés par

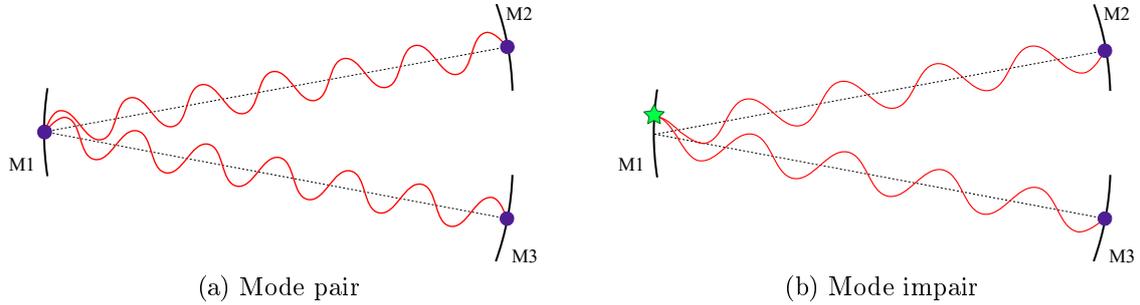


FIGURE 1.3 – Illustration de deux cas de figure d’une onde résonante dans la cavité. Un rond violet signifie qu’en ce point il y a un nœud, et l’étoile verte représente un ventre.

l’Intervalle Spectral Libre ISL , où dans notre cas la longueur de la cavité est la somme des longueurs des deux bras $L_c = 2 \times L$.

Modes pairs-impairs

Pour les modes résonants, le champ présente des nœuds aux extrémités de la cavité. Donc pour la cavité en V, il est nécessaire d’avoir des nœuds en M2 et M3. Ce qui fait que sur le miroir M1, suivant la fréquence de résonance, il est possible d’avoir un nœud ou un ventre. Sur la figure 1.3 nous illustrons ces deux cas de figure. Dans le cas du mode pair (figure 1.3a), la demi-longueur d’onde d’excitation ($\lambda/2$) est égale à un nombre entier de la longueur de la cavité. Tandis que pour le mode impair (figure 1.3b), $\lambda/2$ équivaut à un entier impair de la longueur de la cavité. Nous appelons un mode ayant un ventre (étoile) en M1, un mode impair, et un mode avec un nœud (rond) en M1 : un mode pair. En conséquence, chaque mode n’a pas la même phase au niveau du miroir M1 et donc pas les mêmes pertes par réflexion induites par ce miroir [27].

Une explication plus complète consiste à considérer les deux ondes stationnaires venant des miroirs M2 et M3. Dans ce cas, la phase au niveau de M1 n’est pas définie mais présente une figure d’interférence [49, 27].

Finesse de la cavité

La définition de la finesse (équation (1.4)) est valable pour toute cavité résonante, et dans le cas de la cavité en V elle s’écrit :

$$F = \frac{\pi R}{1 - R^2} \quad (1.6)$$

Il est possible d’approximer $1 - R^2$ par $(1 - R)(1 + R) \sim 2(1 - R)$. Dans ce cas la finesse d’une cavité en V est environ égale à la finesse d’une cavité linéaire divisée par 2.

1.2.2 Fonctions de transfert de la cavité en V

Le signal OF-CEAS correspond à l'acquisition de l'intensité transmise par cavité, il est donc nécessaire de caractériser cette fonction de transfert. Si nous nous référons à la figure 1.2, nous avons 3 faisceaux transmis et une rétro-action optique, soit 4 fonctions de transferts différentes (H_R , H_2 , H_3 et H_{OF}).

Fonctions de transfert H_2 , H_3 et H_{OF}

Pour commencer, nous nous intéressons à la fonction de transfert H_2 . Nous procédons à la même analyse qu'avec une cavité linéaire [42]. Nous supposons un champ incident E_{in} , de vecteur d'onde $k = 2\pi / \lambda$, introduit dans la cavité par le miroir M1 (figure 1.2). L'amplitude du champ en sortie de la cavité par le miroir M2, $E_{out,2}$, s'exprime comme la somme des champs ayant fait p passages dans la cavité. A ce formalisme, nous ajoutons des pertes par absorption (α), qui vont se traduire par un coefficient $e^{-\alpha L_c/2}$ à chaque passage dans le gaz (loi de Beer-Lamber équation (1.1), le facteur 1/2 vient du fait que l'on soit ici en champ et non en intensité). Nous obtenons alors :

$$E_{out,2}(\lambda) = E_{in} t^2 e^{-\alpha L/2} e^{-ikL} \sum_{p=0}^{\infty} (r^2 e^{-\alpha L} e^{-ik2L})^{2p} \quad (1.7)$$

$$= \frac{E_{in} t^2 e^{-\alpha L/2} e^{-ikL}}{1 - r^4 e^{-\alpha 2L} e^{-i2k2L}} \quad (1.8)$$

où r et t sont respectivement les coefficients de réflexion et transmission des miroirs (en amplitude du champ). Pour calculer l'intensité, il suffit de calculer le module au carré du champ ($I_{out,2} = |E_{out,2}|^2$, $I_{in} = |E_{in}|^2$, $T = |t|^2$, $R = |r|^2$). La fonction de transfert H_2 est le rapport $I_{out,2} / I_{in}$:

$$H_2(\lambda) = \frac{T^2 e^{-\alpha L}}{(1 - R^2 e^{-\alpha 2L})^2 + 4 R^2 e^{-\alpha 2L} \sin^2(k2L)} \quad (1.9)$$

Ce qui nous donne à la résonance :

$$H_{2,rés}(\lambda) = \frac{T^2 e^{-\alpha L}}{(1 - R^2 e^{-\alpha 2L})^2} \quad (1.10)$$

Nous pouvons faire de même pour H_3 , et H_{OF} , ce qui donne des résultats proportionnels à H_2 :

$$H_2 = H_3 / R^2 \quad (1.11)$$

$$= H_{OF} / R \quad (1.12)$$

Notons que pour une cavité sans pertes ($T = 1 - R$), avec des miroirs de très grande réflectivité, la transmission d'une cavité en V à résonance est de seulement 25 % contrairement à une cavité linéaire (100 %). Cela est dû à la géométrie de la cavité qui fait que la lumière dispose maintenant de 4 "sorties" possibles (H_2 , H_3 , H_{OF} et H_R).

Fonctions de transfert H_R

Les fonctions de transmission H_2 , H_3 et H_{OF} sont proportionnelles entre elles, mais cela n'est pas le cas pour ce qui est de la fonction de transfert dans la direction de la réflexion sur le miroir d'entrée (H_R). Le calcul de cette fonction suit la même méthode que précédemment en ajoutant le terme de la réflexion directe, et nous donne :

$$H_R(\lambda) = \frac{R \left[(1 - R(T + R) e^{-\alpha 2L})^2 + 4R(T + R) e^{-\alpha 2L} \sin^2(k2L) \right]}{(1 - R^2 e^{-\alpha 2L})^2 + 4R^2 e^{-\alpha 2L} \sin^2(k2L)} \quad (1.13)$$

Nous parlerons plus de cette fonction dans la section 1.2.4.

Fonction de transfert et longueur effective d'absorption

A résonance, ces fonctions de transfert peuvent se réécrire en utilisant la longueur effective d'absorption L_{eff} , en effectuant un développement limité des exponentielles et en supposant $\alpha L_c \ll 1 - R$. Par exemple, en partant de l'équation (1.10), nous obtenons alors :

$$H_{rés} \simeq \frac{T^2}{(1 - R^2)^2} (1 - \alpha L_{eff}) \quad \text{avec } L_{eff} = \frac{2L_c}{1 - R^2} \quad (1.14)$$

Si maintenant nous faisons de même avec la fonction de transfert donnée par la formule de Beer-Lambert (équation (1.1)) :

$$\frac{I}{I_{in}} = 1 - \alpha l \quad (1.15)$$

Nous constatons que ces deux expressions sont analogues. La présence de la cavité résonante permet à partir d'une longueur de cavité L_c d'augmenter la longueur d'interaction de la lumière avec le gaz. Dans le cas où il n'y a pas d'absorption, contrairement à une mesure directe, nous ne mesurons pas l'intensité incidente mais celle-ci atténuée d'un facteur $T^2 / (1 - R^2)^2$ dû aux miroirs de la cavité.

Encore une fois, nous retrouvons bien le fait qu'augmenter la longueur effective d'absorption permet d'augmenter l'atténuation de l'intensité lumineuse au niveau d'une raie d'absorption. Et au vu de l'expression de L_{eff} , plus les miroirs seront réfléchissants, plus l'absorption des faibles concentrations sera marquée.

1.2.3 Effet de la rétro-action optique sur la dynamique du laser

A l'aide des fonctions de transfert de la cavité OF-CEAS, nous allons montrer comment l'utilisation de cette géométrie facilite l'emploi des cavités haute finesse. Premièrement, la géométrie en V de la cavité implique que la réflexion directe sur le miroir d'injection M1 ne revient pas vers le laser. Ainsi, la rétro-action optique

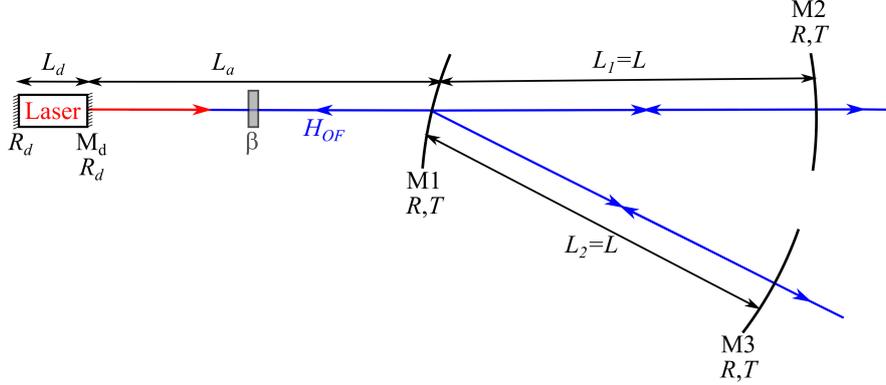


FIGURE 1.4 – Laser couplé à une cavité en V. Afin de se placer dans l’hypothèse de faible rétro-action optique, un atténuateur β est placé devant la cavité.

provient uniquement du champ intra-cavité et donc possède les mêmes caractéristiques spectrales en termes de largeur et de fréquence centrale. Il y aura rétro-action uniquement lorsqu’il y a de la lumière dans la cavité donc quand le laser entre en résonance avec un mode de cavité. Hors résonance, le laser a un comportement dit libre, sans couplage.

Nous présentons ici une revue des différents points importants de la rétro-action optique sans la prétention de totalement décrire ces effets car ceux-ci ont été déjà bien détaillés dans la littérature [49, 50].

Expression de la fréquence du laser couplé à la cavité

Pour commencer, nous nous concentrons sur l’effet de la rétro-action optique sur la fréquence du laser. Dans l’hypothèse de rétro-action faible, la solution stationnaire du champ laser couplé à un système optique nous donne l’expression de la fréquence laser induite par cette rétro-action [48, 50] :

$$\omega_{couplé} - \omega_{laser} = -\frac{\sqrt{\kappa(1 + \alpha_H^2)}}{2\tau_d} \times \left[P(\omega_{couplé}) \sin\left(\frac{\omega_{couplé}}{c} 2L_a + \theta\right) - Q(\omega_{couplé}) \cos\left(\frac{\omega_{couplé}}{c} 2L_a + \theta\right) \right] \quad (1.16)$$

où $\omega_{couplé}$ est la pulsation du laser couplé à la cavité, donc modifiée par la présence de la rétro-action optique, et ω_{laser} la pulsation du laser sans la rétro-action optique, en comportement libre. κ est le taux de rétro-action optique, soit la fraction de l’intensité lumineuse revenant vers le laser. C’est le rapport de l’intensité lumineuse de la rétro-action optique couplée dans le laser sur celle émise par celui-ci. Nous en parlerons plus en détail dans la section 1.2.4 où nous discuterons de la méthode expérimentale pour mesurer ce ratio. α_H est le facteur d’Henry [51] et $\theta = \arctan(\alpha_H)$. L_a est la distance entre le laser et le miroir de couplage de la cavité (voir figure 1.4). Le système optique a une réponse linéaire dont la fonction de transfert en champ s’écrit sous la forme : $h_{OF}(\omega_{couplé}) = P(\omega_{couplé}) + iQ(\omega_{couplé})$. Le temps de vie des photons (τ_d) dans

un laser à semi-conducteur de longueur de cavité L_d , de réflectivité R_d de la facette de sortie, et d'indice de réfraction n_{laser} est donné par :

$$\tau_d = \frac{n_{laser} L_d}{c} \times \frac{\sqrt{R_d}}{(1 - R_d)} \quad (1.17)$$

Nous avons vu en section 1.2 que la fonction de transfert en champ pour la rétro-action optique est $h_{OF} = r h_2$. En utilisant donc cette relation et en supposant qu'il n'y a pas d'absorption dans la cavité :

$$h_{OF}(\omega_{couplé}) = \frac{(1 - R)\sqrt{R} \exp(-i\frac{\omega_{couplé}}{c} 2L)}{1 - R^2 \exp(-i\frac{\omega_{couplé}}{c} 2L_c)} \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{(1 - R)\sqrt{R}}{(1 - R^2)^2 + 4R^4 \sin^2(\frac{\omega_{couplé}}{c} L_c)} \\ &\times \left[(1 - R^2) \cos\left(\frac{\omega_{couplé}}{c} 2L\right) - i(1 + R^2) \sin\left(\frac{\omega_{couplé}}{c} 2L\right) \right] \end{aligned} \quad (1.19)$$

Ce qui permet d'identifier $P(\omega_{couplé})$ et $Q(\omega_{couplé})$ pour donner à l'aide de l'équation (1.16) :

$$\begin{aligned} \omega_{couplé} - \omega_{laser} &= - \frac{\sqrt{\kappa(1 + \alpha_H^2)} (1 - R)\sqrt{R}}{2\tau_d (1 - R^2)^2} \\ &\times \frac{\sin\left(\frac{\omega_{couplé}}{c} 2(L_a + L) + \theta\right) - R^2 \sin\left(\frac{\omega_{couplé}}{c} 2(L_a - L) + \theta\right)}{1 + \frac{4R^4}{(1 - R^2)^2} \sin^2\left(\frac{\omega_{couplé}}{c} L_c\right)} \end{aligned} \quad (1.20)$$

Verrouillage de la fréquence d'émission sur la résonance

Pour comprendre l'effet de la rétro-action sur la fréquence du laser, nous allons nous appuyer sur la figure 1.5. Celle-ci représente la pulsation du laser en présence de rétro-action optique en fonction de la pulsation du laser libre. La courbe noire représente la solution mathématique de l'équation (1.20) pour les conditions suivantes : $\omega_{rés}/c \times 2(L_a + L) = -\theta$ (pour avoir un mode symétrique, voir ci-dessous), $\lambda = 5.26 \mu\text{m}$, $L_a = L = 40 \text{ cm}$, $R=95\%$ et une atténuation de $\kappa = 10^{-4}$. Les caractéristiques laser sont celles typiques d'un laser DFB dans le NIR : $n_{laser} = 3.5$, $R_d = 0.25$, et $L_d = 500 \mu\text{m}$, par conséquent $\tau_d = 3.9 \text{ ps}$.

Commençons par nous placer hors résonance, aux coordonnées (-0.4, -0.4) par exemple. En augmentant la pulsation du laser, la pulsation se déplace en suivant son comportement libre (courbe verte). Lorsqu'on s'approche de la résonance, la pulsation du laser commence à être modifiée (courbe rouge). Arrivée au point 1, la courbe de la pulsation change de direction. En revanche, si on augmente le courant d'injection du laser, la pulsation libre qui en dépend linéairement ne peut qu'augmenter. Elle va donc sauter au point 2 de même pulsation, qui correspond à l'accrochage de la pulsation à la résonance de la cavité. Ensuite, la pulsation d'un laser couplé à une cavité en V va être forcée de suivre la courbe noire jusqu'au point 3, où de nouveau

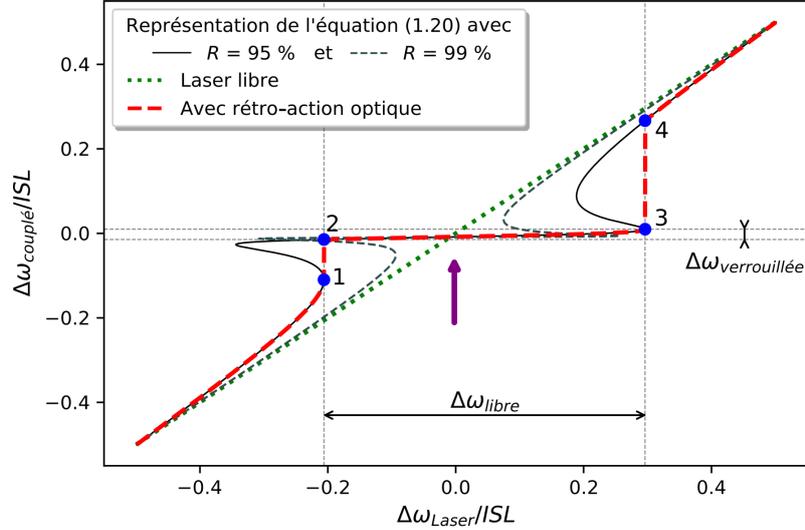


FIGURE 1.5 – En noir, nous représentons au voisinage d'un mode de résonance la pulsation d'un laser modifiée par la rétro-action optique de la cavité en V ($\omega_{\text{couplé}}$) en fonction de la pulsation du laser libre (ω_{Laser}), tirée de l'équation (1.20) pour des miroirs de réflectivités de 95 % (courbe pleine) et 99 % (courbe pointillée). La courbe rouge représente le comportement réel de la pulsation du laser couplé (pour $R = 95\%$). Le taux de rétro-action optique est $\kappa = 10^{-4}$. La courbe en vert illustre le comportement libre du laser. Pour une variation autour de la résonance de $\Delta\omega_{\text{libre}}$ du laser libre, la plage d'évolution de la pulsation laser couplée est $\Delta\omega_{\text{verrouillée}}$. La flèche violette désigne la résonance.

la courbe change de sens. La pulsation du laser rejoint donc le point 4 et retrouve son allure sans couplage. On peut remarquer également que si l'on parcourt la courbe dans l'autre sens (on diminue la pulsation du laser), la pulsation du laser avec la rétro-action optique ne parcourra pas exactement le même chemin, il y a une hystérésis. On parle de fonctionnement bistable.

Nous constatons donc que pour une variation de la pulsation laser sans couplage ($\Delta\omega_{\text{libre}}$) autour de la résonance, la pulsation du laser parcourt une faible excursion autour du mode de résonance de la cavité ($\Delta\omega_{\text{verrouillée}}$). $\Delta\omega_{\text{libre}}$ est appelée "zone d'accrochage". Ainsi, dès que le laser s'approche de la résonance, la fréquence du laser est verrouillée sur la fréquence du mode même si la fréquence libre est encore hors résonance.

Pour obtenir un spectre nous balayons en fréquence le laser (avec une rampe de courant par exemple). Sur la figure 1.6, nous voyons l'effet de la rétro-action optique sur la transmission de la cavité : les modes apparaissent élargis. Cela est dû au verrouillage de la fréquence du laser sur la fréquence de la résonance le long de la zone d'accrochage. Ainsi pour une variation de fréquence $\Delta\nu_{\text{libre}}$ causée par de la rétro-action optique la fréquence du laser varie peu autour de celle de la résonance et va rester tout ce temps proche de la résonance donc avec une transmission importante. Les signaux obtenus sur la figure 1.6 proviennent d'une cavité dont les miroirs ont

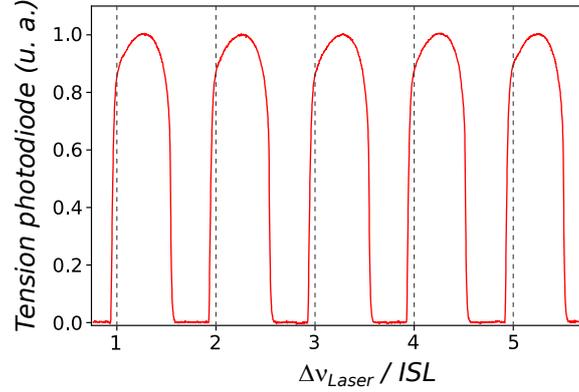


FIGURE 1.6 – Signaux de transmission d’une cavité en V (courbe rouge) en fonction de la fréquence libre du laser en unité d’ ISL , obtenus avec une cavité de finesse ~ 1500 . Les droites grises indiquent la position en fréquence des résonances. Ceci est valide pour un balayage en fréquence lent de manière à être dans un régime adiabatique.

une réflectivité de $R = 99.98\%$. Comme on le voit sur la figure 1.5, plus la réflectivité augmente, plus la fréquence modifiée par la rétro-action optique suit l’allure de la fréquence du laser libre avant de changer de direction. Ainsi, le point 1 se trouve rapproché de la fréquence de résonance. C’est pour cela que la position en fréquence des résonances sur la figure 1.6 se situe au début du mode de résonance transmis.

La zone d’accrochage due à la rétro-action optique de la cavité en V dépend de l’atténuation utilisée puisque celle-ci modifie la fraction de puissance revenant vers le laser (κ). On s’intéresse maintenant à la figure 1.7 où nous avons tracé la pulsation du laser couplée en fonction de celle du laser libre sur plusieurs résonances et pour deux taux de rétro-action optique différentes. La figure montre bien que la zone d’accrochage pour $\kappa = 10^{-4}$ (courbe noire) est plus faible que celle avec un taux de $\kappa = 10^{-3}$ (courbe bleue). En s’intéressant maintenant à la conséquence sur le comportement réel de la pulsation du laser en présence d’une rétro-action optique venant de la cavité en V , dans le cas $\kappa = 10^{-4}$ (courbe violette) on remarque que le laser retrouve son comportement libre entre chaque résonance, alors qu’avec $\kappa = 10^{-3}$ (courbe rouge) il saute directement d’une résonance à une autre. Dans le cas extrême, la zone d’accrochage peut être plus large qu’un ISL , le laser peut donc rester verrouillé sur un mode de cavité et manque le suivant. Ainsi moins l’intensité de la rétro-action sera atténuée, plus grande sera la zone d’accrochage.

Affinement spectral de l’émission laser

D’après [50], pour les mêmes hypothèses que précédemment et dans le cas où nous avons réglé la phase de la rétro-action optique de façon optimale ($-\theta$), la largeur spectrale du laser couplé $\Delta\nu_{couplé}$ (en considérant son bruit $1/f$) à la cavité est donnée par :

$$\Delta\nu_{couplé} = \frac{\Delta\nu_{laser} \tau_d}{\sqrt{\kappa(1 + \alpha_H^2)}} \frac{\pi c \tau_d}{L_c F} \quad (1.21)$$

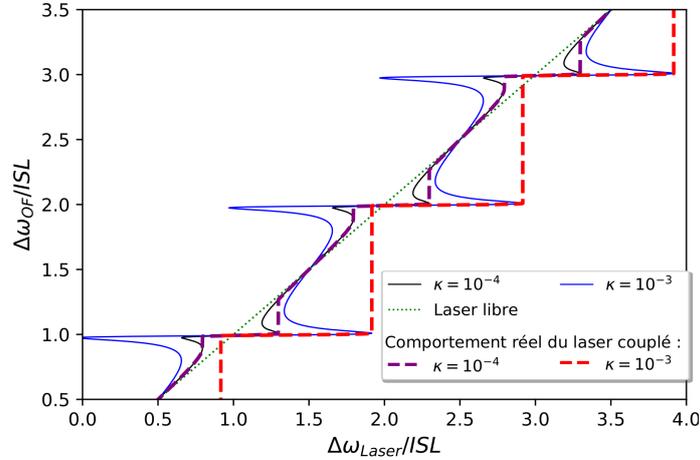


FIGURE 1.7 – Comparaison de la modification de la fréquence laser pour un taux de rétro-action optique de 10^{-4} (en noir) et de 10^{-3} (en bleu). Les courbes rouge et violette représentent les modifications réelles des pulsations laser pour ces mêmes taux de rétro-action optique, 10^{-3} et 10^{-4} respectivement.

où $\Delta\nu_{laser}$ est la largeur spectrale du laser sans effet de la rétro-action optique. Ainsi nous voyons bien que la largeur spectrale du laser couplé est toujours inférieure à la largeur spectrale des modes de la cavité. C'est pour cette raison que l'injection dans la cavité est optimale.

Pour conclure, le verrouillage de la fréquence du laser et l'affinement spectral de celui-ci dû à la rétro-action optique de la cavité en V est un avantage de la méthode OF-CEAS puisqu'elle permet de coupler efficacement un laser dans une cavité de haute finesse. De plus, grâce à la rétro-action le mode matching n'a pas besoin d'être parfait. Il suffit que la taille du faisceau et son point de focalisation ne soient pas trop éloignés de ceux du mode $TEM_{0,0}$ pour que la rétro-action optique générée par ce mode soit dominante par rapport aux autres rétro-actions optiques possibles provenant des modes transverses. Dans ce cas le laser va s'asservir sur ce mode $TEM_{0,0}$ en particulier et donc améliorer le rapport signal sur bruit de l'intensité transmise. Cela est aidé par la gamme d'accrochage que nous pouvons régler proche d'un ISL . Ainsi la fréquence saute d'un mode à l'autre au lieu de balayer la cavité en fréquence, ce qui laisse peu de chance aux autres modes transverses d'être excités.

Réglage la phase de la rétro-action optique

L'onde provenant de la cavité doit interférer de manière constructive avec l'onde laser pour toutes les fréquences résonantes. La totalité des ondes provenant des différents modes doivent donc être en phase. Pour cela, nous rappelons que l'onde stationnaire dans la cavité présente un nœud sur les miroirs M2 et M3, et qu'il en est de même pour la cavité laser, en particulier au niveau de la face de sortie du laser M_d . Comme en M1 nous pouvons avoir un nœud ou un ventre, il faut que la longueur $L_a + L$ soit un multiple entier de la demi-longueur d'onde d'excitation tout comme

la longueur de la cavité L_c . Ce qui fait que la distance laser-cavité doit être égale à $L_a = (1 + 2p)L$ avec p un entier supérieur ou égal à 0.

Par ailleurs, les figures 1.5 et 1.7 sont valables pour une phase particulière répondant à la condition précédemment énoncée, afin que la figure de transmission de la cavité soit symétrique. Dans le cas d'une phase quelconque l'aspect des modes observés en transmission de la cavité peut devenir complètement asymétriques, et dans un cas extrême il peut être impossible d'accrocher certains modes. Un mode est symétrique lorsque la distance laser-cavité (L_a) permet l'égalité : $\omega_{rés} / c \times 2(L_a + L) = -\theta$. Si cette égalité n'est pas respectée nous obtenons en transmission des modes asymétriques. Dans le cas d'un balayage en fréquence, $\omega_{rés}$ est différente à chaque résonance, ce qui implique d'ajuster L_a pour chaque mode. Le discours tenu ici est simplifié, pour plus de détail sur la phase de la rétro-action optique nous vous renvoyons à [49, 50]. En pratique, la distance laser-cavité (L_a) est ajustée finement à l'aide d'un miroir monté sur un élément piézoélectrique (cf section 1.4.1). La position de ce dernier est asservie à partir de la symétrie du profil des modes le long de la rampe en fréquence afin que l'égalité sur θ soit vraie pour chaque mode.

Nous avons vu l'effet de la rétro-action optique de la cavité en V sur la dynamique du laser, mais également la condition de phase nécessaire pour obtenir des modes larges et symétriques. Comme mentionné plus haut, cette rétro-action optique dépend de κ , le taux de rétro-action optique, dont nous allons montrer une façon expérimentale de le mesurer.

1.2.4 Mesure du taux de rétro-action optique

Nous avons vu précédemment qu'ajuster le taux de la rétro-action optique permet d'ajuster la gamme d'accrochage. Ce réglage est optimal lorsqu'en transmission les modes se touchent sans espaces morts entre eux, ce qui signifie que le laser passe directement d'un mode à l'autre sans reprendre son comportement libre. Dans cette partie, nous proposons une démarche expérimentale afin de mesurer le taux de rétro-action optique que nous avons développée. Les différents points de mesures nécessaires pour cette caractérisation sont visibles sur la figure 1.8. Notons que pour des montages optiques dans le MIR, une lame séparatrice est employée pour un aspect pratique (elle permet d'aligner le laser MIR avec un laser dans le visible pour faciliter l'alignement, voir dans la section 1.4.1). Nous l'exploitons donc pour mesurer la puissance revenant vers le laser, mais n'importe quelle réflexion sur une optique est également utilisable.

Le taux de rétro-action optique (κ) est défini comme le rapport entre la puissance revenant vers le laser et couplée dans celui-ci, sur la puissance émise initialement. Il peut également s'exprimer de la manière suivante :

$$\kappa = \varepsilon_{00}^2 \times \beta^2 \times H_{OF,rés} \quad (1.22)$$

où β est l'atténuation de la lumière entre le laser et la cavité, donc principalement due à l'atténuateur et à la lame séparatrice. L'atténuation apparaît au carré dans l'équation (1.22) puisque la lumière effectue un aller-retour. $H_{OF,rés}$ est la fonction de transfert de la cavité pour la rétro-action optique à résonance (voir section 1.2).

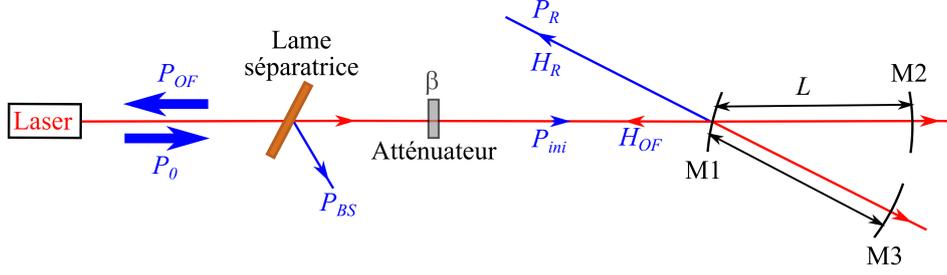


FIGURE 1.8 – Schéma de la cavité en V et des différents points de mesures utiles pour la mesure du taux de rétro-action optique.

ε_{00} représente le coefficient de couplage des modes transverses, soit l'intégrale de recouvrement dans un plan transverse du mode laser avec le mode $TEM_{0,0}$ de la cavité. Le taux de couplage est mis également au carré car nous faisons l'hypothèse que le taux de couplage de la rétro-action optique (sous forme d'un mode $TEM_{0,0}$ de cavité) avec les modes du laser est le même que celui pour le laser avec les modes $TEM_{0,0}$ de la cavité [49, 52]. En effet, l'intégrale de projection de deux faisceaux Gaussiens, qui donne ce facteur de couplage, ne dépend pas du plan d'intégration, donc on écrit la même intégrale quand on considère l'injection du faisceau laser dans le mode $TEM_{0,0}$ et quand on considère l'injection dans la cavité laser du faisceau $TEM_{0,0}$ qui revient en rétro-action de la cavité en V [52].

Expérimentalement, le taux de rétro-action optique (κ) est déterminé à partir du rapport de la puissance émise par le laser (P_L) et de la puissance de la rétro-action optique (P_{OF}). Cette puissance étant originaire de la rétro-action optique, elle contient déjà le taux de couplage du laser avec les modes $TEM_{0,0}$ de la cavité. A ce rapport il faut également inclure l'effet de couplage spatial associé au mode $TEM_{0,0}$ de cavité avec les modes du laser. Ce qui nous donne :

$$\kappa = \frac{P_{OF}}{P_L} \varepsilon_{00} \quad (1.23)$$

$$\text{avec} \quad \frac{P_{OF}}{P_L} = \varepsilon_{00} \times \beta^2 \times H_{OF,rés} \quad (1.24)$$

Dans la prochaine section, nous verrons comment déterminer le taux de rétro-action optique pour un montage OF-CEAS à partir des mesures à résonance (et pour la même résonance) de la puissance incidente ($P_{L,rés}$), de la puissance réfléchie sur la lame séparatrice ($P_{BS,rés}$), de la puissance réfléchie par la miroir d'injection de la cavité ($P_{R,rés}$) et du calcul de la fonction de transfert à résonance ($H_{R,rés}$). Nous pouvons retrouver ces points de mesure sur la figure 1.8.

Deux possibilités s'offrent à nous pour déterminer la puissance optique : une photodiode ou un puissance-mètre. L'inconvénient du puissance-mètre est sa précision faible en dessous du milliwatt. Dans la situation où les puissances utilisées ne sont pas assez élevées nous opterons alors pour une mesure via une photodiode pour plus de précision. Dans ce cas, si la même photodiode avec le même gain est employée

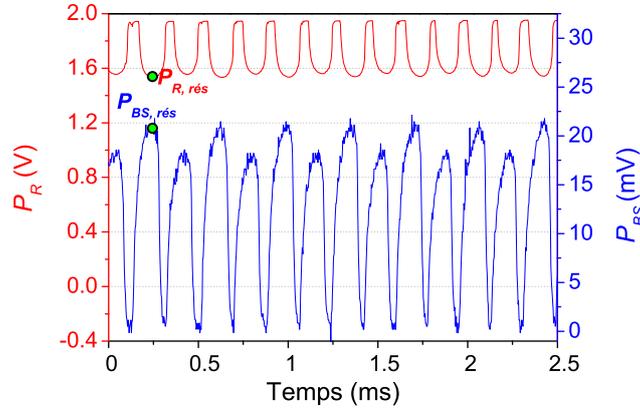


FIGURE 1.9 – Signaux de photodiodes enregistrés aux points de mesures P_{BS} en bleu et en P_R en rouge. Les ronds verts représentent les mesures à résonance. Ces signaux sont enregistrés à l'aide de la même photodiode (avec le même gain, voir texte).

pour toute les mesures il n'est pas nécessaire de la calibrer, puisque l'équation (1.23) est un rapport de puissance.

Principe de la mesure de la puissance de la rétro-action optique, P_{OF}

Comme indiqué plus haut, l'évaluation de la puissance se fait grâce à la réflexion sur la lame séparatrice (P_{BS} , courbe bleue figure 1.9). P_{OF} , la puissance revenant vers le laser est liée à P_{BS} par :

$$P_{OF} = P_{BS} \frac{T_{BS}}{R_{BS}} \quad (1.25)$$

où R_{BS} et T_{BS} sont les coefficients de transmission et de réflexion de la lame séparatrice, que l'on prendra soin de déterminer comme mentionné dans la suite.

Principe de la détermination du coefficient de couplage mode transverse, ε_{00}

Pour mesurer le coefficient de couplage ε_{00} , nous étudions le signal en P_R (courbe rouge figure 1.9). A partir de l'équation (1.13), la fonction de transfert de la cavité dans la direction de la réflexion directe, nous définissons $H_{R,rés}$, la fonction de transfert à résonance et sans absorption dans la cavité que l'on peut écrire comme étant :

$$H_{R,rés} = R \left(\frac{1 - R(T - R)}{1 - R^2} \right)^2 \quad (1.26)$$

Cette équation représente les interférences destructives entre la lumière réfléchiée et non couplée dans la cavité avec le faisceau transmis par le miroir M1 dans cet axe de propagation. Ainsi les signaux enregistrés en P_R présentent des "modes inversés" lorsque la lumière est couplée dans la cavité.

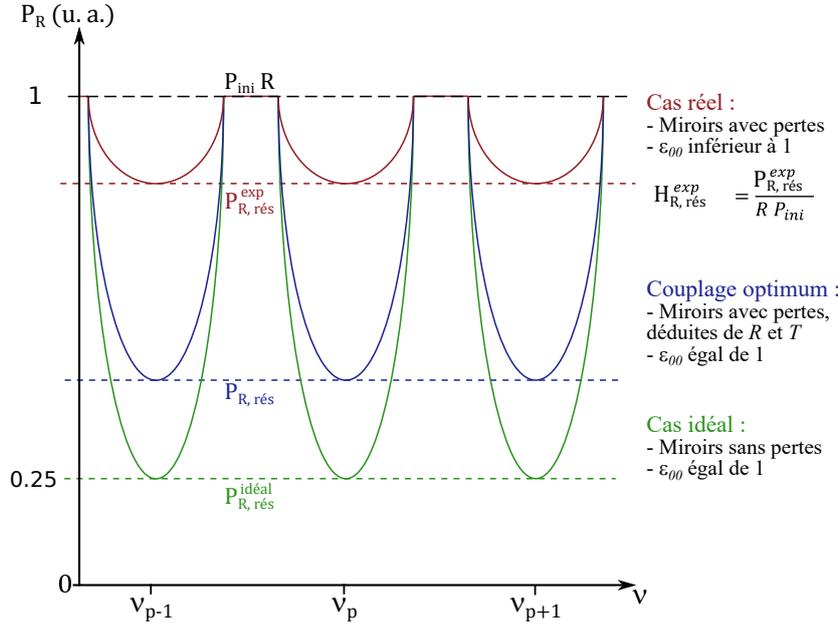


FIGURE 1.10 – Allure du signal de la réflexion directe sur le miroir d’entrée d’une cavité en V obtenue avec une photodiode au voisinage de 3 modes de résonances. Représentation de différents cas de figure possibles selon les pertes des miroirs et coefficient de couplage ϵ_{00} . Dans le cas idéal les miroirs n’ont pas de pertes ($T + R = 1$), tandis que pour les cas couplage optimum et réel nous considérons les miroirs complètement caractérisés ($P + T + R = 1$).

Sur la figure 1.10 nous illustrons différents cas de figure de cette fonction $H_{R,rés}$ en fonction des pertes et du coefficient de couplage dans la cavité.

Dans le cas idéal (en vert), nous considérons les miroirs comme parfaits et donc sans pertes, et nous supposons également un couplage total de la lumière dans la cavité (ϵ_{00} égal à 100 %). Nous savons que la lumière s’échappe de manière égale par les quatre sorties de la cavité, en d’autres termes le signal à résonance représente 25 % de la puissance hors résonance sur cette sortie $P_{R,rés}^{idéal} = 0.25 \times P_{ini} R$. Comme la puissance est directement reliée à l’intensité lumineuse on retrouve $H_{R,rés}^{idéal} = 25 \%$.

Dans le cas que nous appelons "couplage optimum" (en bleu), nous introduisons les pertes des miroirs de la cavité déduites des valeurs de R et de T . Mais nous supposons toujours un couplage parfait.

La courbe rouge représente ce que nous obtenons dans le "cas réel". Dans cette situation, les pertes des miroirs sont prises en compte (comme dans le cas "couplage optimum"), mais la lumière n’est pas couplée totalement (ϵ_{00} inférieur à 1), ce qui a pour effet d’augmenter la valeur de $P_{R,rés}$ à résonance.

Le signal mesuré au point de mesure P_R peut s’écrire :

$$P_R = P_{ini} R (1 - \epsilon_{00}) + P_{ini} H_R \epsilon_{00} \quad (1.27)$$

Le premier terme correspond à la puissance directement renvoyé par le miroir d’injection sans être couplé dans la cavité optique. Le second représente la transmission

d'une partie de la puissance circulant dans la cavité (dans la direction identique à la réflexion directe). P_{ini} est la puissance incidente à la cavité (après atténuation par les différents éléments optiques) et H_R la fonction de transfert réelle optimale (couplage de 100 %), obtenue par le calcul.

A résonance, nous en déduisons le taux de couplage dans la cavité :

$$\varepsilon_{00} = \frac{1 - P_{R,rés} / (P_{ini,rés} R)}{1 - H_{R,rés} / R} \quad (1.28)$$

Calcul du taux de rétro-action optique, κ

Au final, d'après l'équation (1.23) le taux de rétro-action optique est calculé à résonance par :

$$\kappa = \frac{1}{P_{L,rés}} \times \frac{P_{BS,rés} T_{BS}}{R_{BS}} \times \frac{1 - P_{R,rés} / (P_{ini,rés} R)}{1 - H_{R,rés} / R} \quad (1.29)$$

Plusieurs grandeurs doivent être caractérisées :

- la puissance de sortie du laser P_L , et la puissance P_{BS} de la rétro-action optique réfléchi sur la lame séparatrice ;
- le coefficient de transmission et de réflexion du miroir d'entrée de la cavité pour le calcul de $H_{R,rés}$ (équation (1.26)) ;
- les coefficients de transmission et de réflexion de la lame séparatrice (T_{BS} et R_{BS}).

Par ailleurs, ces derniers dépendent de la polarisation. De plus, dans une cavité OF-CEAS le miroir de repliement (M1) rompt la symétrie cylindrique de la cavité, ce qui fait que la fréquence de résonance pour un mode de polarisation parallèle ou perpendiculaire au plan de la cavité ne sont pas identiques. Il faut donc vérifier que la polarisation du laser soit bien orientée sur l'un des axes de la cavité, afin de s'assurer d'avoir la même polarisation dans les deux sens de propagation (injection et rétro-action optique).

Dans l'équation (1.22) l'atténuation sur le chemin optique est prise en compte. Ici, la puissance de la rétro-action optique (P_{OF}) mesurée au niveau de la lame séparatrice contient l'atténuation de la lumière aller-retour, équation (1.24), il n'est donc pas nécessaire de caractériser les éventuels atténuateurs placés sur le chemin optique.

Application : mesure du taux de rétro-action optique d'un montage OF-CEAS avec un ICL

Nous avons appliqué la méthode décrite précédemment pour caractériser le taux de rétro-action optique nécessaire sur le premier montage OF-CEAS réalisé avec un Laser à Cascades Inter-bandes (ICL) au laboratoire (cf. section 2.4). Dans notre cas, l'ICL est centré à $4 \mu\text{m}$, les miroirs ont un coefficient de réflectivité de 99.957(1) % et de transmission de 0.042(3) %, le taux de couplage est de 26(2) %. Ces valeurs nous donnent un taux de rétro-action optique de $8(2) \times 10^{-5}$. Ces résultats sont déduits

dans une configuration où l'atténuation permet de passer d'un mode à l'autre sans que le laser ne retrouve son comportement libre. Le facteur limitant l'incertitude se situe sur la détermination du coefficient de transmission (T) du miroir d'entrée de la cavité (nécessaire pour l'estimation de $H_{R,rés}$).

Ce taux de rétro-action optique est proche de la valeur mesurée sur les diodes lasers DFB dans le NIR ($\kappa \sim 10^{-4}$ à 10^{-5} [27]), et plus faible que pour les Lasers à Cascades Quantiques (QCL) dans la même gamme de longueur d'onde MIR ($\kappa \sim 10^{-3}$ à 10^{-4} [53]).

Pour résumer, la rétro-action optique change la dynamique des lasers : verrouillage de la fréquence et affinement spectral. La sensibilité à cette rétro-action optique est différente suivant le laser, puisque par exemple le taux de rétro-action optique (pour passer d'un *ISL* au suivant sans temps mort entre) nécessaire pour un QCL est un ordre de grandeur plus grand que pour une diode laser dans le NIR et un ICL. Pour aller plus loin et étudier la sensibilité d'un laser à la rétro-action optique il serait intéressant de mesurer le facteur de Henry [51], facteur traduisant la capacité à convertir des fluctuations d'amplitude de champ en fluctuations de phase d'un laser semi-conducteur. Ce paramètre est relié à l'effet de la rétro-action optique pour ce qui est du verrouillage de fréquence (équation (1.20)) et de l'affinement spectrale (équation (1.21)).

1.3 Mesure d'une concentration à partir des signaux des photodiodes

Nous allons présenter ici les étapes réalisées pour calculer la concentration d'une ou plusieurs espèces ciblées à partir de l'enregistrement des signaux des photodiodes de référence (*PDref*) et de transmission (*PDsig*) de la cavité grâce à un balayage de la fréquence du laser (figure 1.11).

1.3.1 Intensité transmise par la cavité en V

Tout d'abord, si l'on reprend la fonction de transfert d'une cavité OF-CEAS (équation (1.10)) on peut exprimer l'absorption (α) d'un mode m . Pour de faibles absorptions, ce qui est le cas pour la détection de traces, nous pouvons supposer $e^{-\alpha(m)L} \sim 1$ au numérateur.

$$\alpha(m) = \frac{1}{2L} \left[2 \ln(R) - \ln \left(1 - \frac{T}{\sqrt{H_{2,rés}(m)}} \right) \right] \quad (1.30)$$

Sachant que les miroirs utilisés sont de haute réflectivité (le coefficient de transmission est de l'ordre de 10^{-4}), nous obtenons $T/\sqrt{H_{rés}(m)} \ll 1$. Il est alors possible de réécrire le coefficient de réflectivité comme $R = 1 - \xi$ avec $\xi \ll 1$ ce qui permet le

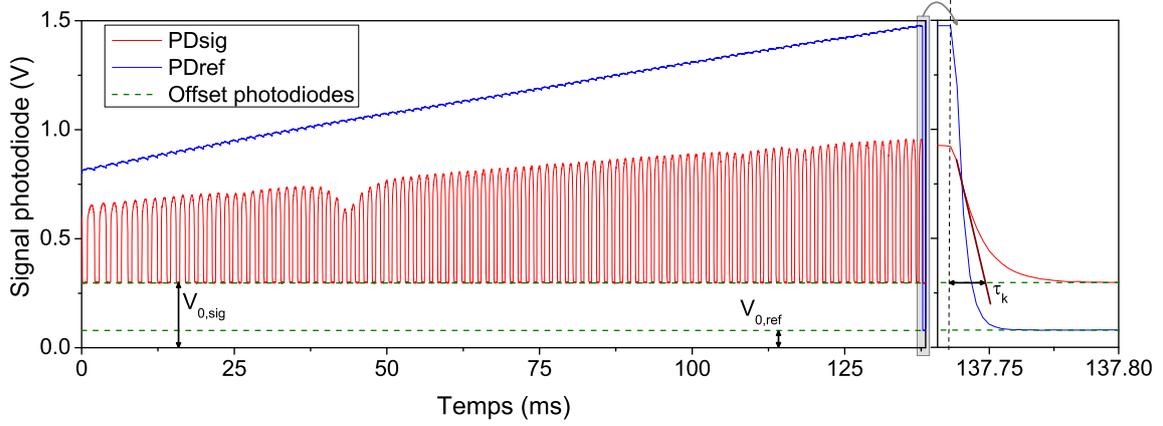


FIGURE 1.11 – Signal expérimental enregistré en sortie de la cavité (en rouge). On applique une rampe de courant au laser pour parcourir une centaine de modes de cavité. En bleu, nous avons l'allure de la puissance émise par le laser (avant la cavité). L'élargissement apparent des modes est dû à la rétro-action optique et la baisse d'intensité sur le signal est due à une raie d'absorption. À droite nous avons un zoom de la fin de la rampe où nous éteignons le laser pour une mesure de temps de vie des photons dans la cavité (détails en section 1.3.2).

développement limité du logarithme, d'où :

$$\ln \left(1 - \frac{T}{\sqrt{H_{2,rés}(m)}} \right) = -\frac{T}{\sqrt{H_{2,rés}(m)}}$$

$$\text{et} \quad \ln(R) = -(1 - R)$$

et ainsi simplifier l'équation (1.30) :

$$\alpha(m) = \frac{1}{2L} \left[-2(1 - R) + \frac{T}{\sqrt{H_{2,rés}(m)}} \right] \quad (1.31)$$

Premièrement, la fonction de transfert est proportionnelle au rapport des tensions de la photodiode signal (V_{sig}) sur ceux de la photodiode référence (V_{ref}) (dont nous soustrayons leurs offsets $V_{0,ref}$ et $V_{0,sig}$, cf. figure 1.11) :

$$H_2 \propto \frac{V_{sig} - V_{0,sig}}{V_{ref} - V_{0,ref}} \quad (1.32)$$

Ce rapport n'est pas directement égal à H_2 puisque nousregistrons le signal transmis par la cavité et celui émis par le laser avec deux photodiodes distinctes (différents gains, efficacité de collection, etc). Notons que l'intensité lumineuse n'est pas constante au court d'un enregistrement (figure 1.11) du moment que nous appliquons une rampe en courant au laser pour faire un balayage en fréquence. Par conséquent,

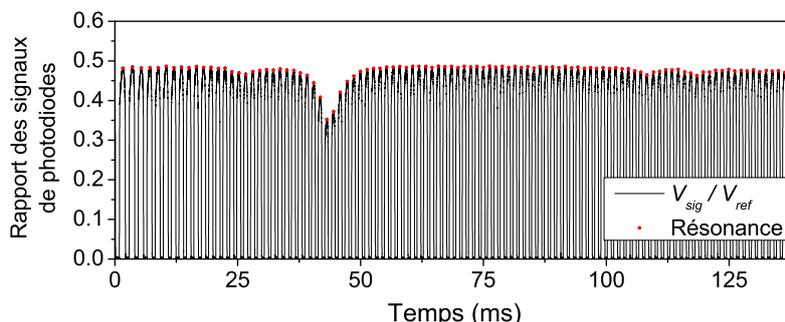


FIGURE 1.12 – La courbe noire est le rapport du signal transmis par la cavité sur celui en entrée de la cavité. Chaque point rouge symbolise le maximum d'un mode où chaque position (ici en temps) sera associée à un numéro de mode m .

nous effectuons le rapport 1.32 pour chaque mode afin d'éliminer ces variations ce qui nous donne la courbe en noire de la figure 1.12.

D'après l'équation (1.31), nous nous intéressons seulement aux maxima de la fonction de transfert, en d'autres termes aux sommets des modes (points rouges sur figure 1.12) où la position d'un maximum est associée à un numéro de mode m . Deux modes successifs sont séparés en fréquence d'un ISL , l'axe horizontal est donc précisément défini. Ainsi l' ISL représente le pas d'échantillonnage d'un spectre obtenu par la méthode OF-CEAS. La position absolue d'une raie d'absorption n'est cependant pas connue, par contre sa position relative à d'autres raies sera parfaitement estimée.

Pour pouvoir calibrer l'axe des ordonnées et obtenir une absorption, il semble nécessaire de connaître la transmission des miroirs et la fonction de transfert (équation (1.31)). La mesure de la transmission des miroirs n'est pas simple expérimentalement et risque de ne pas être constante dans le temps, puisqu'il n'est pas exclu que les miroirs se salissent. De plus, nous n'avons pas accès à la valeur de la fonction de transfert sans connaître exactement plusieurs paramètres expérimentaux. Nous allons par la suite présenter une méthode permettant de calculer à partir du rapport 1.32 le spectre d'absorption en unité absolue tout en nous affranchissant de la mesure de la transmission des miroirs, et de la calibration des photodiodes.

1.3.2 Spectre d'absorption en unité absolue d'absorption à l'aide de la mesure du temps de vie des photons dans la cavité

Un des avantages de l'OF-CEAS est d'obtenir des spectres d'absorption en unité absolue grâce à une mesure par CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy [18, 19, 20]). Cette méthode consiste à faire l'acquisition du temps de déclin de la lumière après injection d'un mode de résonance d'une cavité. Dès que l'intensité stockée dans la cavité atteint un seuil donné la source est interrompue. A ce moment, l'intensité intracavité va décroître de manière exponentielle avec une constante de temps représentant le temps de vie des photons (ou temps de ring down), soit la durée que met 63% de

l'énergie intra-cavité à sortir de la cavité. Ce temps caractéristique dépend des pertes totales de la cavité : transmission et pertes des miroirs, et absorption d'un éventuel gaz présent dans la cellule.

Un exemple de signal de temps de vie est visible sur la partie droite de la figure 1.11, où τ_k représente la constante de temps du signal transmis par la cavité (courbe rouge). Nous pouvons également noter que le temps de décroissance du signal avant la cavité (courbe bleue) est plus court que celui transmis par la cavité. Ceci illustre bien le fait que la lumière reste "piégée" dans la cavité et met plus de temps à s'échapper alors que dans le cas du signal de référence ce que nous voyons est seulement le temps de réponse de la photodiode. Dans la suite, nous présenterons ce temps de ring down et comment le relier au coefficient d'absorption d'une molécule. Une description plus complète est donnée par Lehmann et Romanini [54].

Lorsque l'on éteint le laser, l'intensité lumineuse intra-cavité I_1 va décroître à chaque aller-retour, d'une part à cause de la transmission des miroirs, mais aussi à cause des pertes par absorption (dues au gaz présent dans la cavité). L'intensité I_1 sera donc atténuée d'un facteur $R^2 e^{-\alpha 2L_c}$ à chaque aller-retour. Après un grand nombre d'allers-retours p , une intensité I_p s'écrira :

$$I_p = I_1 (R^2 e^{-\alpha L_c})^{2p} \quad (1.33)$$

$$= I_1 \exp \left[\ln \left[(R^2 e^{-\alpha L_c})^{2p} \right] \right] \quad (1.34)$$

$$\simeq I_1 \exp \left[-2p [2(1 - R) + \alpha L_c] \right] \quad (1.35)$$

Au lieu d'utiliser le nombre d'allers-retours effectués, nous employons le temps que met la lumière pour effectuer ce trajet $t = p 2L_c / c$. L'intensité lumineuse prend alors la forme d'une exponentielle décroissante au cours du temps :

$$I_p = I(t) = I_1 \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{c}{L_c} \left(2(1 - R) + \alpha L_c \right) \quad (1.36)$$

Il est intéressant de noter que l'inverse de la constante de temps $1/\tau$ représente les pertes de la cavité (dues aux miroirs et à l'absorption) par unité de temps. De plus, à partir de cette expression nous pouvons définir les pertes de la cavité vide, i.e. sans absorption :

$$\frac{1}{\tau_{cav}} = \frac{2c}{L_c} \times (1 - R) \quad (1.37)$$

Enfin, si l'on reprend l'expression de l'absorption dans notre cavité (équation (1.31)) pour un mode k particulier de la rampe laser, on obtient :

$$\alpha(k) = \frac{T}{L_c \sqrt{H_{rés}(k)}} - \frac{1}{c\tau_{cav}} \quad (1.38)$$

Avec l'équation (1.36), nous avons au mode k :

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{2c}{L_c} \times (1 - R) + \frac{c}{L_c} \alpha(k) L_c \quad (1.39)$$

Ce qui nous donne :

$$\alpha(k) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_k} - \frac{1}{\tau_{cav}} \right) \quad (1.40)$$

Et donc avec l'équation (1.38), on en déduit que :

$$\frac{1}{c\tau_k} \sqrt{H_{rés}(k)} = \frac{T}{L_c} \quad (1.41)$$

Ainsi en éteignant le laser au sommet du mode k et en mesurant le temps de vie des photons dans la cavité, on définit une fonction de normalisation f_{norm} :

$$f_{norm} = \frac{1}{c\tau_k} \times \sqrt{H_{rés}(k)} \quad (1.42)$$

Notons que cette constante sera exploitée lors des mesures du continuum de la vapeur d'eau pure (chapitre 4, section 4.1.2). C'est à l'aide de ce facteur de normalisation, que pour chaque mode m , nous remontons à l'absorption en valeur absolue.

$$\alpha(m) + \alpha_{cav} = \frac{f_{norm}}{\sqrt{H_{rés}(m)}} \quad (1.43)$$

$$= \frac{1}{c\tau_k} \sqrt{\frac{H_{rés}(k)}{H_{rés}(m)}} \quad (1.44)$$

L'équation apparaît comme un rapport des fonctions de transfert de deux modes, nous sommes capables dans ce cas d'utiliser directement le rapport des signaux de photodiode :

$$\alpha(m) + \alpha_{cav} = \frac{1}{c\tau_k} \sqrt{\left(\frac{Vsig - V_{0,sig}}{Vref - V_{0,ref}} \right)_k \times \left(\frac{Vref - V_{0,ref}}{Vsig - V_{0,sig}} \right)_m} \quad (1.45)$$

Ainsi, cette technique est un moyen de calibrer nos spectres sans avoir recours à la mesure de la transmission des miroirs et à la détermination de la fonction de transfert pour chaque mode (équation (1.31)). En effet, en coupant le laser sur un seul mode particulier k de la rampe laser, il est possible de calibrer tout le spectre à l'aide de la mesure du temps de vie des photons et des signaux des photodiodes, sans nécessiter plus d'informations sur celles-ci. Cela est vrai quel que soit le mode sur lequel est effectué le ring down, il n'est pas nécessaire qu'il soit donc dans une plage sans absorption. Pour un aspect purement pratique, nous choisissons le mode k à la fin de la rampe pour éviter de perdre une partie du spectre lorsque le laser est rallumé.

L'exemple typique d'un spectre OF-CEAS est illustré sur la figure 1.13 (carrés noirs). Ce spectre contient également un offset constant représentant les pertes de la cavité à vide α_{cav} (appelé ligne de base du spectre, cf. ci-après).

1.3.3 Analyse du spectre : mesure de concentrations

À présent, nous savons obtenir des spectres d'absorption en unité absolue, il nous faut maintenant les analyser pour obtenir la concentration de(s) l'espèce(s) d'intérêt(s). Pour cela, nous utilisons une routine de fit numérique que nous allons décrire.

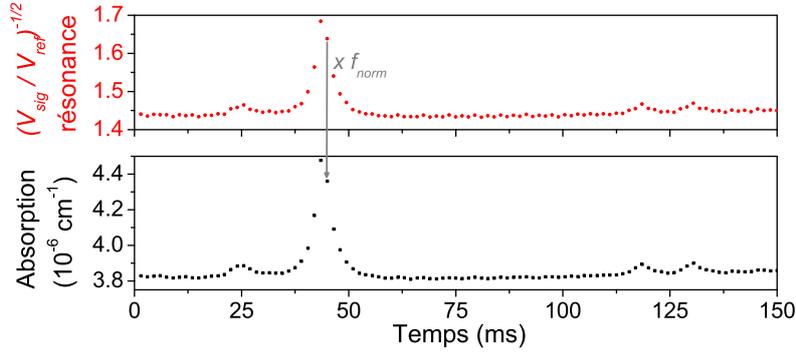


FIGURE 1.13 – Normalisation d'un spectre d'absorption expérimental. Les points rouges sont les valeurs aux résonances de $1 / \sqrt{(V_{sig} / V_{ref})_m}$. Après normalisation par f_{norm} (équation (1.45)) nous obtenons des valeurs absolues d'absorption (carrés noirs).

Profil de raie

Les raies d'absorption ont naturellement un profil Lorentzien [55], auquel s'ajoute des élargissements reliés à la température et à la pression du gaz. Les deux principales causes sont respectivement des effets collisionnels de profil Lorentzien et l'agitation thermique des molécules de profil Gaussien (effet Doppler). Le profil de raie utilisé est généralement un profil de Voigt [56, 57], convolution d'une Lorentzien avec une Gaussien. Dans certains cas, par exemple lorsque la transmission présente un bon rapport signal sur bruit (> 100), ce modèle n'est plus suffisant. Pour améliorer la qualité du fit nous pouvons utiliser un profil Rautian [58, 59] (prend en compte la corrélation entre les collisions et le profil Doppler [60]) ou d'autres profils plus sophistiqués [23, 61]. Plus de détails sont donnés dans la littérature [55, 62, 60, 63].

Un spectre OF-CEAS est généralement composé de plusieurs raies d'absorption, comme par exemple sur le spectre figure 1.14 où nous avons un peu plus d'une dizaine de raies. Pour chacune de ces raies, afin que la modélisation puisse converger et réduire le temps de calcul (fit en temps réel) nous devons fixer certains paramètres :

- **la position** dans la fenêtre d'observation : indiquée de manière relative, seul un paramètre de décalage global est ajusté pour compenser les dérives en fréquence de l'instrument.
- **la largeur Lorentzienne** : déterminée expérimentalement pour la pression d'utilisation dans la cellule. Cette valeur peut être comparée à celle fournie par HITRAN pour valider le bon fonctionnement de l'instrument section 2.4.4. Pour un mélange gazeux à la pression P et à la température T , la largeur Lorentzienne $w_L(P, T)$ s'écrit comme la somme des élargissements dus aux collisions entre molécules de la même espèce et dus aux collisions avec les autres molécules présentes dans le mélange.

$$w_L(P, T) = \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{n_{air}} \left(\gamma_{air} (P - P_i) + \gamma_{self} P_i \right) \quad (1.46)$$

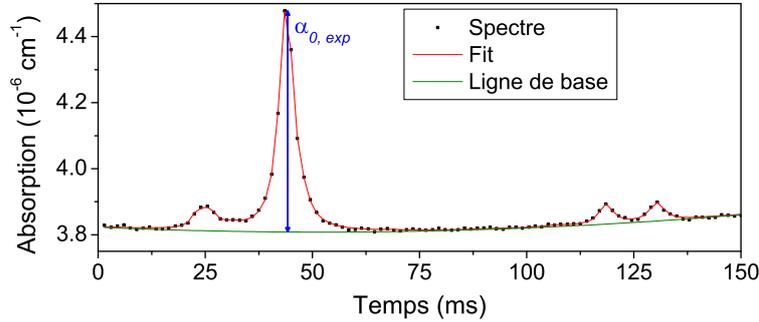


FIGURE 1.14 – Spectre d'absorption OF-CEAS. Les carrés noirs sont déduits des transmissions maximales, $H_{rés}(m)$, normalisées par l'équation (1.43). L'amplitude de la raie est calculée ($\alpha_{0,exp}$, flèche bleue) à partir du fit numérique (courbe rouge) afin d'en déduire la concentration. La courbe verte est la ligne de base déterminée par le fit, qui est liée aux ailes des raies non visibles dans la fenêtre spectrale balayée et aux pertes de la cavité.

Avec γ_{air} et γ_{self} les coefficients d'élargissement collisionnel ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$), demi-largeur à mi-hauteur (HWHM), entre molécules de différentes espèces et molécules de même espèce respectivement. Ces coefficients sont donnés à une température de référence $T_{ref} = 296$ K. P_i correspond à la pression partielle du gaz étudié, calculée via $P_i = xP$, où x est la fraction molaire du gaz et P la pression totale. n_{air} est la dépendance en température de l'élargissement γ_{air} . Les coefficients γ et n_{air} se trouvent dans la base de données HITRAN [64].

- **la largeur Gaussienne** : fixée théoriquement par la température du gaz circulant dans la cellule.

En effet, la demi-largeur à mi-hauteur (HMHW) w_G du profil Gaussien se calcule à l'aide de la masse molaire de la molécule M , de la température T et du nombre d'onde σ de la transition étudiée.

$$w_G(T) = \frac{\sigma}{c} \sqrt{\frac{2 N_A k_B T \ln 2}{M}} \quad (1.47)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, c la vitesse de la lumière et N_A la constante d'Avogadro.

- **l'intensité** : fixé de manière relative pour chaque raie d'une même espèce, afin de n'avoir qu'un coefficient d'ajustement si plusieurs raies d'une même molécule sont présentes.

On remarque que dans un régime de pression élevée la contribution Lorentzienne sera dominante dans le profil de Voigt. Au contraire, si la pression est très faible, les collisions seront négligeables et donc le profil Gaussien sera prédominant.

Cette méthode de fit permet d'ajuster le profil, et donc d'en déduire la concentration de chaque espèce indépendamment. On obtient ainsi une bonne sélectivité de l'espèce mesurée.

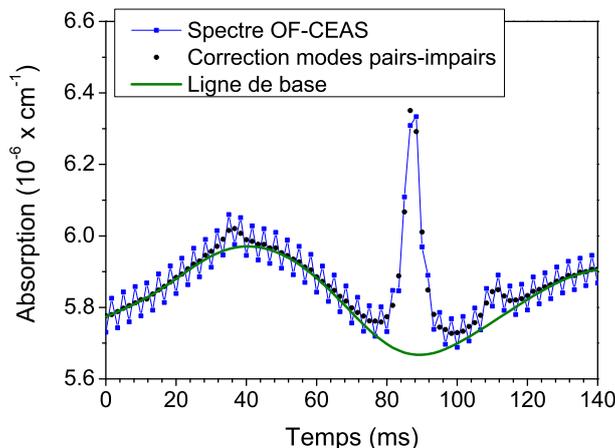


FIGURE 1.15 – Exemple de spectre contenant une frange optique particulièrement marquée obtenu avec l'analyseur OF-CEAS basé sur un QCL à $5.3 \mu\text{m}$. On remarque bien la sinusoïde incluse dans la ligne de base (courbe verte). Nous avons également sur cette figure l'effet de la différence de ligne de base pour les modes pair-impair, et de sa correction.

Fit de la ligne de base

Comme nous l'avons vu en section 1.3.2 avec l'équation (1.43) le spectre d'absorption obtenu comporte en plus des raies d'absorption un décalage lié aux pertes de la cavité à vide α_{cav} . Ainsi le fit doit également ajuster une ligne de base (figure 1.14, courbe verte). Celle-ci va également contenir les déformations éventuelles du spectre causées par les ailes de raies d'absorption situées hors de la gamme spectrale balayée. Cette ligne de base est typiquement fittée par un polynôme d'ordre 3 dans la base de Legendre Gauss [65]. A cela il est possible de rajouter les effets étalons parasites dont nous expliquons l'origine ci-dessous.

Étalons parasites

Comme dans la plupart des techniques de spectroscopie laser basées sur des cavités résonantes (CRDS et CEAS), nous sommes confrontés aux effets d'étalons optiques ou "franges d'interférences". L'effet de ces étalons est complexe et une étude approfondie serait nécessaire ce qui n'a pas été réalisé dans le cadre de cette thèse. Les étalons sont formés par deux surfaces optiques sur le chemin de la lumière. Sur celles-ci une partie de la lumière peut être rétro-réfléchi vers le détecteur. Cette fraction lumineuse interfère avec le signal, ce qui va induire une modulation sinusoïdale de l'intensité et donc du signal détecté. Lors du balayage en fréquence, cela va se traduire par une oscillation dont la fréquence sera inversement proportionnelle à la différence de chemin optique entre les deux parcours que la lumière a suivis pour atteindre le détecteur [49, 45, 27]. L'effet d'une frange optique sur un signal OF-CEAS est illustrée sur la figure 1.15. Celle-ci est singulièrement importante, généralement ces franges sont plus faibles, voir non visibles comme illustré sur la figure 1.14.

En pratique, en s'aidant de la fréquence d'oscillation (ν_{frange}), il est souvent possible d'identifier l'élément optique à l'origine d'une frange en remontant à la longueur de l'étalon créé. Celle-ci est obtenue en unité d'*ISL* de la cavité par :

$$\nu_{frange} = p ISL \quad (1.48)$$

$$\text{donc } L_{\text{étalon}} = \frac{L_c}{p} \quad (1.49)$$

Pour pouvoir valider l'identification de l'élément optique il suffit de le toucher légèrement ce qui va déplacer la frange. De plus, pour diminuer son amplitude en dessous de la sensibilité de l'instrument il est possible "d'incliner" l'optique afin d'éviter que la lumière soit en incidence normale, cela permet à la réflexion d'être déviée hors du chemin optique. Un moyen efficace pour réduire la frange associée à la diffusion sur la surface même du détecteur, à l'aide d'une lame quart d'onde, sera décrite en section 1.4.1.

Ces phénomènes sont en partie responsables de la limite de sensibilité des instruments basés sur des cavités résonantes [23]. Si la frange créée est résolue, il est possible d'ajouter un (ou des) terme(s) sinusoïdal(aux) à une fréquence fixée à celle de la frange et en laissant libre la phase et l'amplitude [53]. Mais le plus gros problème est que ces franges fluctuent dans le temps car sujettes aux variations mécaniques (courants d'air, vibrations) et thermiques du système. Cela en fait une source de bruit souvent dominante.

Prise en compte des modes pairs-impairs

Il est généralement nécessaire de prendre en compte les modes pairs - impairs (section 1.2.1 et [27]) dus à la géométrie en V de la cavité. Si les deux bras ne sont pas rigoureusement de la même longueur, il apparaîtra une modulation dont la période est inversement proportionnelle à l'écart entre les deux bras. Comme par construction cet écart est faible (inférieur à 1 mm) nous pouvons considérer la variation de l'écart entre un mode pair et un mode impair comme une fonction linéaire de la fréquence, fonction ajustée par le fit. La figure 1.15 montre également un fort écart entre les modes pairs et les modes impairs (carrés bleus), et le résultat de la correction qui est appliquée (ronds noirs). Encore une fois, cet effet est particulièrement prononcé sur ce spectre, certains instruments présentent un écart peu visible comme la figure 1.14 où les modes pairs-impairs ne sont pas corrigés.

Détermination de la concentration

Une fois tous les paramètres énoncés jusqu'ici pris en compte, la procédure de fit ajuste l'aire de la raie d'absorption. Connaissant le profil de raie, à l'aide de la largeur (fixée ou ajustée) et de la surface (calculée), le fit en déduit l'amplitude $\alpha_{0,exp}$ (figure 1.14) de la raie ajustée obtenue. Pour remonter à la concentration, on applique un coefficient déterminé à l'aide d'une simulation HITRAN dans les mêmes conditions expérimentales de pression et de température, ou déterminé à partir de la calibration sur un échantillon de concentration connue [66]. Le coefficient obtenu

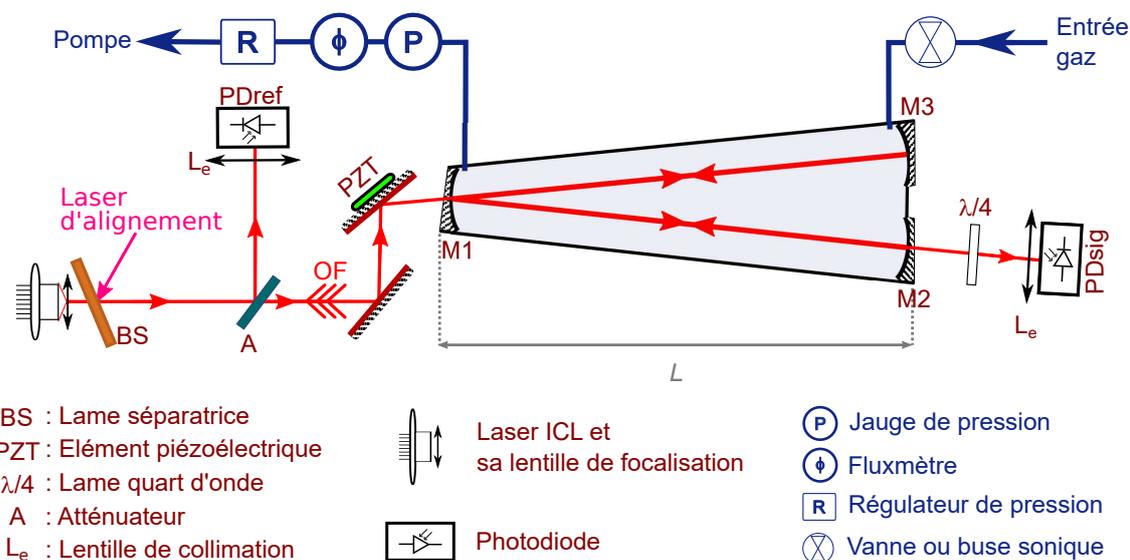


FIGURE 1.16 – Principe d'un montage expérimental d'un spectromètre OF-CEAS.

correspond à l'absorption maximale $\alpha_{0,ref}$ (en 10^{-6} cm^{-1} par fraction molaire) de la transition choisie (la plus intense de la gamme s'il y a plusieurs transitions de la même espèce). Évidemment, on utilise autant de paramètres $\alpha_{0,ref}$ que d'espèces présentes. La concentration de l'espèce ciblée dans l'échantillon est calculée avec le rapport entre la détermination de l'absorption au sommet de la raie ajustée $\alpha_{0,exp}$ et le coefficient de référence $\alpha_{0,ref}$.

Un logiciel développé sous Labview qui appelle une routine de fit développée en C réalise le traitement de données décrit ci-dessus, mais également la gestion de l'instrument, le tout en temps réel (plus de détails sont données en section 1.4.3).

1.4 Présentation d'un dispositif expérimental OF-CEAS

Dans cette partie, nous allons présenter de manière générale le dispositif expérimental OF-CEAS. Le principe d'un tel montage est représenté par la figure 1.16. Nous détaillerons différents aspects : les éléments optiques, la gestion du gaz, et l'électronique de contrôle. Durant la thèse, nous avons pu réaliser plusieurs montages OF-CEAS. Certaines modifications ont été apportées par rapport au montage décrit ici et seront détaillées dans la partie dédiée à l'application en question.

1.4.1 Partie optique

Pour obtenir un signal OF-CEAS, le faisceau laser est injecté dans une cavité en V. Le laser est placé à une distance d'une longueur de bras du miroir d'injection de la cavité, pour avoir tous les modes en phase lors du balayage en fréquence (sec-

tion 1.2.3). Il est focalisé au centre d'un des bras de la cavité (soit à $L + 1/2 L$) pour optimiser le mode matching (section 1.1). Deux photodiodes sont nécessaires pour acquérir le signal transmis par la cavité (PDsig) et incident à la cavité (PDref). Nous allons voir en détails ces différents éléments du montage optique dans cette partie.

Éléments optiques d'un montage OF-CEAS

Les instruments développés lors de ces trois ans de thèse emploient tous des lasers ICL fabriqués par Nanoplus, dont la gamme de longueur d'onde entre $4 \mu\text{m}$ et $5.3 \mu\text{m}$. Les lasers sont collimatés et nous ajoutons une lentille afin de les focaliser au centre de la cavité.

Un miroir d'injection est collé sur un élément piézoélectrique pour pouvoir contrôler finement la phase, avec la tension envoyée à cet élément (section 1.2.3). A noter qu'en comparaison au NIR, à cause des longueurs d'onde plus importantes, même sans régulation active de l'élément piézoélectrique l'alignement dans le MIR est stable sur plusieurs secondes.

Pour certaines gammes spectrales, les molécules atmosphériques présentent de fortes absorptions. Afin d'annuler l'effet sur les trajets lumineux en dehors de la cavité et de ne mesurer que le gaz circulant à l'intérieur de la cavité il est important d'égaliser les parcours hors de la cavité des faisceaux signal et référence.

Afin d'adapter le niveau de rétro-action optique, un atténuateur (A) est utilisé en entrée de cavité. Cet atténuateur peut être variable ou non. Pour faire un atténuateur variable l'utilisation d'un polariseur est possible. Attention cependant, la cavité en V a ses propres axes de polarisation (horizontal et vertical). La polarisation en entrée de la cavité doit être fixée suivant un de ces axes pour éviter d'exciter les deux familles de mode associées aux deux axes de polarisations. Atténuer tout en maintenant l'état de polarisation dans la cavité est envisageable : soit avec un polariseur unique et en tournant le laser, soit en utilisant deux polariseurs, un premier pour atténuer le laser, le second pour fixer la polarisation.

Pour enregistrer les signaux optiques, les photodiodes (PDsig et PDref) sont fabriquées par VIGO (détecteur photovoltaïque basé sur le semi-conducteur HgCdTe). Elles peuvent être refroidies à l'aide d'étage(s) Peltier intégré(s) afin d'augmenter la sensibilité tout en diminuant le bruit (gain jusqu'à un facteur 5 (cf. section 3.2) sur le rapport signal sur bruit).

Des lentilles (L_e) focalisent le faisceau sur les photodiodes afin d'augmenter le signal et limiter la lumière diffusée au niveau du détecteur (donc les franges).

Nous avons constaté cependant qu'une frange due à une réflexion parasite sur la photodiode de signal persistait. Le fait d'ajouter une lame quart d'onde entre la cavité et la photodiode en question permet de réduire significativement l'amplitude de la frange. La lame quart d'onde rend la polarisation du signal de transmission circulaire. Lorsque l'onde se réfléchit sur la surface de la photodiode, la réflexion parasite retournant vers la cavité traverse une nouvelle fois la lame quart d'onde et la polarisation de ce signal d'interférence devient alors une polarisation linéaire tournée à 90° par rapport au mode de la cavité. Elle ne pourra donc pas interférer avec le

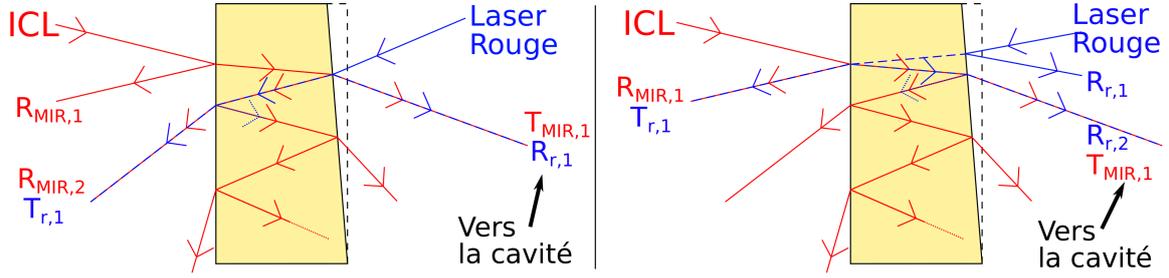


FIGURE 1.17 – Superposition du laser MIR avec un laser d’alignement dans le visible en utilisant une fenêtre ZnSe biseautée. Le faisceau MIR transmis par la fenêtre $T_{MIR,1}$ est celui injecté dans la cavité. La figure de droite propose un alignement permettant d’exploiter facilement la réflexion directe du laser MIR pour d’éventuelles mesures (voir texte).

champ intra-cavité. Une autre manière moins coûteuse, mais moins évidente à mettre en place consiste à ajuster la distance entre la photodiode (PDsig) et la sortie de la cavité afin de faire correspondre cette distance exactement à L_c [67].

Alignement d’une cavité optique dans le MIR

Dans le MIR, le faisceau laser ne se voit pas à l’œil nu, il est donc délicat de positionner les optiques et d’aligner la cavité. D’autre part, il n’est pas pratique d’utiliser des cartes thermiques. Pour ces raisons, nous avons recours à un laser annexe émettant dans le visible (typiquement 635 nm) que nous superposons au faisceau laser MIR le plus proche possible de la sortie laser. Il suffit ensuite d’aligner la cavité à l’aide de ce laser. Un pointeur laser peut par exemple être utilisé.

Spécifiquement pour le MIR, une lame séparatrice est utilisée pour pouvoir superposer un laser visible d’alignement avec le laser infra-rouge. Ce faisceau laser dans le visible simplifie grandement l’alignement. Pour réaliser la superposition, nous utilisons une fenêtre en ZnSe biseautée dans le but d’éviter de créer des franges optiques. La transmission est de 65 % pour $\lambda = 0.58 \mu\text{m}$ et 70 % pour $\lambda = 4\text{-}6 \mu\text{m}$ [68, 69]. Nous superposons les deux faisceaux à l’aide d’une caméra infrarouge.

Pour cela, les deux lasers sont placés de part et d’autre de la lame séparatrice, il suffit ensuite d’aligner le faisceau du laser MIR transmis par la lame ($T_{MIR,1}$) avec une réflexion du laser d’alignement.

Deux manières de réaliser cet alignement sont illustrées sur la figure 1.17, dans les deux cas le faisceau transmis par la lame est le faisceau que l’on envoie à la cavité. Suivant le cas de figure choisi il est possible d’exploiter la réflexion du laser ICL sur la lame ($R_{MIR,1}$) pour, par exemple, faire l’acquisition de l’émission laser (signal de référence) ou tout autres mesures. Sur la figure 1.17 (gauche), on remarque qu’en alignant le faisceau directement transmis de l’ICL ($T_{MIR,1}$) à la première réflexion du pointeur rouge ($R_{r,1}$), la réflexion du laser ICL sur la face d’entrée de la lame ($R_{MIR,1}$) n’est pas superposée à un rayon du laser rouge et ne peut donc pas être utilisée aisément. On pourra alors utiliser la réflexion sur la face de sortie $R_{MIR,2}$,

ce qui n'est pas idéal car elle est fortement atténuée. Alors qu'aligner l'ICL sur la deuxième réflexion du pointeur R_{r2} (figure de droite) permet d'aligner la première réflexion du laser (R_{MIR1}) avec le laser rouge (T_{r1}).

La cavité en V

Les cavités du laboratoire sont faites d'un seul bloc d'incois creusé pour obtenir un canal adapté à une géométrie en V. Ce canal est de 6 mm au niveau du miroir de couplage M1 (circulaire à ce niveau) et s'élargit jusqu'à 16 mm (trou oblong de l'autre côté). Deux dimensions de cavité sont adoptées au laboratoire, soit une longueur de $L = 40$ cm ou $L = 50$ cm. Le volume interne obtenu est d'environ 22 cm³ pour une cavité de 40 cm, et de 27 cm³ pour celle de 50 cm. Ce faible volume de gaz utile est un des avantages de l'OF-CEAS. Dans le NIR, la dimension du faisceau étant plus faible dans la cavité, ce volume peut être encore diminué à 12 cm³ avec une cavité de 50 cm de longueur de bras.

La cavité est équipée de bandes chauffantes permettant une régulation en température, température contrôlée via une sonde Pt1000 située en son centre.

Les miroirs (M1, M2 et M3) sont alignés et collés à des pièces en inox se vissant aux extrémités de cette cavité. L'alignement est une étape importante pour que la cavité soit bien résonante, surtout qu'une fois collés nous ne pouvons plus réajuster les miroirs. Cependant, cela permet une grande robustesse mécanique et thermique. L'étanchéité de la cellule au niveau des miroirs est également assurée lors de cette étape de collage.

Les miroirs employés lors des différentes applications ont été fabriqués par LohnStar Optics et les réflectivités sont aux alentours de 99.98 % ($\tau_k = 8.3$ μ s, pour une cavité de longueur $L = 40$ cm). Ils sont traités antireflets et sont biseautés (avec un angle $\sim 1^\circ$) pour éviter l'effet étalon entre les deux faces d'un miroir.

Repérer l'orientation du biseau des miroirs de cavité

Pour simplifier d'alignement de la cavité, il est intéressant de coller les miroirs avec le biseau orienté horizontalement. Ainsi un faisceau parallèle à l'axe optique sera dévié dans le plan horizontal ce qui rend les réglages plus faciles. Pour repérer le biseau des miroirs de la cavité, généralement nous nous basons sur la transmission d'un laser visible. Néanmoins, à cette longueur d'onde, le substrat des miroirs de cavité peut être en silicium, ce qui empêche d'aligner avec un laser dans le visible car le faisceau ne sera pas transmis.

Le montage présenté sur la figure 1.18 permet de pallier ce problème. Il s'appuie sur le fait que si le biseau du miroir de cavité est horizontal, la réflexion par ses deux faces sera dans le plan d'incidence (plan de la feuille pour la figure 1.18) du faisceau incident. Nous partons donc d'un faisceau rouge bien parallèle au plan d'incidence que l'on fait réfléchir sur les deux côtés du miroir de cavité. Il faut bien faire attention à ce que le miroir soit bien perpendiculaire au faisceau incident. Aidé de deux repères marqués d'une ligne à la hauteur du faisceau incident, il suffit de tourner le miroir

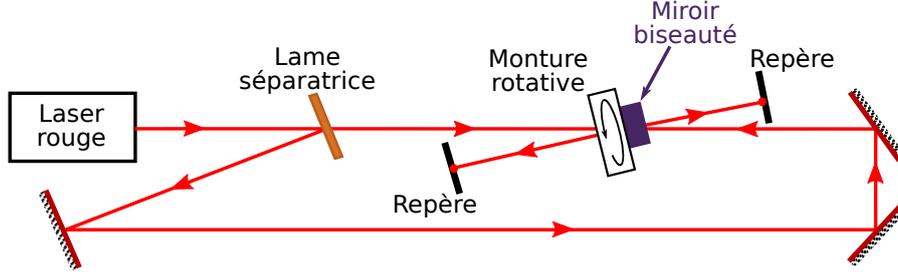


FIGURE 1.18 – Montage permettant d'identifier la direction du biseau d'un miroir de cavité.

(modifier l'orientation du biseau) afin d'avoir les deux réflexions superposées aux repères en même temps. Dans cette situation, le biseau du miroir induit une déviation horizontale du faisceau laser.

1.4.2 Gestion du gaz

Au cours des mesures il est nécessaire de maintenir constante la pression dans la cavité puisque la largeur des raies et leurs amplitudes sont directement reliées à ce paramètre. La pression est donc régulée. La figure 1.19 représente la simulation d'un spectre pour du gaz expiré avec les concentrations suivantes : 3 % de CO_2 , 3 % de H_2O et 10 ppb de NO , vers $5.26 \mu\text{m}$ à différentes pressions. Nous avons fixé le pas à $1.73 \times 10^{-5} \mu\text{m}$ pour correspondre à l' ISL d'une cavité de 40 cm de longueur.

Sur cette figure on voit bien l'intérêt de baisser la pression dans la cavité pour obtenir une bonne sélectivité lorsque plusieurs espèces se trouvent dans une même gamme spectrale. A pression atmosphérique, la largeur de raie étant plus importante (équation (1.46)), il est difficile de distinguer les différentes espèces. En diminuant la pression, il est possible de distinguer les différentes raies du spectre, notamment celles du NO qui est ciblé.

Cependant, à faible pression l'intensité et la largeur des raies sont fortement atténuées, au final le nombre de points par raies se trouve diminué, ce qui va baisser la qualité du fit et par conséquent la sensibilité.

Un compromis doit être fait entre largeur et intensité, ce qui dans notre cas amène à travailler à une pression de l'ordre de la centaine de millibar (excepté pour le continuum de l'eau, voir détails dans section 4.1.4).

Généralement, le gaz se renouvelle dans la cavité en flux continu. Dans les analyseurs développés dans le cadre de cette thèse, le flux est limité par une vanne à pointeau (ou par une buse sonique cf chapitre 2) en entrée de cavité. Le suivi du débit est fait à l'aide d'un fluxmètre. Sur la figure 1.20 nous pouvons voir l'évolution du temps nécessaire pour renouveler le gaz dans la cavité en fonction du flux ϕ , pour différentes configurations de pression (P) et de volume interne de cavité (V) :

$$t = \frac{VP}{\phi} \quad (1.50)$$

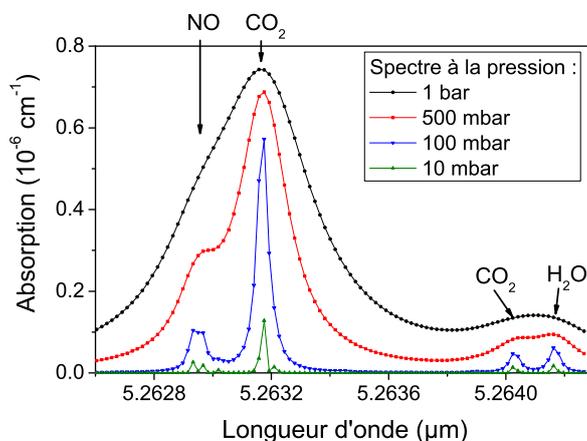


FIGURE 1.19 – Simulation de l'évolution d'un spectre vers $5.3 \mu\text{m}$ en fonction de la pression. Échantillonnage de $1.73 \times 10^{-5} \mu\text{m}$ (correspond à une cavité de longueur 40 cm). Le mélange de gaz est de 3 % de CO_2 , 3 % de H_2O et 10 ppb de NO .

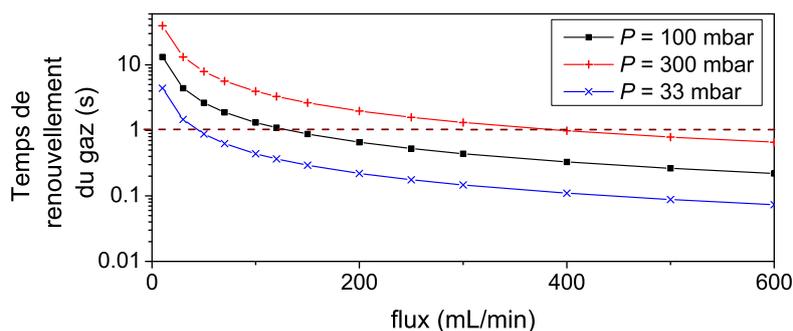


FIGURE 1.20 – Évolution du temps de renouvellement du gaz circulant dans la cavité pour différentes configurations de pression P et pour un volume interne de cavité de 22 cm^3 ($L = 40 \text{ cm}$).

Les carrés noirs correspondent à la configuration typique d'un instrument OF-CEAS dans le MIR, c'est-à-dire un volume de 22 cm^3 et une pression de 100 mbar. Les croix rouges et bleues représentent la même cavité avec une pression trois fois plus élevée et trois fois plus faible respectivement. Dans cette configuration, si l'on veut un temps de réponse de 1 seconde, un flux d'environ 100 mL/min suffit. Avec une pression 3 fois plus élevée il faut un flux 3 fois plus grand. Travailler à de plus basses pressions signifie de plus petits débits puisqu'il suffit d'avoir un flux de 45 mL/min pour renouveler le gaz en 1 seconde.

Les capteurs de pression et de flux sont placés derrière la cavité pour éviter d'être gênés par les fuites qu'ils sont susceptibles d'introduire.

1.4.3 Gestion de l'électronique du système et acquisition des données

Du point de vue de l'électronique, l'instrument doit réaliser l'acquisition des signaux de photodiodes et des différents capteurs utilisés, ainsi que leurs alimentations. De plus, il faut mettre en place la génération des rampes de courant laser et sa régulation en température. Un contrôle de la pression et de la température dans la cellule, ainsi que de l'élément piézoélectrique sont également nécessaires.

Initialement toutes les cartes électroniques nécessaires au bon fonctionnement des instruments dans le NIR étaient développées par l'équipe. La technique OF-CEAS est brevetée depuis 2003 (brevet WO03031949), et a bénéficié d'un transfert technologique avec AP2E qui commercialise maintenant des instruments appelés ProCEAS qui fonctionnent selon l'OF-CEAS. Grâce à cela nous nous sommes appuyés sur des éléments commerciaux pour développer nos instruments, et en particulier la carte électronique développée pour les ProCEAS dans le NIR. Le laser ICL a les mêmes caractéristiques électriques que les diodes lasers NIR (cf. section 2.3) contrairement aux QCL. Ainsi dans le cadre de notre collaboration avec AP2E, nous avons choisi d'utiliser leur électronique de contrôle. Pour fonctionner avec un ICL, le contrôle de la température laser a dû être adapté. La carte d'AP2E utilise un convertisseur analogique numérique (CAN) pour l'acquisition des signaux et un convertisseur numérique analogique afin de modifier certains paramètres comme la température du laser ou sa rampe. Le contrôle du miroir sur l'élément piézoélectrique est réalisé à l'aide d'un asservissement PID basé sur la symétrie des modes.

Pour piloter le tout, la carte est équipée d'un ARM9. Ce microprocesseur permet la régulation de la pression, de la température de la cavité et l'ajustement du piézoélectrique. Il gère également l'extinction du laser afin de mesurer le ring down (au sommet du dernier mode).

Absolument tout l'instrument est régi par cette carte. Elle permet à l'instrument de fonctionner sans aucune intervention une fois que tous les paramètres sont bien réglés. Il existe un logiciel ("DataAnalyser") pour modifier ces paramètres.

Depuis plusieurs années les instruments OF-CEAS au laboratoire sont contrôlés par un logiciel Labview développé pour la gestion des instruments jusqu'au traitement des données. Pour bénéficier de tous ces développements, nous avons donc dû procéder à des évolutions de ce logiciel pour pouvoir communiquer avec l'ARM9 et acquérir les signaux du CAN. Le choix de cet environnement a été fait pour permettre une facilité de modifications afin que chaque instrument OF-CEAS développé dans le laboratoire puissent communiquer avec ce logiciel. C'est également pour cela que nous avons préféré faire cet effort de développement plutôt que d'utiliser le logiciel "DataAnalyser" développé par AP2E.

1.5 Conclusion

Dans cette partie nous avons vu l'intérêt de travailler avec des cavités résonantes pour augmenter la longueur d'interaction de la lumière avec le gaz. Les cavités de haute finesse augmentent cette longueur efficace et permettent la détection de très faibles concentrations. Néanmoins, une difficulté avec les cavités de haute finesse est que les modes de résonance deviennent étroits, jusqu'à deux ordres de grandeur plus étroit que la largeur spectrale du laser.

La technique OF-CEAS tire profit de la rétro-action optique dont les effets sont : le verrouillage de la fréquence d'émission et l'affinement spectral du laser. Cette rétro-action optique améliore le couplage dans la cavité haute finesse et le verrouillage en fréquence donne lieu à des modes de résonances plus larges en transmission. Les signaux transmis par une cavité en V présentent donc des modes élargis avec un bon rapport signal sur bruit. De plus, on obtient un point de mesure par mode longitudinal de la cavité, ce qui fait des points précisément équidistants et bien définis spectralement (en fréquence). Le taux de rétro-action optique nécessaire peut différer d'un type de laser à un autre, nous avons donc mis en place une méthode pour pouvoir l'évaluer.

Nous avons également expliqué les différentes étapes pour déduire les concentrations des espèces absorbants dans la fenêtre spectrale étudiée à partir des signaux de transmission d'une cavité. Un autre avantage de la technique OF-CEAS est l'exploitation d'une mesure CRDS dans le but de calibrer l'absorption des spectres obtenus sans avoir recours à des calibrations périodiques.

Pour finir nous avons montré les différentes composantes d'un montage OF-CEAS typique dans le MIR, de la partie optique à la gestion des signaux en temps réel en passant par la gestion du gaz. Au cours de cette thèse, quatre analyseurs ont été développés selon ce schéma expérimental. Ainsi, les résultats présentés dans les chapitres suivants ont été obtenus avec différents analyseurs.

Chapitre 2

OF-CEAS dans le moyen infra-rouge (MIR)

Choisir la longueur d'onde du laser est crucial pour la molécule que l'on cherche à détecter. Il faut choisir une transition isolée de celles des autres molécules présentes dans le mélange gazeux pour avoir une bonne sélectivité, et il faut qu'elle soit assez intense pour optimiser la sensibilité de l'instrument. Pour nous aider dans cette recherche, nous avons recours à la base de données HITRAN2016 [5] qui permet de simuler l'absorption de nombreuses espèces sur de larges plages spectrales.

Dans cette partie, nous allons présenter l'intérêt de réaliser des instruments dans le moyen infra-rouge (MIR) et nous nous intéresserons aux sources lasers émettant dans cette région. Ainsi, nous expliquerons pourquoi nous nous sommes tournés vers les Lasers à Cascades Inter-bandes (ICL) pour le développement de nos instruments dans le MIR. Enfin, nous donnerons les performances obtenues avec le premier montage réalisé dans l'équipe LAME du LIPhy combinant la technique OF-CEAS avec un ICL à 4 μm . Ce montage a permis de valider que la sensibilité à la rétro-action optique des ICL est adaptée aux montages OF-CEAS et nous montrerons un cas pratique avec la détection de SO_2 .

2.1 Quel est l'intérêt d'aller dans le MIR ?

Le MIR est défini comme la région du spectre électromagnétique comprise entre 2.5 et 25 μm . La spectroscopie dans le moyen infra-rouge (MIR) possède l'avantage d'exploiter des transitions plus intenses qui se rapprochent des transitions fondamentales, ainsi la plupart des molécules gagnent typiquement un ordre de grandeur dans le MIR par rapport au NIR (Figure 1 de l'article [70]). Si l'on souhaite par exemple mesurer du monoxyde d'azote (NO) avec une sensibilité de 1 ppb à l'aide un instrument OF-CEAS, au regard de la figure 2.1 il est fortement recommandé de prendre une source laser MIR vers 5.5 μm (bande fondamentale de la molécule). Il y a donc un réel intérêt à travailler à des longueurs d'onde plus élevées pour étendre la variété de molécules et diminuer la limite de détection de nos instruments.

Originellement, la technique OF-CEAS a été développée avec des lasers à semi-conducteur dans le NIR, des diodes lasers dont la longueur d'onde d'émission est entre 1 et 2.5 μm environ. Notons tout de même qu'il n'est pas si aisé de passer dans le MIR. A ces longueurs d'onde, les développements de lasers à semi-conducteurs sont récents. Deux types de lasers semi-conducteurs existent : le Laser à Cascades Quantiques (Quantum Cascade Laser, QCL [6, 7]) disponible commercialement depuis les

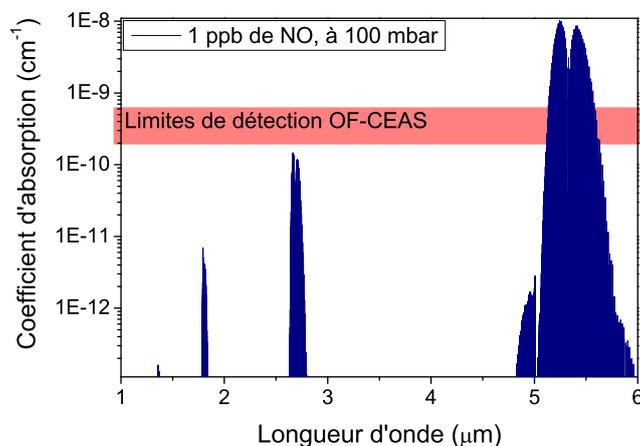


FIGURE 2.1 – Spectre d'absorption de 1 ppb de NO à une pression de 100 mbar entre 1 et 6 μm . La zone rouge représente les limites typiques de sensibilité des analyseurs OF-CEAS.

années 2000, et plus récemment (~ 2012) le Laser à Cascades Inter-bande (Interband Cascade Laser, ICL [8, 9]). Ensuite, le catalogue de l'instrumentation optique dans le moyen infrarouge est plus restreint, en particulier les miroirs de haute réflectivité sont de moins bonne qualité que dans le NIR. De plus, à ces longueurs d'onde les détecteurs sont moins sensibles. Cependant, nous verrons que l'OF-CEAS compense cette limitation car le signal optique en sortie de cavité est intense grâce à la rétroaction optique. Ainsi, pour certaines molécules, les analyseurs développés dans le MIR atteignent des performances inégalées (voir par exemple le chapitre 3, section 3.5).

2.2 Lasers à semi-conducteurs dans le MIR

Le MIR peut être exploité avec des lasers disponibles commercialement depuis les années 2000 avec le premier QCL, commercialisé par Alpes Lasers. A présent, des QCL sont disponibles dans la gamme de longueur d'onde entre 4 et 12 μm .

La combinaison d'un QCL avec l'OF-CEAS a été réalisée avec plusieurs montages dans l'équipe LAME, dont le premier en 2010 [71]. L'emploi de ce type de laser demande certaines adaptations comparées aux instruments basés sur des diodes lasers NIR initialement développés dans l'équipe. L'une des grandes différences réside dans le seuil du courant de l'émission laser. Par exemple le QCL utilisé dans [71] a un seuil de 360 mA, ce qui est environ 10 fois supérieur à celui d'une diode laser NIR. Ce courant plus élevé impose un développement électronique pour l'alimentation plus complexe puisqu'il faut garder le même niveau de bruit sur toute la rampe laser avec des courants environ 10 fois plus forts et un balayage en courant identique (~ 40 mA).

La tension est également 10 fois supérieure à celle d'une diode laser, il en résulte que la puissance consommée atteint plusieurs Watts, ce qui fait que le QCL demande une dissipation thermique plus grande. La plupart du temps, le maintien en température est fait avec un refroidissement à eau, ce qui limite grandement la réalisation

| | QCL 2010 [71] | QCL 2018 | ICL 2017 [72] | Diode laser |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Constructeur | AdTech optics | Alpes Lasers | Nanoplus | Nanoplus |
| Longueur d'onde | 5.263 μm | 5.257 μm | 5.263 μm | 2.6-3 μm |
| Courant seuil | 360 mA | 105 mA | 41 mA | 50 mA |
| Tension seuil | 12.5 V | 8.9 V | 3.5 V | 1.4 V |
| P électrique seuil | 4.5 W | 0.93 W | 0.14 W | 0.08 W |

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif de certaines caractéristiques de trois types de lasers (QCL, ICL et diode laser) monomode, en émission continue et fonctionnant à température ambiante. Les informations sont tirées des fiches techniques de l'ICL et du QCL disponibles au laboratoire, et des sites internet des constructeurs pour le QCL 2018^a et la diode laser^b. Tous les lasers mentionnés ici sont de type Distributed Feedback (DFB).

^a <http://www.alpeslasers.ch/lasers-on-stock/sbcw5309.pdf>

^b <https://nanoplus.com/en/products/distributed-feedback-lasers/>

d'instruments compacts et de faible consommation électrique.

Depuis 2012, un nouveau type de laser dans le MIR est disponible commercialement : les ICL. La principale société à les fabriquer est Nanoplus qui propose des ICL avec une longueur d'onde d'émission entre 3 et 6 μm .

Dans le tableau 2.1 nous avons placé quelques caractéristiques d'un laser ICL (Nanoplus) en comparaison de celles de deux QCL (AdTech Optics et Alpes Lasers) à la même longueur d'onde. Nous y avons aussi ajouté une diode laser (Nanoplus). Les deux QCL ne sont pas de la même génération, le premier date de 2010 (laser de l'instrument [71]), alors que le second est plus récent (2018). Tous ces lasers sont en émission continue et fonctionnent à température ambiante.

On remarque que les caractéristiques laser d'un ICL sont semblables à celles d'une diode laser dans le NIR. C'est donc naturellement que nous avons voulu tester les lasers ICL pour le développement d'instruments OF-CEAS dans le moyen infrarouge.

Néanmoins, nous pouvons tout de même souligner les développements récents concernant les QCL qui visent à une diminution du courant d'alimentation (par exemple le QCL proposé par Alpes Lasers dans le tableau 2.1), ce qui est intéressant sachant que leur gamme spectrale reste plus étendue que celle des ICL.

Pour avoir une émission monomode, les lasers à semi-conducteurs montés sur les instruments OF-CEAS au laboratoire ont tous une structure Distributed Feedback (DFB). Dans ces types de lasers, un guide optique fait office de cavité laser et est structuré périodiquement avec une période multiple de la demi longueur d'onde que l'on souhaite favoriser afin d'obtenir un réseau de Bragg [73, 74].

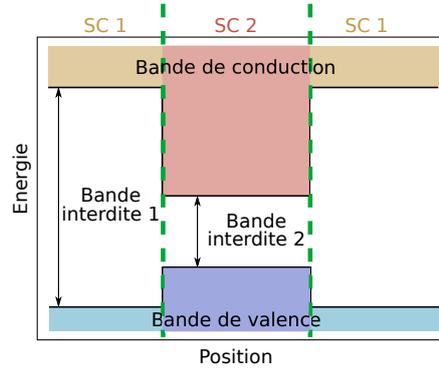


FIGURE 2.2 – Schéma simplifié d'une double hétérojonction : encadrement d'un semi-conducteur (SC 2) ayant une bande interdite de plus faible énergie par un autre semi-conducteur (SC 1) avec une bande interdite de plus grande énergie.

2.3 Structure d'un Laser à Cascades Inter-bandes (ICL)

Le principe du Laser à Cascades Inter-bandes (ou Interband Cascade Laser, ICL) a été démontré par Yang et al en 1994 [8]. La première démonstration en émission continue a été rapportée par Kim et al en 2008 [9]. Cette technologie laser est bien décrite dans les articles de Vurgaftman et al [75, 76, 77].

Pour expliquer le principe de fonctionnement d'un ICL, revenons au fondement général d'émission de lumière par un semi-conducteur qui est réalisée par la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence. Pour privilégier la recombinaison, la structure double hétérojonction (figure 2.2) est particulièrement employée (double succession de semi-conducteurs dont les bandes interdites sont différentes). Cette structure correspond à un puits de potentiel pour les électrons de la bande de conduction (et pour les trous de la bande de valence). A cause de cette structure, les bandes de valence et de conduction présentent des sous-bandes d'énergies [78], ce qui mène à deux types de transitions possibles :

- La transition inter-bande : un électron d'une sous-bande de la bande de conduction transite à la sous-bande de la bande de valence. Cette transition est illustrée par la figure 2.3a et correspond au mode de fonctionnement d'une diode laser. Un photon est généré par la recombinaison d'une paire électron-trou.
- La transition inter-sous-bande : un électron d'une sous-bande de conduction change de sous-bande. Ceci consiste en la base de fonctionnement des QCL (figure 2.3b).

Il est intéressant de noter que le courant de seuil est plus fort dans un QCL à cause de la durée de vie de l'état excité plus faible que dans une diode conventionnelle. En effet, il est de l'ordre de quelques picosecondes pour un QCL [6] alors que celui des diodes lasers et des ICL est de l'ordre de la nanoseconde [79].

Le laser ICL (figure 2.3c) exploite une transition inter-bande comme les diodes

2.3. STRUCTURE D'UN LASER À CASCADES INTER-BANDES (ICL)

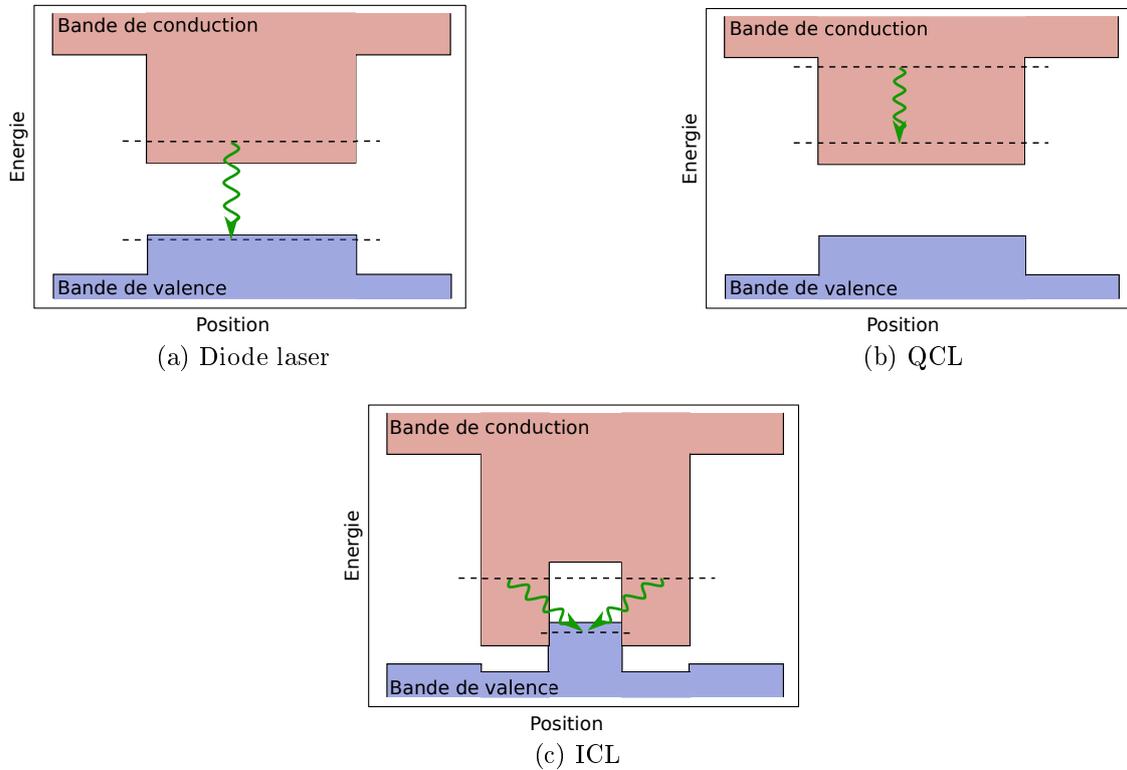


FIGURE 2.3 – Diagrammes de bandes de la zone active (où la lumière est émise) pour trois types de lasers. La bande de valence est représentée en bleue, et la bande de conduction en rouge. Les lignes pointillées représentent les sous bandes causées par le puits de potentiel créé par les doubles hétérojonctions. Les flèches vertes symbolisent la transition radiative et donc l'émission de lumière.

lasers conventionnelles. Cette transition est facilitée par la structure en W [80] dans laquelle un puits de potentiel pour les trous est encadré de deux puits de potentiel pour les électrons. Cela a pour effet d'augmenter la superposition de la fonction d'onde des électrons avec celle des trous, et donc d'accroître la probabilité de recombinaison. La longueur d'onde est quant à elle ajustée en changeant la "profondeur" de ces puits de potentiel.

La double hétérojonction est la brique de base d'un laser à semi-conducteur, que l'on peut connecter en parallèle ou en série. Dans le cas des diodes lasers, les puits de potentiel sont en parallèles : pour chaque puits de potentiel, les trous sont injectés dans la bande de valence et les électrons dans la bande de conduction. La structure en série (ou "cascade") est employée dans les lasers QCL et ICL afin de permettre une meilleure efficacité du courant en recyclant les porteurs [6]. Un électron est réinjecté par effet tunnel dans tous les puits de potentiel successivement (figure 2.4a). Ainsi un électron peut idéalement créer autant de photons qu'il y a de zones actives.

Pour mettre en cascade des zones actives, un champ électrique est appliqué. Il a

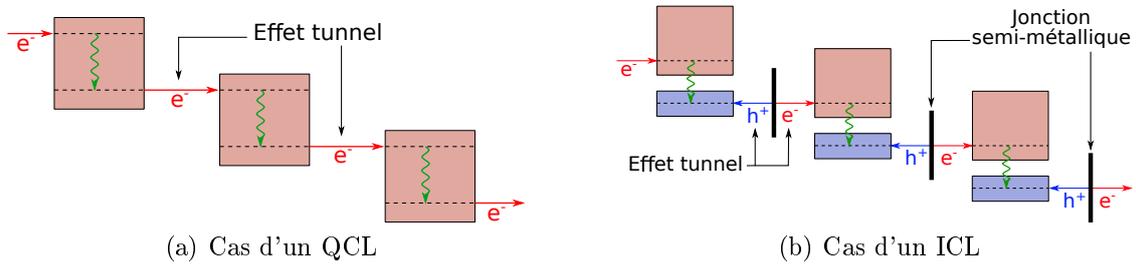


FIGURE 2.4 – Schéma de la mise en cascade de trois zones actives dans le cas d'un QCL (a) et d'un ICL (b), sous tension. La zone rouge représente la bande de conduction, celle en bleue la bande de valence. Les flèches symbolisent l'injection des porteurs : en rouge pour les électrons (e^-) ou en bleu pour les trous (h^+). La flèche verte indique l'émission d'un photon. Dans le cas d'un ICL (b), la barre noire marque la jonction semi-métallique.

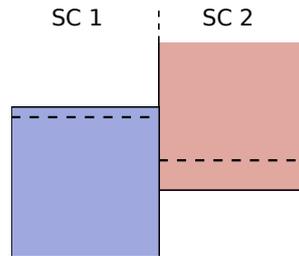


FIGURE 2.5 – Schéma simplifié d'une jonction semi-métallique. Le bleu représente la bande de valence d'un premier semi-conducteur (SC 1) et le rouge la bande de conduction du semi-conducteur suivant (SC 2). Les lignes pointillées symbolisent le niveau d'énergie d'une sous-bande.

pour conséquence de déformer les puits de potentiel afin d'aligner les niveaux électroniques de plusieurs zones actives.

Dans le cas des ICL, une jonction semi-métallique est placée entre chaque étage (jonction schématisée sur la figure 2.5). Elle est créée par la mise en contact de deux semi-conducteurs (SC 1 et SC 2) : SC 1 présente une sous-bande de la bande de valence dont l'énergie est plus élevée qu'une sous-bande de la bande de conduction de SC 2. Au niveau de cette jonction, lorsque l'on applique une tension, de nouveaux porteurs (électrons et trous) sont créés et réinjectés dans l'étage suivant par effet tunnel. Cela permet de maintenir l'inversion de population et de doper artificiellement le matériau.

Pour résumer, l'ICL est un hybride entre la diode laser conventionnelle et le QCL. Les photons sont générés par la recombinaison de paires électron-trou comme les diodes lasers, et l'efficacité de production de photons est améliorée en mettant en série différents étages actifs. De plus, la plage spectrale d'émission des lasers ICL rend accessible une partie du MIR avec des caractéristiques électriques semblables (malgré une tension d'alimentation légèrement plus élevée liée à une impédance plus

| Caractéristiques optiques et cavité | | | | Gestion du gaz | | Contrôle et acquisition | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------|----------|----------------|-------------------|-------------------------|------------------------|
| σ | 2491 cm^{-1} | L | 49 cm | ϕ P | Pas de régulation | Courant laser | ILX Lightwave |
| $\Delta\sigma$ | 2-4 cm^{-1} | ISL | 153 MHz | | | Temp. laser | Wavelength Electronics |
| Δt | 80-200 ms | F | 3900 | | | Acqu. | Carte Nat. Instrument |
| τ_k | 3.9 μs | R | 99.957 % | | | Trait. données | Labview LIPhy |

TABLE 2.2 – Tableau récapitulatif des caractéristiques du montage expérimental. σ est le nombre d'onde moyen d'émission du laser, balayant une plage spectrale de $\Delta\sigma$ en Δt pour obtenir un spectre OF-CEAS. La cavité de longueur $2 \times L$ présente une finesse F , déterminée à l'aide de la mesure de temps de ring down τ_k reliée à la réflectivité des miroirs R . La circulation de gaz est caractérisée par le flux ϕ et la pression totale au sein de la cavité P qui ne sont pas régulés ici. La dernière colonne indique l'instrumentation nécessaire au montage. Les rampes de courant sont réalisées par une alimentation ILX Lightwave LDX-3620. Le régulateur Wavelength Electronics LFI-3551 permet de contrôler la température de l'élément Peltier situé dans le laser. Le traitement de données se fait par un logiciel développé sous Labview par l'équipe.

grande, voir tableau 2.1) aux diodes lasers classiques.

2.4 Premières démonstrations de l'OF-CEAS avec un ICL (4 μm)

La première étape de ma thèse a consisté à valider la compatibilité entre le design d'un laser ICL et la rétro-action optique de la technique OF-CEAS. Manfred et al de l'université d'Oxford dans l'équipe de G. Ritchie [81] ont réalisé un premier montage un an avant nos essais [82]. Les performances semblaient peu prometteuses : une sensibilité en absorption de $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ en 2 secondes obtenues avec des signaux de faibles amplitudes et une plage d'accrochage plus faible qu'un ISL . Il a donc fallu vérifier que nous pouvions atteindre des niveaux de sensibilités proches de ceux dans le NIR avant de se lancer dans l'acquisition d'un ICL.

Dans cette section, nous exposerons la première démonstration de l'équipe de la combinaison d'un ICL avec la technique OF-CEAS avec un laser à 4 μm prêté par la société AP2E.

2.4.1 Dispositif expérimental

Dans cette étude, nous avons développé un montage OF-CEAS comme présenté en section 1.4 dont les caractéristiques spécifiques sont indiquées dans le tableau 2.2.

Pour cette première démonstration, nous n'avions pas d'électronique dédiée mais différents contrôleurs commerciaux. Les rampes de courants sont donc générées par un ILX (modèle LDX 3620) placé sur batterie pour prévenir l'ajout de bruit du secteur. La température du laser est réglée à 5°C par un contrôleur Wavelength Electronics (modèle LFI-3551)). Une carte électronique du laboratoire dédiée à la génération du ring down est à disposition. Elle est synchronisée avec une carte d'acquisition de chez National Instrument (NI) pour l'acquisition des signaux photodiodes.

Il n'y a pas de régulation de gaz, la pression est ajustée à l'aide de vannes manuelles en amont et en aval de la cavité. Le flux n'est donc pas contrôlé.

Lors de cette expérience de démonstration l'asservissement de la phase de la rétro-action optique en utilisant un miroir sur l'élément piézoélectrique n'est pas mise en place. La distance laser - cavité est donc ajustée en appliquant une tension continue nécessaire pour obtenir un profil de mode symétrique.

2.4.2 Compatibilité de l'ICL avec l'OF-CEAS

La première étape consistait à l'obtention de signaux OF-CEAS convenables. Pour enregistrer un spectre, nous appliquons une rampe de courant au laser de 30 à 70 mA. Après optimisation du montage, nous avons pu observer des signaux tels qu'ils sont représentés sur la figure 2.6. La rampe de courant nous permet de parcourir environ 800 modes, soit 4 cm^{-1} . Sur le zoom on reconnaît la forme typique des modes de cavités élargis d'un instrument OF-CEAS. Le taux de rétro-action a pu être réglé pour que la plage d'accrochage corresponde à un ISL . Les signaux sont également intenses avec un bon rapport signal sur bruit ($S/B = 320$). Un zoom sur les signaux de la photodiode de référence met en avant les perturbations du laser provoquées par la rétro-action optique. Cet effet est d'environ 1 %, à comparer aux instruments QCL où la perturbation atteint les 10 % [71].

On peut remarquer que le signal de référence ne suit pas parfaitement la tendance du signal de transmission. En conséquence, le spectre résultant apparaît avec une forte modulation sur la ligne de base, cette tendance est probablement due à une frange généralement absente (ou moins marquée) dans un instrument OF-CEAS plus optimisé, car nous rappelons que ce montage était préliminaire.

Ce montage a tout de même permis de mesurer le taux de rétro-action optique d'un analyseur OF-CEAS avec un ICL selon la méthode décrite dans la section 1.2.4. Nous obtenons une valeur de $8(2) \cdot 10^{-5}$. Ce taux est semblable aux diodes lasers dans le NIR et un ordre de grandeur plus faible que pour un QCL (10^{-3} - 10^{-4}).

Nous avons également utilisé ce dispositif pour caractériser la modification de la fréquence d'émission du laser en fonction du courant et de la température. Les résultats donnent les coefficients suivants : 0.15 nm/mA et 0.4 nm/K. Ces valeurs sont plus importantes que celles du QCL utilisé au laboratoire que nous avons pu comparer. Par exemple, la variation de la fréquence avec le courant est plus élevée d'un facteur 10 [53]. De plus, pour un même balayage en courant, la variation de la puissance optique des ICL est plus faible (d'un facteur 10 aussi). Les conséquences sont que les acquisitions peuvent être plus rapides, sur de larges gammes spectrales et avec peu de variation de la puissance optique. Cette dernière permet un niveau de

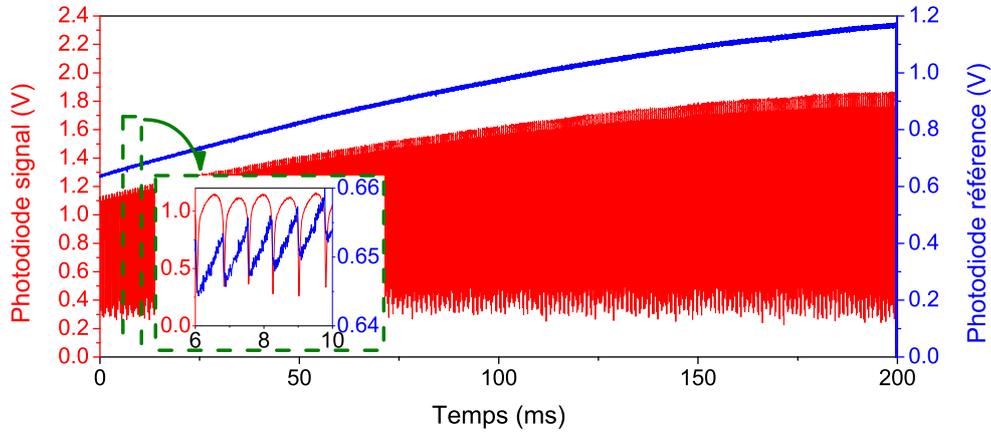


FIGURE 2.6 – Signaux OF-CEAS obtenus avec l'ICL à 4 μm . Le balayage en courant est de 40 mA en 200 ms. Ce balayage en courant représente 800 modes de résonance de la cavité, soit une plage spectrale de 4 cm^{-1} . L'encart représente un zoom sur 5 modes de résonance de la cavité. La rétro-action optique est réglée de manière à obtenir une zone d'accrochage égale à un ISL. Sur le signal de référence, on peut également apprécier la variation de la puissance laser due à cette rétro-action optique.

bruit constant le long d'une rampe de mesures.

2.4.3 Sensibilité sur un spectre

La sensibilité d'un instrument définit le plus faible coefficient d'absorption que celui-ci est capable de mesurer sans être considéré comme du bruit. Pour déterminer ce paramètre à court terme (sur un spectre, sans moyenne) nous effectuons un fit sur un spectre selon la procédure décrite dans la section 1.3.3. La sensibilité est alors déduite de l'écart-type des résidus.

Ici nous avons choisi d'étudier le spectre de l'air expiré à pression atmosphérique qui comporte des raies d'absorption du CO_2 et du N_2O . La concentration de CO_2 expirée est typiquement 4 fois supérieure à la concentration dans l'air ambiant. Un spectre avec son fit et ses résidus sont présentés sur la figure 2.7, la ligne de base du spectre expérimental a été soustraite. Pour obtenir la concentration des molécules mentionnées, nous avons calibré l'amplitude des raies d'absorption de notre spectre expérimental avec les données HITRAN. La courbe rouge représente le fit de ce spectre, l'écart type des résidus qui en ressort est de $7.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$. Au regard de la première démonstration réalisée par Manfred et al [81], nous avons amélioré la sensibilité d'un facteur 45 avec une cavité de finesse équivalente, ce qui est très prometteur sachant que ce montage n'était pas optimisé. Cette valeur est seulement 4 fois plus élevée que les sensibilités de nos montages QCL [83], avec une finesse de 6200 contre 3900 ici. Cependant, elle reste nettement plus élevée que celle dans le NIR [29, 84]. En effet, la sensibilité dans le NIR est environ 25 fois plus faible avec des

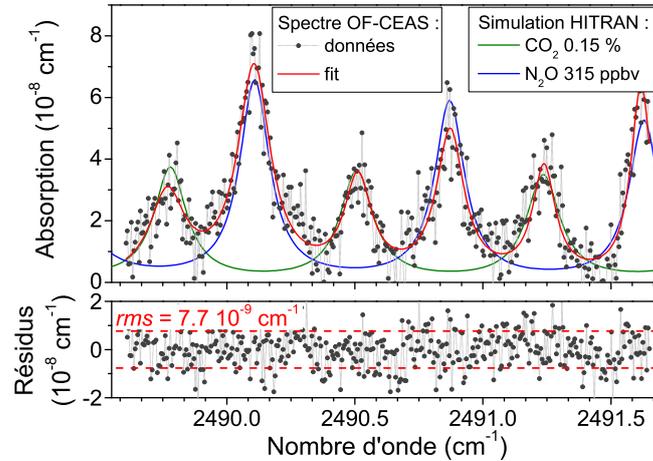


FIGURE 2.7 – *Haut* : Spectre OF-CEAS (ronds noirs) enregistré avec de l'air exhalé à 1 bar, et son fit (courbe rouge). Nous avons superposé des simulations HITRAN des espèces visibles dans la zone spectrale. La ligne de base et les franges sont soustraites. *Bas* : Résidus du fit. Un spectre représente environ 400 modes de cavité, soit 2 cm^{-1} que nous balayons en 80 ms.

finesses typiquement 5 fois supérieures à celle de la cavité utilisée dans cette étude. Par la suite, la sensibilité a encore été diminuée en améliorant la stabilité de l'instrument (asservissement de l'élément piézoélectrique, isolation de l'instrument aux vibrations, etc) et en optimisant l'alignement pour réduire les franges. Ainsi, nous avons obtenu une sensibilité de $3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ [85] avec un montage utilisant le même laser (section 4.1.4) et jusqu'à $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ [72] avec un laser à $5.26 \mu\text{m}$ (section 3.5.1). Il serait encore possible de baisser cette sensibilité en augmentant la finesse de la cavité, si les miroirs avaient une meilleure réflectivité.

2.4.4 Spectre de CO_2 pur

Dynamique de l'instrument

Pour étudier la dynamique de notre instrument, nous injectons du CO_2 pur dans la cellule afin de mesurer de fortes raies d'absorption. D'après HITRAN [5], les raies du CO_2 situées dans cette gamme spectrale sont issues de l'isotope $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ d'abondance $\sim 0.3 \%$. Sur la figure 2.8, nous voyons que les raies d'absorption obtenues présentent une amplitude de l'ordre de 10^{-5} cm^{-1} , comme notre bruit est d'environ 10^{-8} cm^{-1} , nous obtenons une dynamique supérieure à 3 décades.

Effet de la pression

Sur la figure 2.8 sont superposés des spectres de CO_2 enregistrés à plusieurs pressions, entre 58 et 200 mbar. L'aire d'une raie d'absorption augmente avec la pression. Nous nous limitons à 200 mbar car au-delà l'absorption est trop importante et l'intensité lumineuse au centre de la raie devient trop faible (voire nulle), ce qui se traduit

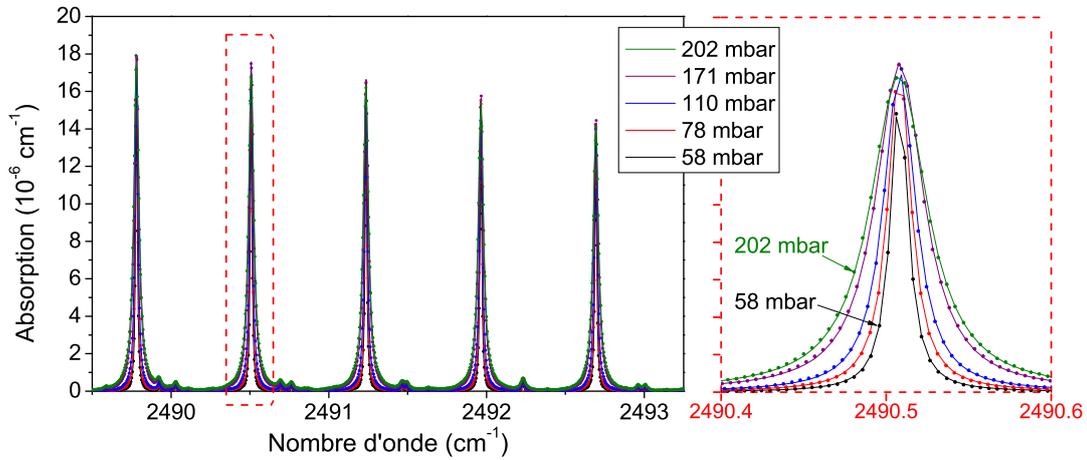


FIGURE 2.8 – Superposition de spectres du CO_2 pur à différentes pressions comprises entre 58 et 200 mbar. Un zoom sur une des raies du spectre est présenté à droite pour visualiser l'élargissement collisionnel. La ligne de base de chaque spectre a été soustraite. Pour une pression donnée, chaque spectre acquis représente 800 modes, soit 4 cm^{-1} balayé en 200 ms.

par des points manquants sur le spectre OF-CEAS. Dans ce cas, le fit ne sera plus capable de déterminer avec assez de précision la hauteur et le centre de la raie.

Sur la figure 2.8, où la partie de droite montre un zoom sur la raie centrée à 2490.5 cm^{-1} , nous pouvons apprécier l'élargissement de la raie avec l'augmentation de la pression. Vers 100 mbar, nous constatons que l'amplitude de la raie d'absorption n'augmente plus significativement avec la pression. Ainsi, comme nous l'avons abordé en section 1.4.2, nous choisissons de faire des mesures à une pression autour de 100 mbar qui permet d'obtenir une amplitude de raie nous donnant un bon rapport signal sur bruit tout en ayant une bonne sélectivité, c'est à dire en limitant le recouvrement des différentes raies d'absorptions.

Notre procédure de fit (cf. section 1.3.3) donne accès à la valeur de la demi-largeur à mi-hauteur Lorentzienne et de l'aire des raies du spectre expérimental. En laissant libre la valeur de la largeur Lorentzienne, il est possible de suivre l'évolution de ces deux paramètres avec la pression. La figure 2.9 présente la demi-largeur à mi-hauteur et l'aire de la raie centrée à 2490.5 cm^{-1} en fonction de la pression. Comme la théorie le démontre, ces deux grandeurs sont linéaires avec la pression. C'est ce que nous allons voir dans les paragraphes qui suivent.

Tout d'abord, nous avons vu au chapitre 1, que l'absorption est proportionnelle à l'intensité de la raie (équation (1.2)). Le facteur de proportionnalité dépend de la concentration mais aussi du profil de raie. Si nous calculons l'aire de la transition étudiée en intégrant l'absorption sur l'ensemble de la gamme spectrale, comme le

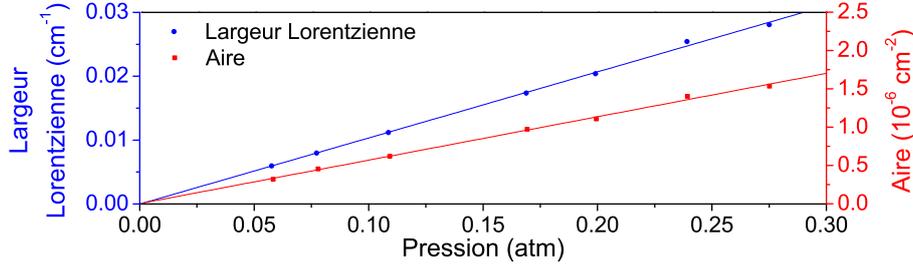


FIGURE 2.9 – Mesures de la demi-largeur à la mi-hauteur et de l'aire de la raie de CO_2 centrée à 2490.5 cm^{-1} en fonction de la pression.

profil de raie est normalisé, nous obtenons :

$$\int \alpha(\sigma) d\sigma = \int N S_{transi} \varphi(\sigma) d\sigma \quad (2.1)$$

$$= N S_{transi} \quad (2.2)$$

où $\int \alpha(\sigma) d\sigma$ représente la surface de la transition étudiée et S_{transi} l'intensité de cette même transition (en $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$). La densité volumique de molécules N peut être réécrite :

$$N = n_0 P_{totale} x_i \frac{T_0}{T} \quad (2.3)$$

avec n_0 la constante de Loschmidt ($2.686 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), P_{totale} la pression dans la cavité, x_i la fraction molaire (appelée concentration dans notre domaine), T_0 et T respectivement la température de référence (273 K) et celle du gaz. Ce qui nous donne :

$$\int \alpha(\sigma) d\sigma = S_{transi} n_0 P_{totale} x_i \frac{T_0}{T} \quad (2.4)$$

Pour un échantillon gazeux donné, S_{transi} , x_i sont des constantes et T est fixée par l'analyseur OF-CEAS. La surface de la raie est donc théoriquement proportionnelle à la pression. Ceci est bien confirmé par nos mesures. En particulier, nous n'observons aucun effet de saturation (cf. section 3.3).

Si nous nous intéressons à l'élargissement collisionnel d'un gaz pur, cette largeur s'exprime comme :

$$w_L(P, T) = \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{n_{air}} \gamma_{self} P_{totale} \quad (2.5)$$

Avec $T_{ref} = 296 \text{ K}$, P_{totale} la pression dans la cavité et n_{air} est la dépendance en température de l'élargissement γ_{air} . γ_{self} est le coefficient d'élargissement collisionnel ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$, demi-largeur à mi-hauteur HWHM) entre molécules de CO_2 . La valeur donnée par HITRAN est de $\gamma_{self} = 0.104 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une précision inférieure à 2 %. La pente que nous obtenons avec nos mesures est de $0.104(2) \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, les deux sont donc en parfait accord.

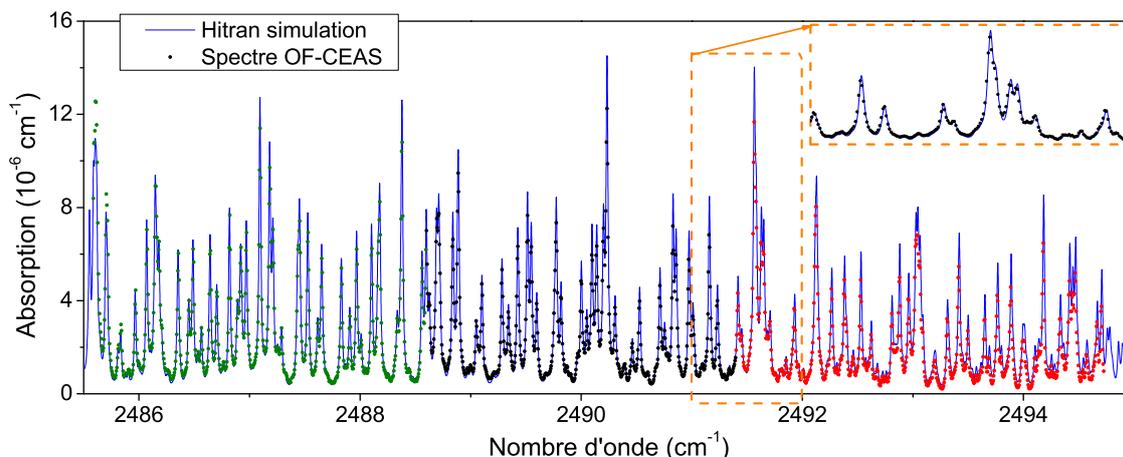


FIGURE 2.10 – Spectre de 80 ppm de SO_2 , à 92 mbar. Chaque couleur correspond à un spectre enregistré avec une température laser différente (-1.7 °C en rouge, 9.9 °C en noir et 19.6 °C en vert). La courbe bleue est la simulation HITRAN correspondante. L’encart est un zoom sur une partie du spectre afin d’apprécier l’accord entre la simulation et nos mesures.

2.4.5 Application : détection de SO_2

A l’origine, le choix de la longueur d’onde de ce laser a été définie pour la mesure du dioxyde de soufre (SO_2). Cette molécule toxique peut être produite à la suite de certains procédés industriels. C’est un polluant atmosphérique qui est susceptible de réagir avec le dioxygène et l’eau pour donner de l’acide sulfurique. Ce phénomène est par exemple responsable des pluies acides qui ont de fortes répercussions environnementales. C’est pour ces enjeux que la société AP2E souhaite développer des instruments pour contrôler l’émission de SO_2 , et avait à disposition un laser ICL à 4 μm .

Spectre large du SO_2 avec un ICL

Au vu de nos résultats sur l’air ambiant à pression atmosphérique, nous nous sommes intéressés aux performances du système pour la détection de SO_2 . Nous avons à notre disposition pour réaliser ces analyses une bouteille avec 100 ppm \pm 2 ppm de SO_2 dilué dans du N_2 . Il a fallu baisser la pression dans la cavité (92 mbar) pour résoudre les nombreuses raies de SO_2 présentes dans le spectre (figure 2.10).

Pour tester le balayage en courant et température du laser, nous enregistrons le spectre le plus large possible. Nous parcourons avec le laser 800 modes de cavité (4 cm^{-1}) à l’aide d’une rampe de courant sur 200 ms. Afin d’élargir la couverture spectrale, nous réalisons trois spectres en modifiant la température du laser : -1.7, 9.9 et 19.6 °C. La combinaison des trois enregistrements est visible sur la figure 2.10, cela forme un spectre couvrant 9 cm^{-1} . Nous pouvons ainsi constater qu’il est possible de balayer une grande plage de fréquence tout en gardant un bon accord avec HITRAN.

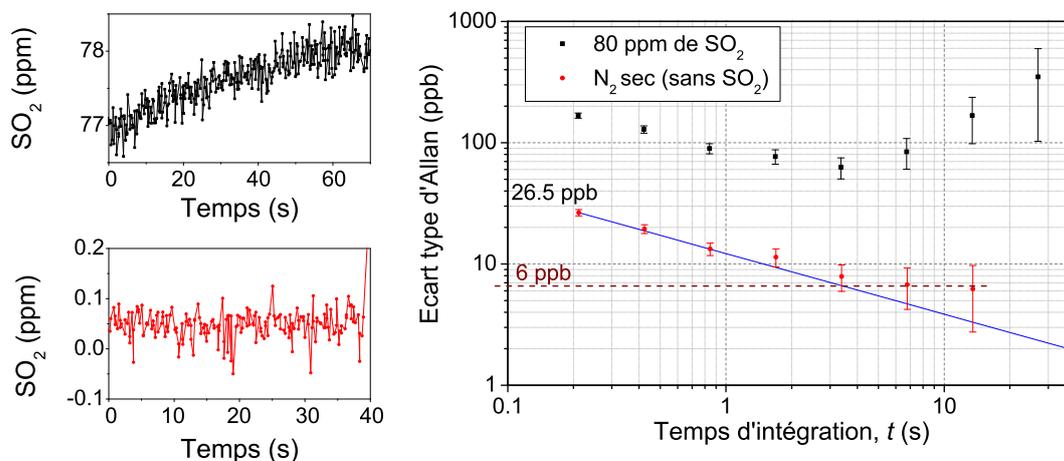


FIGURE 2.11 – Écart type d'Allan pour deux échantillons gazeux, en noir : la bouteille légèrement diluée de SO_2 et en rouge : azote sec, ne contenant pas de SO_2 . A droite est présentée la stabilité des mesures. La courbe bleue représente une droite de pente $1/\sqrt{t}$ caractéristique d'un bruit blanc de fréquence.

La concentration de SO_2 circulant dans la cavité est inférieure à celle de la bouteille, sûrement à cause de fuites sur la ligne de gaz. La simulation a donc été ajustée à 80 ppm de SO_2 .

Limite de détection sur les mesures de SO_2

L'écart type Allan permet d'évaluer le temps optimal qui donnera la meilleure sensibilité de l'instrument [86, 87, 88]. Appliqué à nos mesures, cette analyse donne la sensibilité en fonction du temps d'intégration, comme montrée sur la figure 2.11. La pente est caractéristique du type de bruit dominant dans le système. Ici la courbe bleue représente une pente négative de $1/\sqrt{t}$, typique d'un bruit blanc de fréquence¹. Enfin, après un certain temps d'intégration la courbe atteint un minimum puis remonte à cause des dérives de l'instrument. Ce minimum représente la limite de stabilité du système ou en d'autres termes le temps d'intégration optimal qui donnera la meilleure sensibilité de l'instrument.

Nous avons fait cette analyse de stabilité pour deux échantillons gazeux : le premier provenant de la bouteille légèrement diluée de SO_2 , et un second ne contenant pas de SO_2 . La structure du mélange de ~ 80 ppm de SO_2 est, comme on peut le voir sur la figure 2.10, plutôt complexe ce qui rend le fit délicat à mettre en place. Nous choisissons donc de ne traiter uniquement qu'une faible zone du spectre (environ 0.3 cm^{-1} , figure 2.12). Le premier point de l'écart type de Allan des deux mélanges ne coïncident pas. Cet écart provient du fit du spectre de SO_2 qui n'est pas simple, c'est pour cette raison que les résidus sont plus élevés (écart-type sur les résidus de $3.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, voir figure 2.12). Cela se voit également sur la partie de gauche de

1. Bruit dont l'énergie est uniformément répartie sur toutes les fréquences

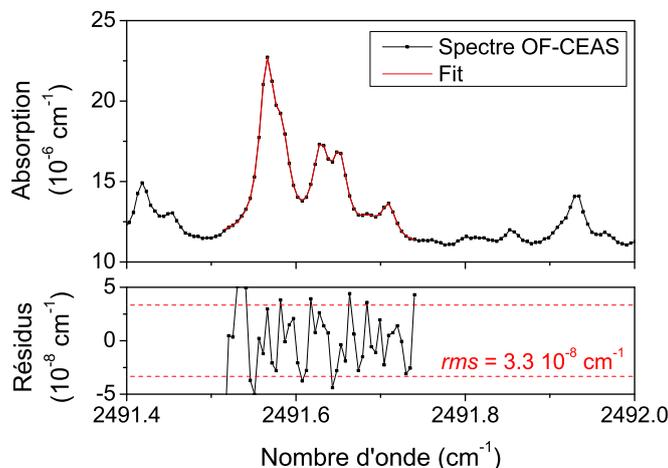


FIGURE 2.12 – Spectre OF-CEAS du SO_2 à 92 mbar (points noirs), et son fit (courbe rouge) sur une faible zone spectrale (0.2 cm^{-1}) du spectre total (3.8 cm^{-1}). En dessous sont représentés les résidus du fit, dont l'écart-type est de $3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$.

la figure, le bruit sur les mesures de concentration est plus élevé sur l'échantillon contenant du SO_2 que sur les mesures dans l'azote sec. L'idéal aurait été de travailler à faible concentration, c'est pour cela que nous nous intéressons aux résultats donnés par le mélange sans SO_2 , plus représentatif de la limite de détection de l'instrument. D'après la courbe donnée par l'azote, la limite de détection en 200 ms est de 26.5 ppb, et nous voyons qu'il est possible de moyenner les mesures jusqu'à 10 s où la limite de détection est estimée à 6 ppb.

Comparaison avec la littérature

Les instruments les plus sensibles pour la mesure du SO_2 sont basés sur de la détection photoacoustique [89, 90].

Waclawek et al [89] réalisent une mesure dans le moyen-infrarouge en exploitant la transition à $7.4 \mu\text{m}$. Dans cette bande les raies de SO_2 ont une section efficace 100 fois plus intense que sur la bande à $4 \mu\text{m}$. Malgré cela, ils obtiennent une limite de détection de 63 ppb en 1 s (limité par le laser particulièrement bruyant).

La plus faible sensibilité sur la mesure de SO_2 est de 328 ppt en ~ 25 secondes, atteinte par Gondal et al en 2001 [90] avec un laser pulsé à 300 nm. Ils utilisent un laser pulsé Nd :YAG à 355 nm comme pompe d'un MOPO (Master Optical Parametric Oscillator). L'un des points forts de l'UV est qu'il y a une transition électronique très intense (section efficace de $\sim 20 \times 10^{-18}$, soit 10 fois plus forte qu'à $7.4 \mu\text{m}$). Par contre, elle est également fortement dissociative ce qui rend impossible l'utilisation de cavité haute finesse.

Les résultats obtenus par OF-CEAS à $4 \mu\text{m}$ avec un montage préliminaire sont prometteurs. Une optimisation du montage pourrait permettre de s'approcher de l'état de l'art, et ce avec un instrument plus compact.

2.5 Conclusion

Nous avons vu l'intérêt à travailler dans le MIR pour la détection de traces. Deux types de lasers sont disponibles dans cette gamme de longueurs d'onde, l'ICL et le QCL. L'ICL possède l'avantage d'avoir des caractéristiques électriques proches de celles des diodes lasers dans le NIR traditionnellement employées en OF-CEAS. C'est pour cette raison que nous nous sommes tournés vers ce type de laser pour nos développements instrumentaux dans le MIR, dans la gamme où les ICL existent, soit les longueurs d'onde inférieures entre 3 et 6 μm .

Le premier prototype de spectromètre OF-CEAS basé sur un ICL développé dans l'équipe, malgré un montage préliminaire, a donné des résultats prometteurs en termes de sensibilité et de limite de détection : un gain d'un facteur 45 sur la sensibilité comparé à la première démonstration d'un OF-CEAS couplé avec un ICL réalisé un an plus tôt dans une autre équipe [81]. Pour illustrer les performances de l'analyseur, une limite de détection de la molécule de SO_2 au niveau de 6 ppb (en 7 s) est démontrée. Ces deux résultats sont très prometteurs et montrent le potentiel des ICL dans nos montages dans le MIR pour de nouveaux projets, comme la détection du NO (cf. chapitre 3).

Chapitre 3

Mesures de traces de monoxyde d'azote (5.26 μm)

La détection du monoxyde d'azote est motivée par l'étude de la chimie atmosphérique [30, 31, 32] mais également dans le domaine médical, en particulier pour l'analyse de l'air expiré dans lequel nous sommes impliqués. Dans ce chapitre, nous discuterons des performances et de l'effet de la saturation optique d'un instrument OF-CEAS dédié à la mesure du NO, élaboré dans le cadre de la thèse.

3.1 Pourquoi mesurer la concentration de NO dans l'air exhalé ?

Analyse de l'air expiré

Le monoxyde d'azote (NO) est une molécule très étudiée dans le domaine médical pour l'analyse du souffle [37]. C'est un marqueur d'inflammation pulmonaire reconnu et étudié pour le diagnostic de maladies telles que l'asthme [38], la mucoviscidose [91, 92], ou la bronchiectasie [93]. Plus particulièrement, ce travail de thèse dont l'objectif central est la réalisation d'un analyseur de traces de NO, a été motivé par une application liée au contexte de la transplantation pulmonaire. Ce sujet est mené en collaboration avec Raphaël Biot, médecin au CHUGA, et financé par ANR BreathDiag. Ce projet s'inscrit dans le contexte de l'évaluation de la qualité des greffons pulmonaires en vue d'augmenter le nombre de greffons disponibles et de lutter contre la pénurie d'organes à laquelle il faut faire face actuellement. Une solution mise en place par certaines équipes de chirurgiens, consiste en l'évaluation ex-vivo des greffons pulmonaires par la technique dite d'Ex Vivo Lung Perfusion (EVLP). Cette méthode (dont le lecteur pourra trouver plus de détails dans [94, 95, 96, 97]) consiste en la perfusion et la ventilation d'un poumon en dehors du corps humain. L'organe est placé dans une enceinte stérile où la température est contrôlée afin d'être évaluée. Le poumon peut également être reconditionné (pour améliorer ses capacités physiologiques), ce qui peut permettre l'utilisation de greffons pulmonaires initialement récusés pour la greffe [98, 99].

Jusqu'à présent, la sélection des greffons repose sur des critères plutôt qualitatifs : la faible résistance artérielle, la bonne capacité d'échanges gazeux et l'absence de formation d'œdème pulmonaire [97]. Dans l'objectif d'augmenter le nombre de greffons disponibles, ces critères ne sont pas suffisants, et l'évaluation de paramètres

physiologiques devient essentielle [39]. Le NO est reconnu comme marqueur permettant l’évaluation des lésions d’ischémie-reperfusion (lésions dues à la restauration du flux sanguin après une privation temporaire) en particulier lors de greffes de poumon [100]. Les instruments OF-CEAS répondent à ce besoin, c’est pour cette raison que nous avons collaboré dans ce projet et nous sommes intéressés à la mesure de la concentration de NO dans l’objectif de quantifier le NO produit de manière endogène par le poumon ex-vivo.

Cette mesure est réalisée selon un protocole qui a été validé dans le cadre de notre collaboration avec R. Briot pour la mesure du NO [39]. L’instrument est connecté au respirateur de l’EVLIP et vient prélever une fraction du gaz expiré, car elle nécessite d’être non invasive. Le volume du gaz à analyser disponible n’est pas illimité. En effet, il est essentiel que l’échantillon de gaz prélevé soit faible (au maximum ~ 200 sccm¹) pour ne pas perturber la circulation de gaz. De plus, le souffle contient plusieurs centaines d’espèces de molécules gazeuses, c’est pour cela que la mesure se doit d’être sélective. Elle doit également se faire en temps réel, avec un temps de réponse sous la seconde pour résoudre les cycles respiratoires imposés par le respirateur. De plus, l’analyseur ainsi développé doit être facile d’utilisation pour un opérateur sans formation particulière. La concentration de NO dans le souffle est entre 1 et 10 ppb, ainsi la sensibilité recherchée est sub-ppb.

Instruments existants pour la mesure sub-ppb du NO

Dans l’objectif d’atteindre des sensibilités sub-ppb, il y a eu plusieurs développements instrumentaux pour la détection de traces de NO, tant pour le domaine de la chimie atmosphérique que pour l’analyse du souffle (voir références dans [101, 102]). La mesure directe du NO exploite les transitions dans le MIR [83, 103, 104, 105, 106, 107] puisque c’est dans cette région que les transitions sont les plus intenses (figure 2.1). Ce sont majoritairement des instruments basés sur des QCL nécessitant un refroidissement à eau et donc difficilement transportables. Une autre méthode de mesure (indirecte) utilise la conversion du NO en NO₂ en présence d’ozone (O₃) (réaction chimique 3.1). La molécule de NO₂^{*} métastable se désexcite et peut ensuite être mesurée directement dans le proche UV par CRDS [108, 109] ou en détectant la luminescence lors de la désexcitation du NO₂^{*}. C’est le principe des analyseurs à chimiluminescence [110] décrit par l’équation (3.2) où la molécule de NO₂^{*} métastable émet un rayonnement de longueur d’onde entre 0.6 et 3 μ m.



Parmi les analyseurs les plus performants, on trouve un analyseur à chimiluminescence [111], dont la limite de détection est de 6 ppt (2σ) en 1 min. Il possède un temps de réponse de 10 s, et a besoin d’un flux de 1 L/min. Un avantage des instruments à chimiluminescence est leur large dynamique (de quelques ppt jusqu’à la centaine de ppm). En revanche, pour atteindre ces performances, cet instrument nécessite une

1. sccm : Standard Cubic Centimeters per Minute, cm³/min.

calibration régulière (deux fois par jour dans le cadre des expérimentations réalisées dans [112]), ainsi il est indispensable d'avoir une bouteille d'air zéro et d'un mélange de référence à disposition.

Il existe un instrument avec un temps de réponse plus court (1 seconde) tout en gardant la sensibilité sub-ppb, il est basé sur la technique CRDS [109, 113]. C'est une mesure indirecte du NO (détection de NO₂ à 405 nm). Sa limite de détection est inférieure à 30 ppt (1 σ) sur 1 s et descend sous les 4 ppt après 1 min. Cet instrument répond donc aux besoins de l'analyse du souffle en terme de temps de réponse sauf qu'il nécessite un flux de 1.5 L/min. De plus, il est nécessaire d'avoir une bouteille de dioxygène (transformé en ozone par photolyse), ainsi qu'un générateur d'air zéro (pour la ligne de base).

L'instrument effectuant une mesure directe le plus sensible repose sur une cellule multi-passages, il s'agit d'un analyseur commercial (Aerodyne Research) [103]. Sa limite de détection est de 10 ppt en 180 s (45 ppt en 1 s), son temps de réponse est de 30 s avec un flux de 1 L/min.

Au vu des instruments les plus performants, aucun ne présente les spécifications nécessaires pour l'étude menée dans le cadre de l'ANR BreathDiag : la sensibilité est suffisante mais le temps de réponse est trop grand et/ou le flux nécessaire est trop important. C'est pourquoi nous intervenons dans le projet, afin de répondre aux besoins pour l'analyse de l'air expiré à l'aide d'un développement instrumental sur la base de l'OF-CEAS qui est particulièrement bien adapté à cette application [39]. Dans la suite de ce manuscrit, nous montrerons que les performances de l'instrument conçu au LIPhy (détaillé plus loin dans ce chapitre, section 3.5) ouvrent de nouvelles perspectives notamment pour des applications en chimie atmosphérique où les sensibilités peuvent être encore plus exigeantes (au niveau de quelques ppt [33, 34, 35, 36]).

3.2 Dispositif expérimental

Nous avons mis au point un analyseur OF-CEAS selon le schéma détaillé dans la section 1.4 dont les spécifications sont recensées dans le tableau 3.1.

La figure 3.1 représente un spectre large bande de l'air expiré simulé par HITRAN. On remarque que le fond continu de l'eau est plus faible dans la zone spectrale autour de 1900 cm⁻¹. En tenant compte des interférents présents dans le souffle, nous avons sélectionné le doublet du NO centré à 1900.07 cm⁻¹ qui est relativement isolé et intense. Le laser ICL centré à 1900 cm⁻¹ est fourni par Nanoplus. Au regard du catalogue disponible sur le site internet du constructeur il paraît simple d'obtenir ce type de laser entre 3 et 6 μ m. Cependant dans notre cas une année s'est écoulée entre la date initiale de livraison et l'arrivée du laser au laboratoire. En effet, il semblerait qu'à l'heure actuelle le procédé de fabrication ne soit pas assez maîtrisé et/ou reproductible sur toute la gamme de longueurs d'onde proposée.

Les rampes de courant appliquées au laser sont fixées afin de balayer une gamme spectrale d'environ 0.6 cm⁻¹, entre 1899.56 et 1900.15 cm⁻¹. Ainsi sur un même spectre nous visualisons le doublet du NO, ainsi qu'une raie de CO₂ et H₂O pour également mesurer ces deux espèces présentes dans le souffle. Un spectre s'effectue en

3.2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

| Caractéristiques optiques et cavité | | | | Gestion du gaz | | Contrôle et acquisition | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------|-----------|----------------|----------|-------------------------|---------|
| σ | 1900 cm ⁻¹ | L | 40 cm | ϕ | 150 sccm | Contrôle | Carte |
| $\Delta\sigma$ | 0.6 cm ⁻¹ | ISL | 187.5 MHz | | | Acquisition | AP2E |
| Δt | 180 ms | F | 11400 | P | 107 mbar | Traitement | Labview |
| τ_k | 9.70 μ s | R | 99.986 % | | | données | LIPhy |

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des caractéristiques du montage expérimental pour la détection du NO à 5.26 μ m. Pour obtenir un spectre OF-CEAS, le laser (nombre d’onde moyen d’émission σ) est balayé une plage spectrale de $\Delta\sigma$ en une durée Δt . La cavité de longueur $2 \times L$ présente une finesse F , déterminée à l’aide de la mesure de temps de ring down τ_k permettant d’en déduire la réflectivité des miroirs R . La circulation de gaz est caractérisée par le flux ϕ et la pression totale au sein de la cavité P . La dernière colonne présente les systèmes de contrôle et acquisition électronique des capteurs et du laser. Le traitement de données est réalisé par un logiciel développé sous Labview par l’équipe.

180 ms, cependant le temps de réponse de l’instrument est ~ 1 s puisqu’il est limité par le temps de renouvellement du gaz dans la cavité. L’équation (1.50) nous donne ~ 0.94 s de renouvellement du gaz pour une cavité de volume 22 cm³ dont le débit est de 150 sccm et où la pression est de 107 mbar.

La société AP2E produit des instruments basés sur la technique OF-CEAS dans le NIR. Nous avons donc décidé de mettre au point cet analyseur avec une partie des éléments fournis par AP2E, dans le cadre de notre projet ANR BreathDiag, comme la monture du laser, la cavité et la carte électronique. Actuellement, ces éléments sont disposés de manière indépendante sur une table optique (figure 3.2) afin de simplifier l’alignement et l’optimisation du montage jusqu’aux performances actuelles (cf. section 3.5). Un avantage de se servir des éléments fournis par AP2E est qu’il sera par la suite aisé de rendre compact l’instrument. L’objectif final est qu’il soit de la dimension d’un rack industriel 19 pouces, soit $45 \times 59 \times 13$ cm³.

Nous avons vu dans la section 1.4.3, que pour gérer les différentes régulations et l’acquisition des signaux nous pouvons tirer profit de la carte AP2E, ce que nous avons fait. Cependant, nous avons procédé à quelques modifications puisque pour la régulation de la pression dans la cavité, AP2E utilise une pompe à vitesse réglable alors que dans notre cas nous utilisons une électrovanne associée à une pompe à débit constant. De plus, nous avons ajusté l’électronique pour que nos capteurs de pression et de flux (différents de ceux utilisés par AP2E) soient compatibles avec la carte. Il n’y a pas de régulation du débit puisque celui-ci est limité par une buse sonique à 150 sccm. Dans un souci de continuité entre les instruments réalisés dans l’équipe, un développement spécifique a été mené sur notre logiciel Labview de gestion et traitement de données OF-CEAS, afin que celui-ci puisse communiquer avec la carte AP2E plutôt que d’utiliser le logiciel embarqué "DataAnalyser" section 1.4.3.

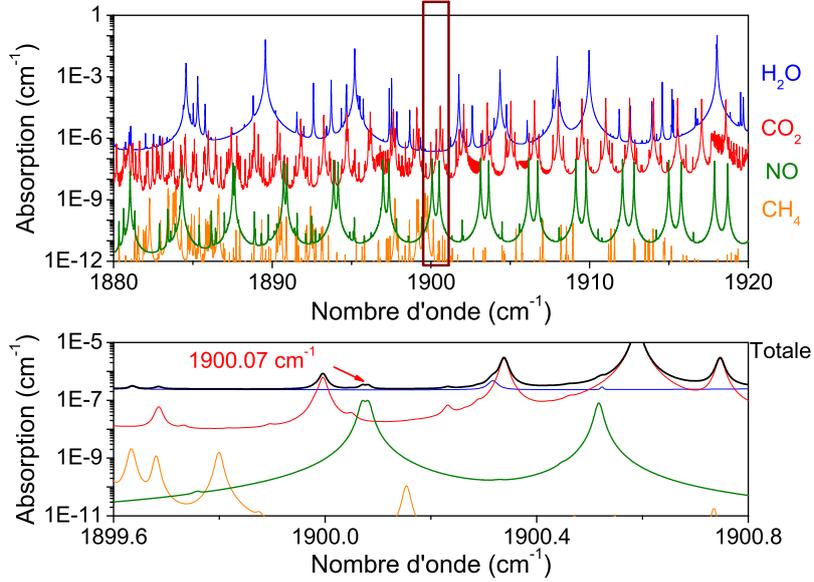


FIGURE 3.1 – Spectre simulé selon la base de données HITRAN à 100 mbar. Les concentrations typiques des différentes espèces de l'air exhalé sont : 3 % de CO_2 et H_2O , 10 ppb de NO , et 6 ppm de CH_4 . Le spectre du bas est un zoom de la zone encadrée où le niveau du fond continu dû à la vapeur d'eau est le plus faible. La courbe noire représente l'absorption totale.

Etude des photodiodes dans le MIR

On reprend la fonction de normalisation d'un spectre sans absorption (la ligne de base) donnée par l'équation (1.45) :

$$\alpha_{cav}(m) = \frac{1}{c\tau_k} \sqrt{\left(\frac{Vsig}{Vref}\right)_k \times \left(\frac{Vref}{Vsig}\right)_m} \quad (3.3)$$

En utilisant la propagation des incertitudes (non corrélées), nous obtenons pour la mesure de l'absorption d'un mode m l'expression des fluctuations de la ligne de base suivante :

$$\delta\alpha_{cav} = \alpha_{cav} \times \sqrt{\left(\frac{\delta\tau_k}{\tau_k}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2} \quad (3.4)$$

où α_{cav} représente la valeur moyenne de l'absorption de la ligne de base, $\delta\tau_k$ le bruit sur la mesure du ring down, et δV le bruit *rms* supposé identique pour les deux photodiodes (ainsi que le signal V). En pratique, il est possible de moyennner la mesure du ring-down pour diminuer le bruit sur cette mesure, ce qui rend négligeable cette contribution dans les fluctuations de la ligne de base. Ainsi, un des facteurs limitant la sensibilité est le bruit sur les photodiodes.

Nous avons à notre disposition plusieurs photodiodes dans le MIR fabriquées par VIGO (unique fournisseur à l'heure actuelle dans cette gamme de longueur d'onde, ~ 800 € / photodiode), chacune est équipée d'un circuit d'amplification conçu au

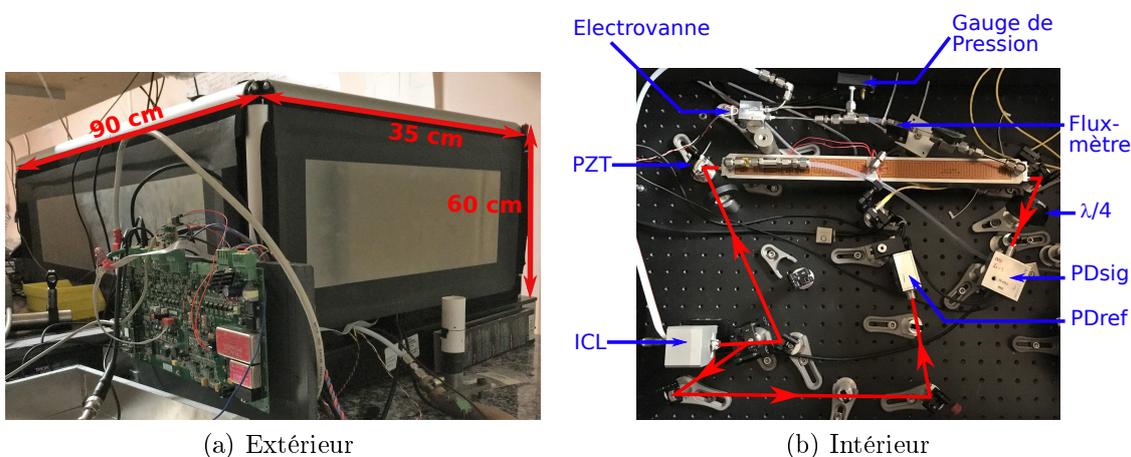


FIGURE 3.2 – Photographies de l'instrument réalisé pour la mesure du NO. (a) Boîte contenant les éléments optiques avec la carte électronique en premier plan. (b) Intérieur de la boîte. Le montage complet, sans la pompe, pèse 35 kg.

laboratoire. Ces photodiodes n'ont pas toutes les mêmes caractéristiques (nombre d'étages de refroidissement Peltier, et plage de longueurs d'onde différentes). Les caractéristiques des photodiodes disponibles pour l'analyseur NO sont recensées dans la tableau 3.2.

Nous avons acheté des photodiodes optimisées pour notre longueur d'onde mais un des problèmes avec les détecteurs MIR vendus par VIGO réside dans la disparité des performances. Ici, les trois photodiodes sont dans la même gamme de longueur d'onde (PVI-6, PVI-2TE-6 et PVI-4TE-6), avec des circuits électroniques et d'alimentations identiques. Pourtant, elles ne présentent pas le même bruit à la température ambiante. Nous n'avons pas poursuivi les mesures avec la PVI-2TE-6 malgré son faible bruit car refroidie elle introduisait une structure erratique au niveau de son bruit.

Le rapport signal sur bruit (S/B) est évalué en détectant un faisceau laser focalisé. Le laser est réglé à une consigne de courant constante identique pour toutes les mesures. Le gain des photodiodes est également semblable pour toutes les photodiodes testées.

En conclusion de cette étude, refroidir les photodiodes permet de gagner un facteur 5 sur le rapport signal sur bruit voire jusqu'à un facteur 10 dans le cas de PVI-4TE-6.

Dans notre montage, nous avons choisi les photodiodes PVI-4TE-6 et PVI-2TE-4 puisqu'elles affichent le meilleur rapport signal sur bruit. La photodiode PVI-4TE-6 est la photodiode de signal (refroidi à ~ -70 °C). La photodiode PVI-2TE-4 est positionnée comme photodiode de référence. Cette dernière fonctionne à température ambiante pour plus de simplicité et parce qu'elle a le même niveau de bruit, refroidie ou non. Nous n'avons pas pu nous servir de la photodiode PVI-2TE-6 car son comportement à basse température contenait des dysfonctionnements au moment de la

3.3. ETUDE DE LA SATURATION OPTIQUE

| Référence constructeur | Capteur (mm ²) | Lentille intégrée | Nb. TEC | λ (μm) | B_{rms} (mV) | | S/B | |
|------------------------|----------------------------|-------------------|---------|-----------------------------|----------------|--------|------|--------|
| | | | | | amb. | refrd. | amb. | refrd. |
| PVI-6 | 1×1 | oui | 0 | 6 | 15 | – | – | – |
| PVI-2TE-6 | 1×1 | oui | 2 | 6 | 0.3 | NOK | – | – |
| PV-4TE-6 | 0.1×0.1 | non | 4 | 6 | 2.9 | 0.9 | 130 | 1810 |
| PVI-2TE-4 | 1×1 | oui | 2 | 4 | 0.4 | 0.35 | 55 | 320 |

TABLE 3.2 – *Caractéristiques des différentes photodiodes à disposition au laboratoire. Nb. TEC correspond au nombre d'étages Peltier installé pour le refroidissement de la photodiode. Le bruit et le rapport signal sur bruit (S/B) sont indiqués à température ambiante (amb.) et avec le refroidissement (refrd.) de la photodiode.*

construction du spectromètre.

3.3 Etude de la saturation optique

Après avoir développé le montage expérimental présenté, nous avons rapidement constaté une incohérence entre la concentration de NO d'un échantillon gazeux connu (bouteille calibrée) et l'amplitude d'absorption mesurée par l'instrument. Nous allons voir dans cette partie que cet effet est dû à la saturation optique, et nous présenterons une méthode pour la prendre en compte dans notre procédure de mesure.

La concentration est proportionnelle à la diminution de l'intensité lumineuse (équation (1.15)). Cependant ceci n'est plus le cas pour de fortes intensités intra-cavités, c'est un effet de la saturation optique [114]. Au regard des niveaux d'énergie, le signal d'absorption provient de l'excitation d'un nombre de molécules proportionnel à la concentration de l'espèce considérée. La saturation optique provient de la présence d'un nombre significatif de molécules à l'état excité. Dans ce cas, les molécules ne participent plus à l'atténuation de l'intensité optique, mais en plus elles génèrent de l'émission stimulée qui augmente le signal transmis par la cavité. Concrètement, l'association de ces deux effets se traduit par une mesure de l'absorption moléculaire plus faible que celle attendue. Et dans le cas limite, le milieu peut devenir transparent si la moitié des molécules sont à l'état excité car il y a la même probabilité d'avoir de l'émission stimulée que de l'absorption.

3.3.1 Mise en évidence

La saturation optique dépend à la fois de l'intensité intra-cavité et du temps de vie des molécules à l'état excité. Une manière de réduire ce temps de vie est d'accroître le nombre de collisions, en d'autres termes la saturation dépend également de la pression. Ainsi, pour vérifier la présence d'effet de la saturation sur nos mesures de concentration, il suffit de suivre l'évolution potentielle de la concentration d'un échantillon gazeux de concentration connue soit :

- en modifiant l'intensité intra-cavité ;
- ou en fonction de la pression.

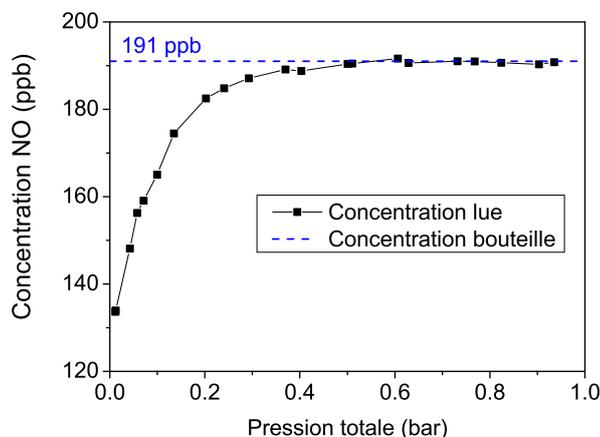


FIGURE 3.3 – Evolution de la concentration de NO mesurée (points noirs) par OF-CEAS en fonction de la pression. Le mélange de gaz circulant dans la cavité provient d’une bouteille certifiée à 191 ppb de NO (ligne bleue, concentration calibrée par nos soins comme expliqué plus bas section 3.3.3).

La modification de l’intensité intra-cavité peut être accomplie en changeant la température et le courant laser. Mais déterminer l’intensité intra-cavité n’est pas aisé puisqu’il faut en particulier calibrer la réponse absolue de la photodiode et la transmission des miroirs de la cavité.

Nous choisissons la deuxième méthode, plus simple à mettre en place. Dans ce cas, il suffit d’effectuer une rampe de pression. Pour la mettre en œuvre, nous avons légèrement modifié le système de gaz en ajoutant une vanne manuelle en entrée afin de réduire le flux (~ 25 sccm). Ce flux plus faible permet de réduire les artefacts de lecture de pression. La mesure de la pression est effectuée par une jauge de pression (modèle CPG2500) connectée au centre de la cavité, dont l’erreur de lecture est de 0.01 %. Cette jauge de pression a été spécialement rajoutée pour ces mesures.

Sur la figure 3.3, nous pouvons voir que la concentration de NO mesurée dans un échantillon gazeux de concentration constante varie en fonction de la pression dans la cavité. A basse pression la concentration se voit diminuée, ce qui signifie qu’il y a moins de molécules qui participent à l’absorption à cause de la saturation optique. A l’inverse, plus on augmente la pression, plus il y a de collisions, ce qui diminue l’effet de la saturation. Aux alentours de 400 mbar, les mesures atteignent un plateau, la saturation devient alors négligeable.

Néanmoins, nous avons choisi de travailler vers 100 mbar pour garder une bonne sélectivité (raies d’absorption fines et séparées) tout en ayant un bon rapport signal/bruit (cf. section 1.4.2). Par conséquent, les mesures du NO doivent être corrigées de l’effet de la saturation. Il a fallu étudier cet effet pour calculer correctement la concentration de NO de l’échantillon gazeux circulant dans la cavité.

3.3.2 Déformation du profil de raie

Nous remarquons une déformation du profil de raie, en particulier un élargissement. Ceci peut être relié au fait que la saturation dépend de l'écart entre la fréquence du laser (ν_L) et la fréquence de la transition (ν_0) dans certains régimes [114].

Procédure de fit standard

Pour calculer la concentration, la procédure de fit adapte un (ou des) profil(s) de raie(s) aux données expérimentales à l'aide de paramètres initiaux (cf. section 1.3.3). Pour rappel, les paramètres nécessaires au fit d'un profil de Voigt sont la largeur Lorentzienne et Gaussienne, l'intensité relative des raies de la même espèce, et les positions. Ces paramètres peuvent être fixés (avec une certaine tolérance, comme par exemple le paramètre de décalage global de la position) ou libérés pour avoir un degré d'ajustement supplémentaire. En connaissant le profil de raie employé pour le fit, la largeur de raie et l'aire obtenues par la procédure de fit, il est possible d'obtenir l'amplitude de la raie. La routine de fit se sert de cette dernière pour déterminer la concentration d'une espèce.

Dans les mesures OF-CEAS, la pression et la température sont fixées, donc la largeur des raies est constante. Ainsi, lorsque la concentration varie, seule l'amplitude ($\alpha_{rés}^{exp}$) est affectée de manière proportionnelle. La mesure de la concentration de l'échantillon (C_{exp}) est déduite à l'aide de la valeur de référence de l'absorption au sommet de la raie ($\alpha_{rés}^{simul}$) pour une concentration donnée (C_{simul}) à la pression de travail :

$$C_{exp} = C_{simul} \frac{\alpha_{rés}^{exp}}{\alpha_{rés}^{simul}} \quad (3.5)$$

Par exemple, on utilise $C_{simul} = 1$ ppb si l'on souhaite obtenir les concentrations mesurées dans cette unité. L'avantage de cette procédure est d'utiliser uniquement l'échelle en absorption qui est parfaitement connue à l'aide de la mesure du temps de ring down. Une autre méthode consiste à se servir de la surface de la raie qui est également directement liée à la concentration. Cependant, l'estimation de la concentration par la surface demande de calibrer l'échelle de fréquence du spectre. Dans le cas de l'OF-CEAS, cela correspond à la connaissance de la séparation des modes de la cavité (que l'on peut cependant calculer assez précisément à partir de la longueur de la cavité puisque les modes sont séparés d'un ISL). L'utilisation de l'amplitude de la raie nous affranchit de la connaissance de ce paramètre.

Adaptation de la procédure de fit

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de la saturation influence le profil de la raie d'absorption : son amplitude et son aire sont diminuées, alors que sa largeur est augmentée. En pratique, nous visualisons sur la figure 3.4 que si la largeur Lorentzienne est fixée à sa valeur théorique le fit ne s'ajuste pas complètement aux données expérimentales. Pour adapter au mieux le profil à nos données (et donc réduire au maximum les résidus du fit), nous devons augmenter la largeur Lorentzienne

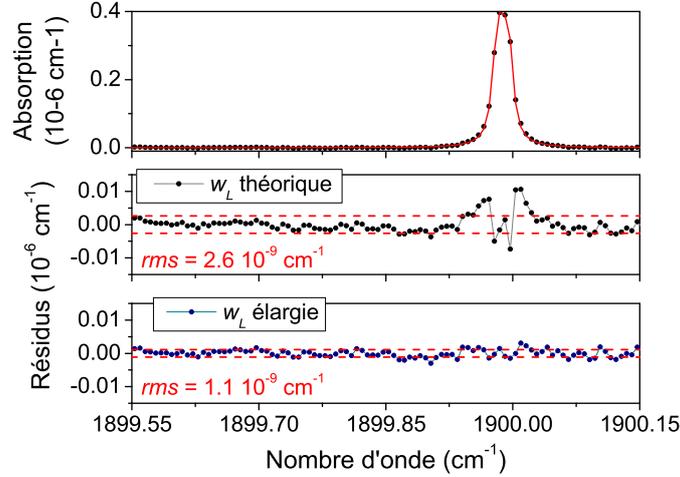


FIGURE 3.4 – Spectre OF-CEAS d'un échantillon gazeux à 49.3 ppb de NO dans de l'azote sec et son fit, à une pression de 107 mbar. En dessous sont représentés les résidus du fit dans les cas où la largeur Lorentzienne est fixée soit à sa valeur théorique, soit libérée, ce qui conduit à une largeur Lorentzienne 1.14 fois plus grande.

de la raie. Nous allons voir dans cette section que cet élargissement peut amener à une sous-estimation de la concentration.

Prenons l'exemple d'un échantillon de concentration en NO connu (49.3 ppb sur la figure 3.4) produit à partir de la dilution d'une bouteille calibrée de NO avec de l'azote sec. A noter que l'azote sec provient de la ligne de distribution du laboratoire. Nous réglons leurs débits pour avoir la concentration de NO désirée :

$$NO_{diluée} = \frac{NO_{ref} \times \phi_{NO}}{\phi_{tot}} \quad (3.6)$$

où NO_{ref} est la concentration de NO contenue dans la bouteille (191 ppb) et ϕ_{NO} le flux de ce gaz. ϕ_{tot} est le flux total soit la somme des flux de N_2 sec et celui contenant le NO. Expérimentalement, la procédure de fit initiale (w_L libre) donne une concentration en NO de 37.8 ppb.

Pour vérifier cette mesure, on va comparer cette valeur à celle obtenue à partir de la surface de la raie (équation (2.4)) :

$$C_{exp} = \frac{\int \alpha(\sigma) d\sigma}{S_{transi} n_0 P_{totale} \frac{T_0}{T}} \quad (3.7)$$

où la surface de la raie ($\int \alpha(\sigma) d\sigma$) est calculée par la procédure de fit de nos données expérimentales, la pression (P_{totale}) et la température (T) sont mesurées expérimentalement. D'après HITRAN, à $T_0 = 273$ K l'intensité de la transition S_{transi} du NO centrée en 1900.07 cm^{-1} est de 6.12×10^{-20} $cm^{-1}/(molécules\ cm^{-2})$. A partir de l'aire expérimentale, la concentration évaluée de cette manière est de 42.5 ppb.

3.3. ETUDE DE LA SATURATION OPTIQUE

| Concentration NO (ppb) | | | |
|------------------------|------------------|-------------|------------------------------|
| Mélange | Aire + HITRAN | Fit initial | Nouvelle procédure de fit |
| 49.3 | 42.5 | 37.8 | 43.0 |

TABLE 3.3 – Concentrations d’un mélange à 49.3 ppb obtenues à l’aide de différentes méthodes : à partir de l’aire expérimentale et l’intensité de la transition HITRAN de la raie, de la procédure de fit initiale, et de la nouvelle procédure de fit mise au point (voir texte).

L’écart obtenu entre ces deux procédures est causé par un effet de l’élargissement du profil de raie qui a des répercussions immédiates sur l’amplitude de la raie. Ainsi, le profil de raie saturé d’aire A a une amplitude plus faible qu’un profil non saturé ayant une aire identique A avec une largeur plus faible. En effet, le coefficient de conversion pour passer de l’amplitude à la concentration est obtenu à partir d’une simulation HITRAN dont le profil de raie adopte une largeur Lorentzienne théorique, plus faible qu’en présence de saturation. Avec la procédure de fit standard il y a donc une incohérence entre l’aire et l’amplitude qui induit une sous-estimation de la concentration de la raie saturée.

Il perdure que la concentration déterminée à partir de la surface reste inférieure à la valeur attendue à cause de l’effet de la saturation. Nous reviendrons sur ce sujet dans la section 3.3.3.

Pour remédier à l’incohérence entre l’aire et l’amplitude, nous laissons le paramètre de la largeur Lorentzienne libre, afin que le fit s’adapte au mieux aux données expérimentales impactées par l’effet de la saturation. De cette façon, ce fit nous donne une estimation correcte de la surface de la raie saturée. Ensuite, la surface est attribuée à un profil de raie non élargi (de largeur Lorentzienne spécifiée par HITRAN à cette pression) de sorte à pouvoir se servir de la valeur de l’amplitude avec le coefficient de conversion standard.

Les concentrations obtenues à l’aide des différentes méthodes sont rassemblées dans le tableau 3.3 où nous retrouvons le désaccord entre l’ancienne procédure de fit et la concentration déduite de l’aire. On voit donc que déduire l’amplitude de la raie en forçant la largeur Lorentzienne à sa valeur théorique nous donne un bien meilleur accord avec la concentration calculée directement par la surface. L’écart restant entre ces deux mesures s’explique par l’incertitude lors de la conversion de la largeur Lorentzienne théorique en unité d’ ISL . De plus, il faut prendre en compte l’incertitude sur la largeur Lorentzienne spécifiée par HITRAN (5-10 %) et les variations de la pression par rapport à la pression utilisée lors du calcul de la largeur Lorentzienne, ainsi que la qualité du fit.

En plus de l’élargissement de la raie d’absorption, la saturation diminue l’aire de la transition. C’est ce que l’on remarque dans le tableau 3.3, la concentration estimée est de 43 ppb alors que la concentration du gaz introduit dans la cavité est de 49.3 ppb.

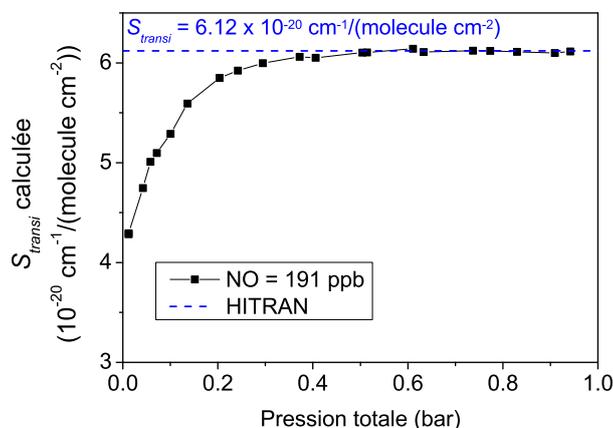


FIGURE 3.5 – Calcul de l'intensité de la raie de NO centrée à 1900.07 cm^{-1} en fonction de la pression pour le mélange gazeux provenant d'une bouteille contenant 191 ppb de NO dans de l'azote. La ligne bleue représente la valeur de l'intensité théorique spécifiée dans HITRAN. La dépendance de " S_{transi} calculée" avec la pression traduit la présence de saturation optique.

Nous allons désormais caractériser cet effet.

3.3.3 Etalonnage de l'effet de la saturation

Une fois la procédure de fit modifiée pour prendre en considération l'effet de l'élargissement de la raie en présence de saturation, nous avons étudié l'effet de la saturation sur la mesure de la concentration de NO avec des échantillons gazeux de concentrations connues.

Calibration de la bouteille de NO

Plusieurs échantillons de concentrations différentes sont créés par la dilution d'une bouteille de référence, certifiée à une concentration de 202 ± 20 ppb de NO, dans de l'azote sec avec plusieurs régulateurs de flux. La teneur en NO des dilutions est déterminée à partir de la concentration de cette bouteille et du facteur de dilution (équation (3.6)). Pour s'assurer de la concentration fournie par le constructeur, nous mettons en place une méthode de vérification basée sur l'intensité de la transition dont la valeur donnée par HITRAN est $S_{transi} = 6.12 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1} / (\text{molécules cm}^{-2})$ avec une incertitude de 10 %.

La courbe de la figure 3.5 correspond à l'intensité de la transition déduite des relevés du spectromètre pour le mélange gazeux de la bouteille de NO en fonction de la pression. Par définition [115] l'intensité de la transition est indépendante de la pression, ce qui est validé à haute pression, là où il n'y a pas d'effet de la saturation. Cette expérience donne accès à la concentration en ajustant celle-ci dans l'équation (3.7) afin que l'intensité calculée S_{transi} corresponde à l'intensité théorique

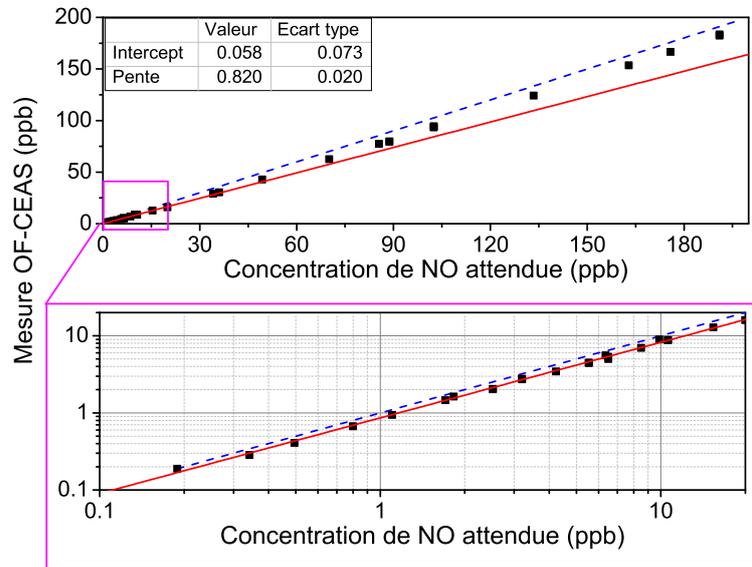


FIGURE 3.6 – Concentration donnée par l'analyseur OF-CEAS sans correction de la saturation, en fonction de la concentration attendue. La ligne rouge est un fit linéaire des mesures réalisées entre 0 et 20 ppb (la partie basse de la figure est un zoom de cette région en échelles log-log). La ligne en pointillée bleue représente la droite pente 1. La pression est réglée à 107 mbar. Ces mesures sont corrigées de la présence de résidus (<0.3 ppb) de NO dans la ligne d'azote du laboratoire.

fournie par HITRAN. Nous obtenons ainsi une concentration dans la bouteille de 191 ± 19 ppb (dont l'incertitude est limitée par celle spécifiée dans HITRAN).

Cette valeur est en accord avec celle indiquée par le fournisseur Air Liquide (202 ± 20 ppb). Nous souhaitons tout de même garder comme référence la valeur que nous avons déterminée, bien qu'elle ne soit pas plus précise. En effet, cette calibration ne dépend pas du fournisseur et ainsi cette procédure pourra être appliquée à n'importe quelle bouteille de référence sans subir l'effet d'erreurs systématiques liées au fournisseur sur lesquelles nous n'avons pas le contrôle. Seul le recours d'échantillons certifiés avec des incertitudes plus faibles permettrait de changer de point de vue et pourrait simplement diminuer l'incertitude.

Effet de la saturation sur les mesures OF-CEAS de concentration de NO

Pour étudier l'effet de la saturation, nous nous plaçons dans les conditions expérimentales de l'utilisation future de l'instrument (température et courant laser, pression et température de la cavité). Nous mesurons la concentration de NO de plusieurs échantillons gazeux obtenus par différentes dilutions dans de l'azote sec de la bouteille précédemment calibrée. A noter que pour calculer la valeur de la concentration attendue dans l'échantillon de référence, il faut prendre en compte la concentration en NO dans la ligne d'azote utilisée (plusieurs centaines de ppt, voir figure 3.14). Cette correction est particulièrement importante pour les mesures sub-ppb.

3.3. ETUDE DE LA SATURATION OPTIQUE

La figure 3.6 confronte la mesure de concentration de NO faite avec l'instrument OF-CEAS avec la valeur attendue pour différentes dilutions. Sans la présence de la saturation nous nous attendons à obtenir des valeurs identiques, en d'autres termes une droite de pente 1 (ligne bleue). Cependant, on remarque que nos mesures se situent en dessous de cette droite, ce qui est causé par l'effet de la saturation. Le décalage est plus prononcé pour les faibles concentrations (17 % pour l'échantillon à 11 ppb) que pour les hautes (5 % pour l'échantillon à 191 ppb). Nous reviendrons sur cet artefact dans la section suivante.

Dans l'application ciblée (analyse de l'air expiré) les concentrations attendues sont inférieures à 10 ppb. Nous remarquons qu'il est possible d'appliquer un fit linéaire des points de mesures à basses concentrations, représenté par la courbe rouge de la figure 3.6 (régression linéaire entre 0 et 20 ppb). Nous en déterminons un coefficient correcteur ξ qui est l'inverse de la pente de ce fit :

$$C_{NO,réelle} = C_{NO,mesurée} \times \xi \quad (3.8)$$

où $C_{NO,réelle}$ est la concentration sans saturation ("réelle") de l'échantillon gazeux circulant dans la cavité et $C_{NO,mesurée}$ est la concentration mesurée par l'instrument OF-CEAS. Dans notre cas de figure, nous avons $\xi = 1 / 0.82 = 1.22(3)$, dont l'incertitude liée à la régression linéaire est inférieure à 1 %.

Cet analyseur est dédié à la détection de traces de NO avec des concentrations inférieures à 1 ppb. Cependant, si nous souhaitons mesurer des concentrations plus importantes il est tout à fait possible d'effectuer un fit non linéaire sur toute la gamme de concentration, afin d'obtenir une fonction de correction globale.

Cette correction n'est valable que pour des conditions expérimentales fixées, reliées à l'effet de la saturation : pression dans la cavité et intensité laser au centre de la raie. Cependant, ces paramètres peuvent fluctuer dans le temps. Des variations importantes sont estimées comme étant de 5 mbar pour la pression (à cause de la dérive du capteur de pression dans le temps) et de 3 % pour ce qui est de l'intensité intra-cavité au niveau de la raie (variation de la température laser de 2 °C ou courant laser de 2 mA). Ces variations prises indépendamment impliqueraient une modification inférieure à 3 % de la concentration. Ainsi, comparée à l'incertitude liée à la mesure de la concentration de NO (10 %), une calibration régulière de l'effet de la saturation pour prendre en compte d'éventuelles dérives n'est pas nécessaire.

Par la suite, toutes nos mesures sont corrigées de la saturation par le facteur 1.22. L'incertitude de cette calibration est principalement due à l'incertitude sur l'intensité HITRAN (10 %). Les incertitudes expérimentales sont celles sur la pression, la température et le facteur de dilution, qui sont indépendantes et inférieures à 1 %. Nous estimons donc l'incertitude sur nos mesures de concentrations de NO à 10 %, ce qui est suffisant pour l'essentiel des applications.

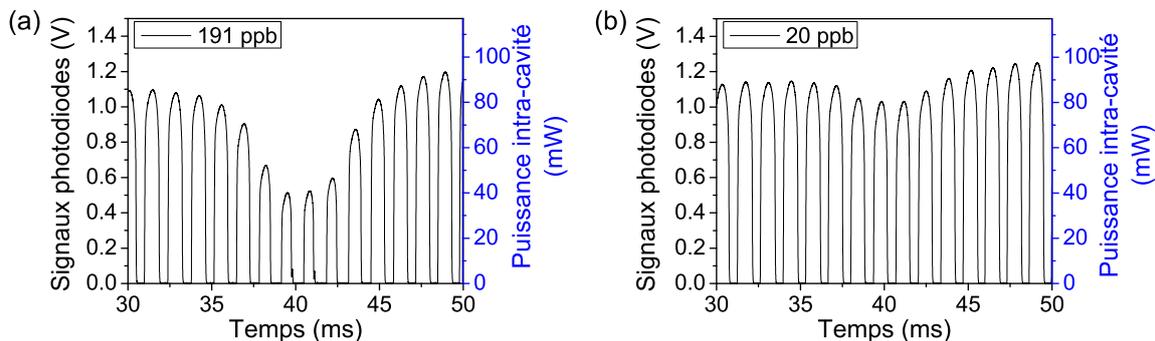


FIGURE 3.7 – Exemple d'absorption pour deux concentrations différentes (191 et 20 ppb). Cela permet d'illustrer la variation de la puissance intra-cavité au centre de la raie en fonction de la concentration.

Dépendance de la saturation avec la concentration

En nous intéressant à la figure 3.6, nous remarquons une dépendance de l'effet de la saturation avec la concentration : les résultats à hautes concentrations ne s'alignent pas avec la droite de tendance obtenue à partir des basses concentration (droite rouge). Par ailleurs, les points enregistrés à hautes concentrations se rapprochent des valeurs attendues (droite bleue). Les modèles théoriques ne présentent généralement pas cette dépendance car pour une intensité optique fixée la saturation est indépendante de la concentration [116]. Cependant, cet argument ne peut être appliqué en OF-CEAS car l'intensité lumineuse au centre de la raie est plus ou moins forte selon son absorption, donc selon sa concentration.

Pour illustrer cet effet, la figure 3.7 affiche le signal transmis au voisinage de la raie de NO, pour deux concentrations distinctes. L'intensité intra-cavité au sommet de la raie, qui est proportionnelle à la tension de la photodiode, est atténuée de 60 % par un échantillon à 191 ppb et seulement de 17 % pour une concentration de 20 ppb. L'intensité optique est donc plus faible à haute concentration ce qui traduit un effet de la saturation moins important à haute concentration comme introduit sur la figure 3.6.

3.3.4 Confrontation avec la théorie

Après avoir déterminé de manière empirique un coefficient linéaire qui permet de corriger les mesures des concentrations inférieures à 20 ppb, nous avons essayé de mettre au point un modèle théorique de l'effet de la saturation que nous exposons ici.

Régimes de saturation

En étudiant l'évolution de la densité de population du niveau fondamental et excité d'un système à deux niveaux couplés suivant le pompage optique [114], on peut calculer l'effet de la saturation sur l'absorption à résonance (au centre de la

raie). Celle-ci nous est donnée par (détails dans [117]) :

$$\alpha_{0, sat} = \alpha_0 \frac{\sqrt{\ln 2}}{w_L w_G 2\sqrt{\pi^3}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L_0(\nu_D)}{1 + s \times L_0(\nu_D)} \exp \left[-\ln(2) \left(\frac{\nu_D}{w_G} \right)^2 \right] d\nu_D \quad (3.9)$$

où α_0 est l'absorption au centre de la raie sans saturation, w_L et w_G sont les largeurs Lorentzienne et Gaussienne de la transition étudiée, ν_D est le décalage Doppler défini comme le rapport de la vitesse longitudinale des molécules sur la longueur d'onde. $L_0(\nu_D)$ est une fonction Lorentzienne qui s'exprime selon :

$$L_0(\nu_D) = \frac{2}{1 + (\nu_D/w_L)^2} \quad (3.10)$$

Le coefficient de saturation (s) est défini comme le rapport de l'intensité intra-cavité (I_c) sur l'intensité de saturation (I_{sat}) : $s = I_c / I_{sat}$, où l'intensité de saturation est définie par [118] :

$$I_{sat} = \frac{\hbar^2 c \varepsilon_0}{2 \mu_{12}^2 T_t^2} \quad (3.11)$$

$\hbar = h / (2\pi)$ correspond à la constante de Planck réduite, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹ est la permittivité du vide. μ_{12} est le moment dipolaire :

$$\mu_{12} = \sqrt{\frac{3 h \varepsilon_0 A_{12} g_2}{16 \pi^3 \nu_0^3}} \quad (3.12)$$

avec ν_0 la fréquence du laser, A_{12} le coefficient d'Einstein et g_2 la dégénérescence du niveau excité de la transition étudiée (ces deux derniers facteurs sont donnés dans HITRAN). Dans l'équation (3.11), T_t correspond au temps de transit des molécules dans le faisceau du laser. Dans le cas des instruments OF-CEAS, ce temps est limité par la distance de libre parcours moyen qui est typiquement 100 fois plus faible que la dimension du faisceau laser (waist ~ 1 mm). Le temps de transit est donc fixé par le rapport entre la distance de libre parcours moyen (Λ) et la vitesse moyenne des molécules (V_a) :

$$T_t = \frac{\Lambda}{V_a} \quad (3.13)$$

$$\text{avec } \Lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 N_a P} \quad (3.14)$$

$$\text{et } V_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3.15)$$

où $R = 8.314$ J K⁻¹ mol⁻¹ est la constante des gaz parfaits. $N_a = 6.022 \times 10^{23}$ mol⁻¹ est le nombre d'Avogadro. M et d sont, dans l'ordre, la masse molaire et la dimension typique de la molécule étudiée. P et T sont la pression et la température du gaz respectivement.

L'équation (3.9) n'a pas de solution analytique dans le cas général. Cependant il existe deux cas limites qui donnent lieu à une expression simple de l'absorption en présence de saturation :

- si $w_G \gg w_L$: la probabilité d'absorption ou d'émission stimulée dépend de la classe de vitesse des molécules, on parle de saturation inhomogène. Ceci est le cas pour des pressions très faibles. Dans cette situation l'absorption suit la fonction suivante [114, 117] :

$$\alpha_{0, sat} = \frac{\alpha_0}{\sqrt{1+s}} \quad (3.16)$$

- si $w_L \gg w_G$: la probabilité d'absorption ou d'émission est la même pour toutes les classes de vitesses des molécules, on parle de saturation homogène. Ce cas de figure est valable pour les pressions plus élevées et nous donne [114, 117] :

$$\alpha_{0, sat} = \frac{\alpha_0}{1+s} \quad (3.17)$$

Le profil de raie dans ce régime de saturation peut être représenté par une Lorentzienne pure. D'après [114] ce profil est élargi avec la saturation par :

$$w_{L, sat} = w_L \times \sqrt{1+s} \quad (3.18)$$

A partir de cela, il est légitime de se demander dans quel régime de fonctionnement se trouve l'analyseur OF-CEAS. Comme nous l'avons signalé il fonctionne à une pression d'environ 100 mbar. Dans cette situation, pour la raie du NO à 1900 cm^{-1} , la largeur Lorentzienne est 2.3 fois plus importante que la largeur Gaussienne. Pour ce rapport de largeurs expérimentales, l'équation (3.9) donne accès à l'évolution de l'absorption en fonction du coefficient de saturation. C'est ce qui est tracé sur la figure 3.8(a). En ajustant les valeurs ainsi calculées (points noirs) par les fonctions 3.16 et 3.17, nous constatons qu'à 100 mbar le régime de saturation homogène permet de bien modéliser l'effet de la saturation. Pour la simulation, nous avons fixé l'absorption sans saturation égale à 1 (α_0 dans équation (3.9)). La valeur de α_0 est également déduite des équations 3.16 et 3.17, cette grandeur est donnée par l'intersection à l'origine du fit ($\alpha_{0,i}$ pour le fit inhomogène et $\alpha_{0,h}$ pour le fit homogène). Dans le cas d'une modélisation par le régime homogène nous trouvons un écart de 3 %, alors qu'avec le régime inhomogène nous avons un écart de 38 %.

Avec cette modélisation, il est possible d'estimer la pression à laquelle s'opère le changement de régime de saturation. Comme le montre la figure 3.8(c) le régime inhomogène est typiquement atteint lorsque le rapport entre la largeur Lorentzienne et la largeur Gaussienne est de l'ordre de 0.05. Connaissant les facteurs d'élargissements Lorentzien avec la pression (cf. équation (1.46)), nous déduisons qu'une pression de quelques millibars permet de se trouver dans la situation d'un régime de saturation inhomogène.

Il subsiste une gamme de pression où aucun des modèles homogène ou inhomogène ne convient pour modéliser l'effet de la saturation. Cette situation est illustrée sur la figure 3.8(b) où le rapport de la largeur Lorentzienne sur la Gaussienne est égale à 0.5, ce qui correspond à une pression d'environ 20 mbar.

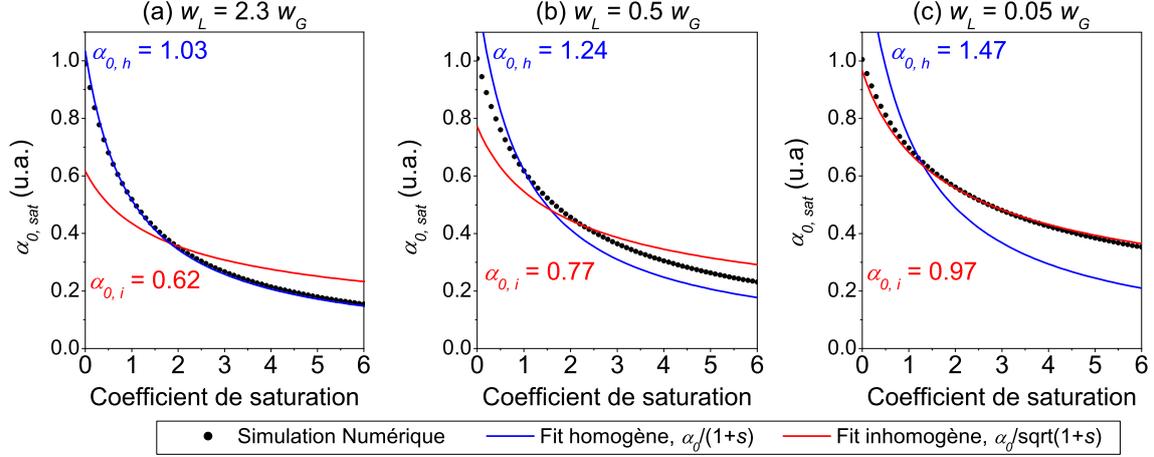


FIGURE 3.8 – Evolution de l’absorption au centre de la raie en fonction du coefficient de saturation pour différents rapports de largeurs Lorentzienne (w_L) et Gaussienne (w_G). La simulation numérique correspond à l’équation (3.9). Elle est fittée par les fonctions du régime homogène (équation (3.17)) et inhomogène (équation (3.16)). Le fonctionnement de l’instrument OF-CEAS correspond au cas (a). Pour chaque cas de figure nous avons indiqué le résultat du fit donnant la valeur de l’absorption sans saturation ($\alpha_{0,i}$ et $\alpha_{0,h}$) à comparer à la valeur unitaire attendue.

Détermination du paramètre de saturation

Nous allons montrer comment estimer le paramètre de saturation s pour les concentrations de fonctionnement de notre analyseur. Pour les applications numériques nous nous plaçons dans le cas d’une concentration de 20 ppb de NO puisque comme mentionné, dans notre expérience, s dépend de la concentration. s est le rapport de l’intensité intra-cavité et de l’intensité de saturation. L’intensité intra-cavité est déduite expérimentalement à partir de la puissance intra-cavité et de la dimension du waist ($w_0 = 820 \mu\text{m}$). La puissance intra-cavité est obtenue grâce à la calibration des photodiodes et à la transmission des miroirs de cavité, dans notre cas nous estimons une puissance de l’ordre de 80 mW à résonance (figure 3.7). Ce qui donne $I_c = 4 \text{ W/cm}^2$.

Pour calculer I_{sat} (équation (3.11)), il faut connaître le temps de transit T_t et le moment dipolaire μ_{12} . Le temps de transit est calculé selon l’équation (3.13), avec pour NO : $M = 30 \text{ g/mol}$ et $d = 115 \text{ pm}$. On obtient alors $T_t = 10 \text{ ns}$.

En ce qui concerne la détermination de μ_{12} , les coefficients A_{12} et g_2 sont données dans HITRAN. Chaque raie du doublet du NO est en réalité composée de trois transitions dégénérées. D’après HITRAN ces transitions ne partagent pas le même niveau excité, nous considérons donc que l’effet de la saturation est indépendant pour chacune d’elle. Nous considérons la valeur moyenne de A_{12} et g_2 (voir tableau 3.4) et calculons I_{sat} selon l’équation (3.11), ce qui abouti à un résultat aux alentours de 15 W/cm^2 .

Toutes ces valeurs nous permettent d’estimer un paramètre de saturation de l’ordre de 0.25. Dans le tableau 3.4 nous avons indiqué le coefficient de saturation

3.3. ETUDE DE LA SATURATION OPTIQUE

| Transition | Raie n° 1 | | | | Raie n° 2 | | | |
|------------|-----------------------------|------------------------|-------|------|-----------------------------|------------------------|-------|------|
| | ν_0 (cm ⁻¹) | A (s ⁻¹) | g_2 | s | ν_0 (cm ⁻¹) | A (s ⁻¹) | g_2 | s |
| n° 1 | 1900.0706 | 5.837 | 14 | 0.22 | 1900.0816 | 5.836 | 14 | 0.22 |
| n° 2 | 1900.0706 | 5.851 | 16 | 0.25 | 1900.0816 | 5.851 | 16 | 0.25 |
| n° 3 | 1900.0706 | 5.955 | 18 | 0.28 | 1900.0816 | 5.958 | 18 | 0.28 |

TABLE 3.4 – Coefficient d'Einstein (A_{12}) et facteur de dégénérescence (g_2) fournis par HITRAN [5] pour les raies du doublet de NO à 1900 cm⁻¹ et coefficients de saturation s correspondants.

pour chaque transition. En prenant la moyenne des paramètres s pour la raie n° 1, le modèle homogène prévoit que l'absorption à résonance soit diminuée de 20 % ce qui est en accord avec la diminution observée expérimentalement (16 ppb mesuré pour un échantillon de 20 ppb, figure 3.6). Quant au modèle inhomogène, il donnerait une diminution de 11 %.

Puisque nous nous situons dans le régime homogène, l'élargissement du profil de raie liée à la largeur Lorentzienne peut être estimé selon l'équation (3.18). Dans la section 3.3.2 nous avons discuté d'un facteur d'élargissement obtenu expérimentalement égal à 1.144. Avec l'étude de la saturation décrite précédemment, nous obtenons un élargissement théorique de 1.118, soit un écart de 2 % avec notre mesure. Ce résultat confirme que le modèle homogène est adapté à notre configuration expérimentale.

Démonstration expérimentale du régime de saturation

A présent, nous allons décrire notre analyse pour reproduire expérimentalement les courbes simulées de l'absorption en fonction du paramètre de saturation (figure 3.8).

Un moyen de varier le coefficient de saturation est de changer l'intensité intracavité au sommet de la raie de NO en modifiant la puissance laser à résonance. Pour cela, nous devons changer la température et le courant d'alimentation du laser. La figure 3.9 montre l'évolution de l'absorption à résonance en fonction d'un pseudo coefficient de saturation (s^*). Dans cette étude, nous suivons l'absorption au sommet de la raie n° 1 qui est liée à la somme des trois transitions. Nous décidons de prendre la moyenne des coefficients de saturation pour chaque point de mesure.

Compte tenu de l'étude précédente, nous choisissons de modéliser l'effet de la saturation par le modèle homogène suivant :

$$\alpha_{0, sat} = \frac{\alpha_0}{1 + b s^*} \quad (3.19)$$

Nous introduisons un paramètre libre nommé b dans le fit plutôt que de mettre une valeur de I_c qui est difficile à déterminer précisément (relié à la calibration de la photodiode, l'efficacité de collection, la transmission des miroirs de la cavité ...). Le fit nous indique une absorption sans saturation (α_0) de $0.192(8) \times 10^{-6}$ cm⁻¹. Ici

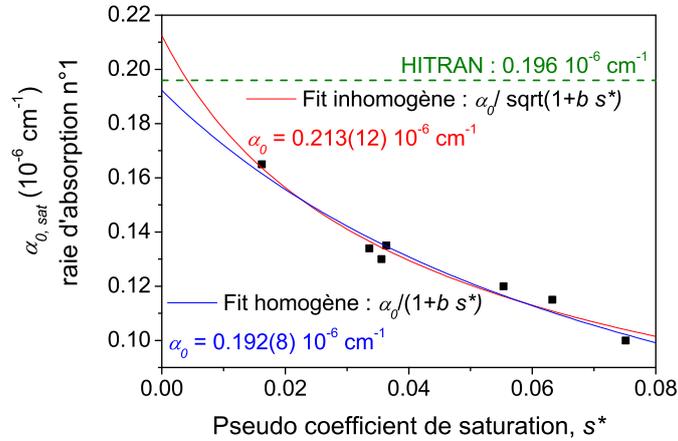


FIGURE 3.9 – Evolution de l’absorption au sommet de la raie n° 1 en fonction du coefficient de saturation (moyenne des coefficients de saturation de chaque transition de la raie). Ces mesures sont ajustées par la fonction inhomogène (bleu, équation (3.16)) ou homogène (rouge, équation (3.17)), dont l’ordonnée à l’origine représente l’absorption sans saturation.

nous travaillons avec un échantillon de 19 ppb de NO dont l’absorption au centre de la raie est de $0.196 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ d’après HITRAN, ce qui est en accord.

Cependant, comme la variation du coefficient de saturation est faible, l’évolution de l’absorption est quasi-linéaire. Ce qui fait que nos mesures pourraient être ajustées par la fonction inhomogène avec une incertitude sur α_0 comparable. Notons que conformément à l’étude précédente la concentration déduite du modèle inhomogène est en moins bon accord avec la valeur attendue. Néanmoins l’écart reste relativement faible ($< 10 \%$) même avec ce modèle.

Pour bien caractériser l’évolution de la saturation il faudrait modifier encore plus l’intensité intra-cavité. Expérimentalement, la gamme d’intensité intra-cavité simplement accessible est d’environ $0 - 10 \text{ W/cm}^2$, alors que l’intensité de saturation est quant à elle d’environ 15 W/cm^2 . Le paramètre de saturation peut donc varier entre 0 et 1. Pour avoir accès à une plus grand gamme sur I_c et donc de s , il faudrait faire varier le gain de la photodiode, et donc effectuer une calibration à chaque changement ce qui est fastidieux.

Cette étude montre que nous sommes capables d’estimer le coefficient de saturation de nos mesures. Il serait donc possible de corriger l’absorption (donc la concentration) de l’échantillon en temps réel en ajoutant à notre routine de traitement de données une étape de calcul. Pour cela il faut connaître l’intensité intra-cavité au sommet de la raie (à l’aide de la calibration de la photodiode et la transmission du miroir), et l’intensité de saturation (en connaissant la pression et la température). A ce jour, plutôt que d’effectuer périodiquement une mesure précise de ces paramètres, il semble plus performant d’utiliser le facteur de correction déterminé selon la procédure décrite dans la section 3.3.3.

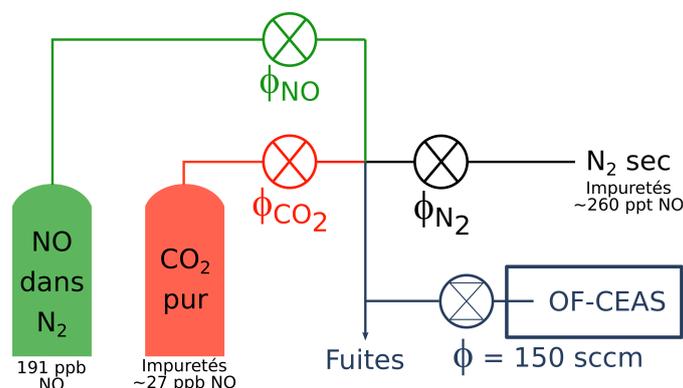


FIGURE 3.10 – Système de dilution mis en œuvre pour réaliser les échantillons de différentes concentrations en NO et/ou CO₂. Pour cela, nous modifions les débits des différents composants du mélange (NO, CO₂ et N₂). Un flux de 150 sccm du mélange réalisé est envoyé à l'analyseur OF-CEAS (fixé par une buse sonique).

3.4 Interférence avec le CO₂

Le doublet de NO dont on se sert (à 1900.1 cm⁻¹) est proche d'une raie de CO₂ relativement intense (à 1900.0 cm⁻¹, figure 3.13). Nous avons vu (section 3.3.3) que la saturation en OF-CEAS dépend de la concentration puisque l'intensité laser au niveau de la raie varie selon l'absorption. Ainsi, de manière analogue, en fonction de la quantité de CO₂ nous pouvons nous attendre à la même répercussion. En effet, l'aile de la raie de CO₂ peut venir atténuer l'intensité laser au niveau de la raie d'absorption de NO et donc changer le niveau de saturation. Nous avons donc cherché à caractériser cet effet : est-ce que la concentration en CO₂ a un impact sur la mesure de la concentration de NO ?

Afin de répondre à cette question, nous mesurons la concentration de NO dans plusieurs mélanges gazeux dont la concentration en CO₂ est variable. Ces mélanges sont réalisés par dilution de notre bouteille de NO (191 ± 19 ppb) avec une bouteille de CO₂ pur et de l'azote sec provenant de la ligne du laboratoire à l'aide de plusieurs régulateurs de flux composant le système de dilution illustré sur la figure 3.10. Idéalement, nous cherchons à créer des échantillons où la concentration de NO est constante. En pratique celle-ci varie légèrement (variation de moins de 1 ppb) en raison de la présence de NO dans l'azote sec ainsi que dans la bouteille de CO₂. Nous nous sommes placés dans le cas de figure de l'application médicale, c'est à dire avec une concentration de NO de quelques ppb (entre 6 et 10 ppb, ordre de grandeur des concentrations exhalées par un patient sain).

Afin d'estimer la concentration totale de NO que l'on a dans le mélange gazeux réalisé par les dilutions, nous avons entrepris trois séries de mesures :

- Mesure de la concentration de NO dans l'azote sec : à partir de la mesure de la concentration de NO dans plusieurs échantillons obtenus en diluant le NO dans du N₂ sec. En traçant la concentration mesurée en fonction de la

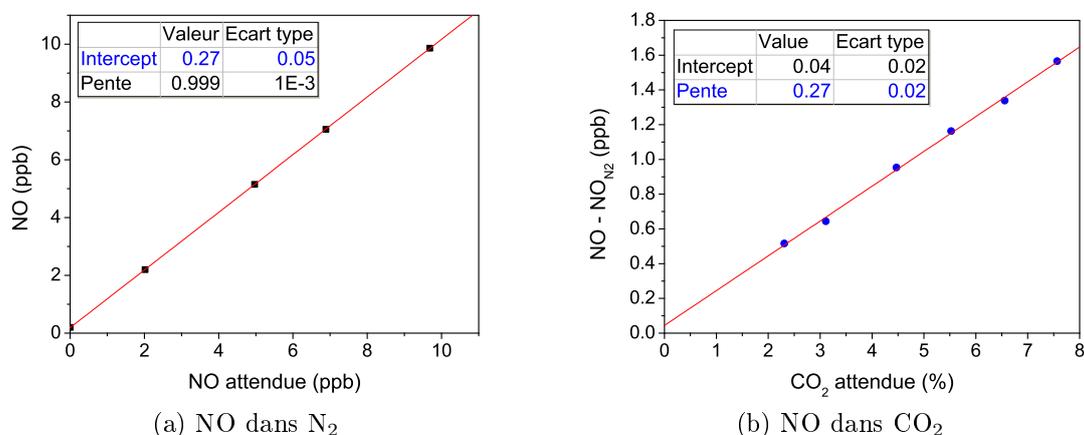


FIGURE 3.11 – Détermination de la concentration de NO dans les gaz de N₂ sec et la bouteille de CO₂ pur. Les mesures sont effectuées sur des échantillons gazeux obtenus en diluant (a) la bouteille de 191 ppb de NO dans l’azote sec ou (b) la bouteille de CO₂ dans N₂ sec. Les mesures en présence de CO₂ sont corrigées de la concentration de NO dans l’azote sec.

concentration attendue (déduite du facteur de dilution cf. équation (3.6)), on observe un décalage du zéro causé par la présence de NO dans l’azote du laboratoire, figure 3.11a. On obtient $\text{NO}_{\text{N}_2} = 0.27 \pm 0.05$ ppb.

- Estimation du NO dans la bouteille de CO₂ pur dans N₂ : de manière analogue, nous diluons la bouteille de CO₂ dans de l’azote sec. Dans ce cas la concentration de NO provient de la bouteille de CO₂ et de la ligne de N₂ sec. Pour chaque échantillon, la contribution de NO provenant du N₂ est soustraite à la mesure de la concentration de NO. La concentration de NO restante est tracée en fonction de la concentration de CO₂. La pente nous permet de déduire la concentration de NO dans la bouteille de CO₂ : $\text{NO}_{\text{CO}_2} = 27 \pm 2$ ppb.

Une fois ces concentrations déterminées, nous pouvons donc évaluer correctement les valeurs de NO attendues dans les divers échantillons obtenus par dilution de la bouteille de NO dans un mélange de CO₂ et de N₂ sec. Pour cela, nous effectuons plusieurs mesures de NO (en concentration quasi-constante) en variant la concentration de CO₂ des échantillons gazeux. Nous comparons ainsi la concentration totale de NO attendue dans le mélange et celle mesurée, si un écart apparaît, il pourra être attribué à l’effet de la raie de CO₂.

Au final, nous avons mené à bien l’expérience durant trois jours, avec des concentrations de CO₂ variant entre 2 et 20 % tandis que la concentration de NO est comprise entre 8 et 11 ppb². Pour comparer les mesures, nous regardons l’écart relatif de la concentration de NO mesurée par OF-CEAS ($\text{NO}_{\text{OF-CEAS}}$) avec celle estimée

2. Les gammes d’utilisation des fluxmètres rendant difficile d’effectuer une mesure à concentration de NO rigoureusement égale d’un échantillon à l’autre.

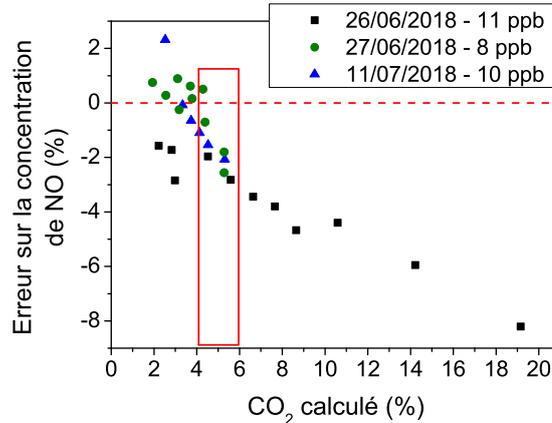


FIGURE 3.12 – Erreur relative sur la mesure de la concentration de NO en fonction de la concentration de CO₂ pour les séries de mesures. La zone en rouge représente la gamme de concentrations de CO₂ typique dans l'air expiré.

($NO_{dilution}$) par le facteur de dilution et les concentrations de NO venant de la bouteille de NO, de la bouteille de CO₂ et de la ligne de N₂ :

$$\epsilon_{\%} = \frac{NO_{dilution} - NO_{OF-CEAS}}{NO_{dilution}} \quad (3.20)$$

La figure 3.12 regroupe l'ensemble des valeurs de $\epsilon_{\%}$ obtenues en fonction de la concentration de CO₂. Pour les concentrations élevées de CO₂, il se dessine une tendance nette : la concentration de NO mesurée augmente en même temps que celle de CO₂, ce qui veut dire que nous sur-estimons la concentration. Ceci peut être expliqué par la dépendance de la saturation en fonction de la puissance optique. L'effet de la saturation devient plus faible lorsque la concentration de CO₂ augmente, puisque l'intensité au sommet de la raie de NO est diminuée par l'aile de la raie de CO₂. A ce moment notre coefficient de calibration (équation (3.8)) est trop important, d'où la sur-estimation. On retrouve l'effet illustré sur la figure 3.6.

Cependant, dans la gamme de concentrations de CO₂ correspondant à l'air expiré (typiquement 4-6 %) l'écart est inférieur à 3 %. Ce biais reste faible en comparaison de l'incertitude sur la mesure absolue du NO qui est de 10 %. On peut donc conclure qu'il existe une faible interférence due aux variations de CO₂ mais qu'elle n'est pas notre source principale d'erreur.

3.5 Performances de l'analyseur OF-CEAS

Les résultats présentés dans toute la suite de ce chapitre sont corrigés de l'effet de saturation, par le facteur multiplicatif 1.22 déterminé en section 3.3.3.

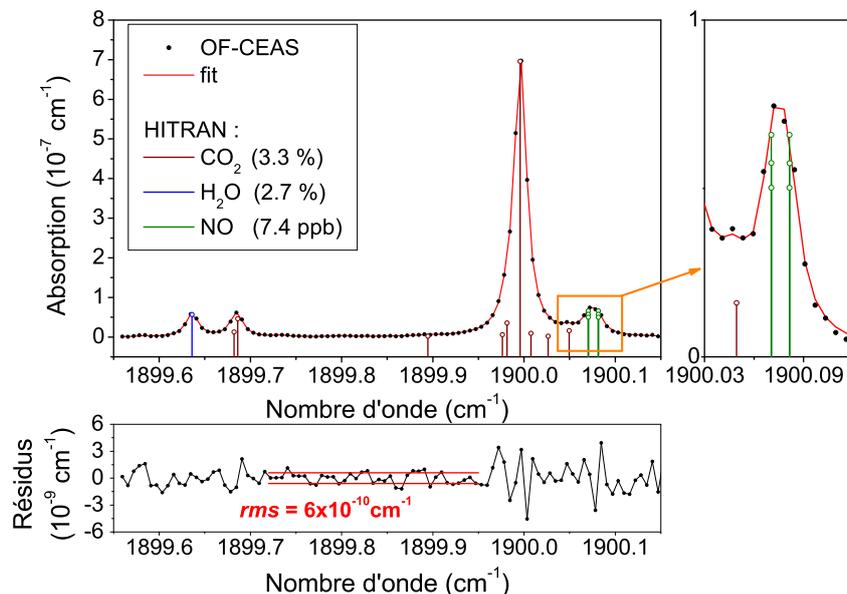


FIGURE 3.13 – Spectre OF-CEAS (points noirs) de l'air exhalé et son fit (ligne rouge). Les franges et la ligne de base ont été soustraites. Les lignes verticales représentent les centres des raies d'absorptions des différentes molécules dans la zone spectrale. La figure du bas représente les résidus du fit. L'écart type des résidus sur le spectre complet est de $1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$. Sur une région sans raie d'absorption (en rouge) cet écart type descend jusqu'à $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$. Spectre acquis en 180 ms.

3.5.1 Sensibilité sur un spectre

Un spectre typique de l'air expiré est visible sur la figure 3.13. Sur cette figure sont également tracées les positions selon HITRAN des différentes transitions moléculaires. En particulier, nous remarquons la superposition des trois transitions coïncidentes de chacune des raies du doublet du NO étudié. Il est également intéressant de noter que la raie du CO_2 centrée vers 1900 cm^{-1} correspond à une superposition de plusieurs transitions, ce qui rend le fit délicat. En effet, nous constatons une augmentation des résidus aux alentours de la raie du CO_2 et du NO. L'eau est identifiée comme un des principaux interférents. Finalement, le spectre 3.13 ne contient qu'une faible raie de l'eau et la figure 3.1 montre bien que la raie de NO ciblée est correctement isolée des absorptions intenses de l'eau.

La sensibilité sur un spectre est caractérisée par la valeur de l'écart type des résidus du fit. Sur la totalité de la zone spectrale on obtient typiquement $1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (figure 3.13). Une meilleure estimation de la sensibilité consiste à considérer uniquement une région sans raie d'absorption où nous ne sommes pas limités par la qualité du fit des raies intenses. La sensibilité est alors diminuée jusqu'à $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, obtenue en 180 ms. Cette valeur s'approche des sensibilités des instruments OF-CEAS dans le NIR ($\sim 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$) avec un temps de ring down de $32 \mu\text{s}$ [119], soit une finesse deux fois plus importante que notre instrument.

Ce montage offre une amélioration de la sensibilité sur un spectre d'un facteur 3

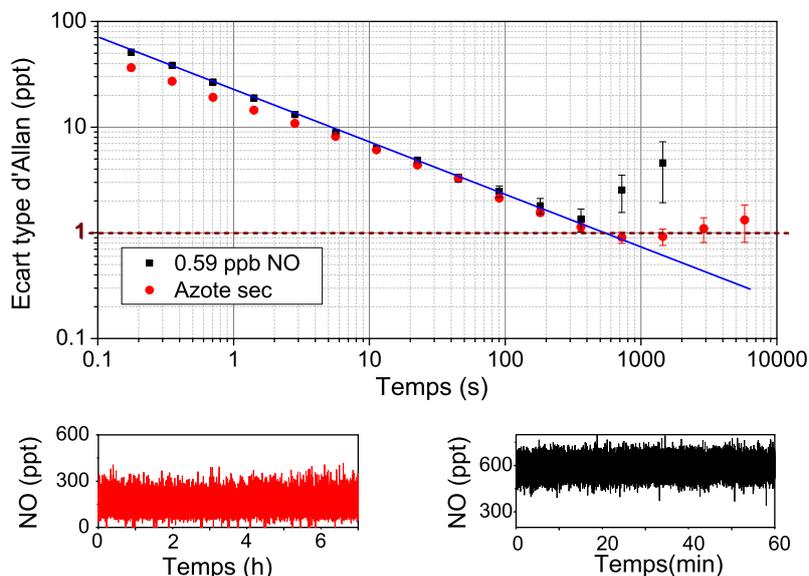


FIGURE 3.14 – *Ecart type d'Allan sur les mesures de concentrations présentées en dessous. En rouge, mesures de la concentration de NO dans l'azote sec (avec des traces de NO) et en noir, l'échantillon de 0.59 ppb de NO. La ligne bleue représente une pente de $1/\sqrt{t}$ représentatif du bruit blanc de fréquence.*

comparé à l'analyseur NO [83] basé sur un QCL initialement développé au laboratoire. Ici, malgré une cavité plus courte (0.8 m à la place de 1 m), l'utilisation de miroir dont la réflectivité est plus élevée nous permet d'obtenir un temps de ring down 1.5 fois plus long ($9.7 \mu\text{s}$ au lieu de $6.6 \mu\text{s}$). Le gain final est plus grand que l'augmentation sur le temps de ring down (la sensibilité étant inversement proportionnelle au temps de ring down pour un même niveau de bruit sur les photodiodes). Le travail effectué sur la diminution des franges en est en grande partie responsable. Notamment avec l'utilisation de miroirs de cavité biseautés et l'introduction de la lame quart d'onde entre la sortie de la cavité et la photodiode (section 1.4.1).

3.5.2 Limite de détection du NO

Pour évaluer la limite de détection de notre instrument nous appliquons l'écart type d'Allan en fonction du temps d'intégration (introduit dans la section 2.4.5). Nous présentons ici les résultats sur la figure 3.14 avec deux échantillons gazeux : un premier d'azote sec provenant de la ligne de gaz du laboratoire et un autre contenant 0.59 ppb de NO (dilution de notre bouteille de référence dans de l'azote sec).

Sur la figure 3.14, les deux échantillons donnent des résultats similaires et indiquent une limite de détection de 50 ppt en un temps court (180 ms). Ce niveau de sensibilité n'a jamais été atteint avec des temps d'acquisition si courts (les meilleurs instruments ont un temps de réponse entre 1 et 30 secondes [111, 109, 103]). De plus, les mesures effectuées peuvent être moyennées jusqu'à 12 min pour atteindre une limite de détection de 0.9 ppt. Ceci constitue une amélioration de plus d'un facteur 4

par rapport aux plus faibles limites de détection rapportées dans la littérature : 6 ppt en 1 min (2σ) à l'aide d'un analyseur par chimiluminescence [111] et 4 ppt en 1 min par un instrument CRDS à 405 nm (1σ) [109].

Il est encore possible de diminuer le temps d'acquisition d'un spectre. Ici, nous avons fait le choix de parcourir une plage spectrale d'environ 0.6 cm^{-1} afin d'avoir sur le même spectre une raie de CO_2 et H_2O . Il en résulte une durée d'acquisition de 180 ms (1.6 ms/ISL). Par contre, d'après les mesures faites en section 2.4 (400 modes en 80 ms) il est possible d'augmenter la vitesse de balayage d'au moins un facteur 8. Le temps d'acquisition serait dans ce cas réduit du même facteur sans dégrader la sensibilité. Actuellement, nous sommes limités par le processeur de la carte électronique AP2E qui ne permet pas de diminuer plus le temps d'acquisition d'un spectre.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a décrit la mise au point d'un analyseur OF-CEAS avec un ICL à $5.3\ \mu\text{m}$ (1900.1 cm^{-1}) dédié à la mesure du NO. Par ailleurs, nous avons montré que les mesures de concentrations de NO sont affectées par le phénomène de la saturation optique. Dans ce cas, la concentration mesurée est plus faible que la concentration réelle du gaz dans la cellule. Pour s'affranchir de cet effet, nous avons mis en place une méthode pour calibrer la saturation afin de corriger en temps réel la concentration. Cependant, ceci reste uniquement applicable pour une configuration expérimentale donnée, mais ceci n'est pas un facteur limitant dans notre situation. Nous avons aussi confronté nos observations à la théorie, ce qui nous a permis de déterminer qu'à la pression de fonctionnement de l'analyseur (107 mbar) le modèle homogène permet d'estimer correctement l'effet de la saturation.

Le NO est une molécule de grand intérêt dans plusieurs domaines, notamment l'analyse de l'air expiré qui a motivé ce développement instrumental. La technique classiquement employée pour la mesure du NO est la chimiluminescence. Ces instruments disposent d'une bonne sensibilité (quelques dizaines de ppt) et offrent une large dynamique (jusqu'à 100 ppm). Cependant le temps de réponse long (1 min) et le flux important (0.6 L/min) ne répondent pas aux besoins pour l'analyse de l'air expiré. L'instrument développé dans ce but amène à une sensibilité de 50 ppt pour un spectre (enregistré en 180 ms). En moyennant jusqu'à 12 min il atteint un seuil de 0.9 ppt, ce qui est une amélioration d'un facteur 4 de la plus faible valeur rapportée dans la littérature [109]. Actuellement, l'incertitude autour de la mesure est estimée à 10 %, elle est limitée par la calibration de l'effet de la saturation. Pour gagner en exactitude il faudrait améliorer la détermination des intensités des raies de NO dans cette gamme.

Dans le cadre de la mesure de l'air expiré, une modification de la saturation due aux fortes concentrations de CO_2 (quelques %), peut induire des biais de l'ordre de 3 %.

Ainsi l'instrument réalisé est tout à fait adapté pour l'application visée dans le cadre de l'ANR BreathDiag, où il s'agit de mesurer des concentrations de NO de

3.6. CONCLUSION

quelques ppb avec un débit inférieur à 200 sccm et un temps de réponse inférieur à la seconde. La limite de détection atteinte, sub-ppt, permet aussi d'envisager de nouvelles applications en chimie atmosphérique. Par exemple en collaboration avec l'Institut des Géosciences de l'Environnement (IGE) lors de campagnes de mesures en Antarctique où les concentrations de NO sont de l'ordre de quelques ppt [33, 34, 35, 36].

Chapitre 4

Mesures de continua d'absorption (vapeur d'eau et azote) à $4 \mu\text{m}$

En 1861 Tyndall met en évidence l'absorption de la vapeur d'eau dans le moyen infrarouge [120] dont le premier spectre détaillé large bande est réalisé par Hettner en 1918 [121]. Ce spectre montre des bandes d'absorption composées de raies d'absorption individuelles intenses, et entre ces bandes, des zones de plus faibles intensités appelées fenêtres de transparence (ou atmosphériques, figure 4.1). Le spectre de la vapeur d'eau est classiquement composé de raies d'absorption correspondant à des transitions rovibrationnelles mais possède également d'une composante continue large bande, appelée continuum. Cette absorption est secondaire dans les bandes d'absorption mais devient la contribution principale dans les fenêtres de transparence. Le continuum d'absorption de la vapeur d'eau étant faible, il existe peu de mesures car elles nécessitent une évaluation précise des faibles variations de la ligne de base d'un spectre. Nous allons présenter dans ce chapitre une mesure du continuum d'absorption de la vapeur d'eau, à l'aide d'un instrument OF-CEAS, dans la fenêtre de transparence centrée à 2600 cm^{-1} ($3.85 \mu\text{m}$).

L'atmosphère est composée de 80 % de diazote, qui est une molécule diatomique symétrique absorbant très faiblement sous la forme de bandes induites par les collisions centrées à $4 \mu\text{m}$ et $2.3 \mu\text{m}$. Nous mettons donc à profit notre instrument pour caractériser cette absorption. Enfin, dans la dernière partie nous illustrerons la sensibilité des instruments OF-CEAS avec la détection d'une raie quadrupolaire de l'azote.

4.1 Mesure du self-continuum d'absorption de la vapeur d'eau

Il est bien connu que la vapeur d'eau est le principal absorbant de notre atmosphère. C'est pour cela qu'elle tient une part primordiale dans le bilan radiatif de la terre [122] et comme la quantité de vapeur d'eau dépend de la température, celle-ci joue un rôle clef dans le réchauffement climatique [123]. Il en est de même pour la télédétection : soit parce que l'eau est la molécule d'intérêt, soit parce qu'elle perturbe la mesure, dans le cas d'observation de surface d'une planète par exemple [124, 60].

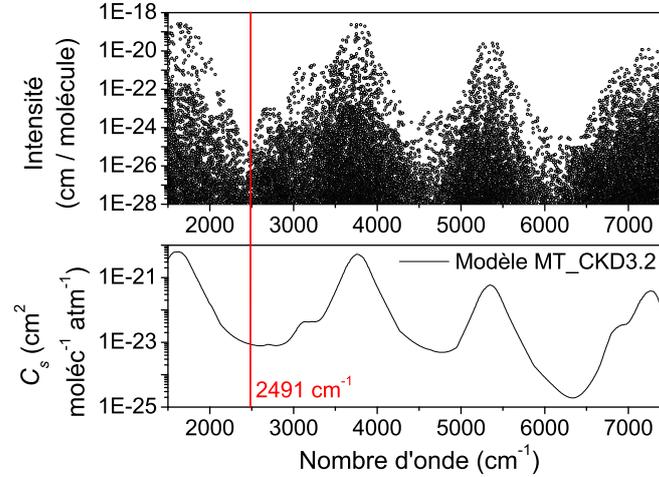


FIGURE 4.1 – Haut : Spectre de la vapeur d'eau pure sur une large plage spectrale. On remarque l'alternance de zones où l'intensité est importante avec des zones où celle-ci est plus faible. Ce sont les fenêtres atmosphériques. Bas : Modèle MT_CKD3.2 pour le self-continuum de la vapeur d'eau suivant l'allure des intensités. L'intensité de cette composante est de même ordre de grandeur que les transitions rovibrationnelles dans les fenêtres atmosphériques. La droite rouge représente le nombre d'onde de l'émission laser pour la mesure réalisée lors de cette étude.

4.1.1 Qu'est-ce que le continuum d'absorption de la vapeur d'eau ?

Définition du continuum de la vapeur d'eau

La définition, arbitraire, du continuum d'absorption de la vapeur d'eau (adoptée dans les années 1990 [125]) est la suivante : le continuum est obtenu par la différence entre l'absorption mesurée et une simulation du spectre des raies d'absorption de l'eau sur une plage spectrale de $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ du centre du spectre expérimental (figure 4 de [126]).

Dans notre atmosphère, le continuum de la vapeur d'eau regroupe deux composantes : le self-continuum, induit par les interactions entre les molécules d'eau entre elles, et le foreign-continuum dû aux interactions entre des molécules d'eau et d'un autre gaz (principalement l'azote ou l'oxygène). D'après la définition de Burch et Alt [127], l'absorption due au continuum ($\alpha_{H_2O,C}$) de la vapeur d'eau peut donc s'écrire :

$$\alpha_{H_2O,C}(\nu, T) = \frac{1}{k_B T} C_S(\nu, T) P_{H_2O}^2 + \frac{1}{k_B T} C_F(\nu, T) P_{H_2O} P_{air} \quad (4.1)$$

où ν et T sont la fréquence et la température de l'étude. k_B est la constante de Boltzmann ici exprimée en $[\text{atm molécules}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}]$, P_{H_2O} et P_{air} sont les pressions partielles de la vapeur d'eau et de l'air. C_S et C_F sont les sections efficaces (en $\text{cm}^2 \text{ molécules}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) du self-continuum et du foreign-continuum respectivement. Nous pouvons noter que le self-continuum est dépendant de la pression au carré, tandis que le foreign-continuum est fonction du produit des pressions partielles de

l'eau et des autres gaz. Par la suite, nous nous intéressons uniquement à la mesure du self-continuum, l'étude est donc menée à partir de vapeur d'eau pure.

L'origine de ce continuum est toujours en débat. Deux phénomènes physiques susceptibles de l'expliquer ont été avancés. La première théorie repose sur l'absorption due aux ailes lointaines de fortes raies d'absorption du monomère de l'eau [128]. Tandis que la deuxième hypothèse présente cette absorption comme pouvant être causée par les dimères de l'eau¹ [129].

Modèle semi-empirique du continuum de la vapeur d'eau

Un modèle semi-empirique (MT_CKD) du continuum de la vapeur d'eau [130] (figure 4.1) est développé par l'AER (Atmospheric and Environmental Research). Il est largement utilisé dans les codes de transfert radiatif servant aux sciences de l'atmosphère œuvrant dans la modélisation météorologique et climatologique ainsi que pour le sondage de l'atmosphère terrestre. Ce modèle est régulièrement mis à jour puisqu'il actualise certains paramètres afin de s'adapter aux mesures expérimentales du continuum (self et foreign). Le modèle s'étend du domaine des micro-ondes à l'infrarouge proche. Cependant, peu de mesures sont disponibles dans l'infrarouge, à cause de la faiblesse des niveaux d'absorption à détecter.

4.1.2 Dispositif expérimental

Afin de mener à bien la mesure du self-continuum de la vapeur d'eau, nous avons mis en place le dispositif expérimental que nous allons décrire. En outre, nous présenterons la gestion particulière de la pression et de la normalisation des données.

Montage optique

Le montage expérimental se base sur celui présenté dans la section 1.4 dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.1.

La longueur d'onde d'émission du laser ICL est centrée à $4.0 \mu\text{m}$, ce qui correspond au centre de la fenêtre de transparence étudiée. La rampe de courant permet de balayer une plage spectrale d'environ 1.5 cm^{-1} , entre 2490.6 et 2492.1 cm^{-1} , en 200 ms (figure 4.8). C'est au centre des fenêtres atmosphériques que le self-continuum de la vapeur d'eau est le plus faible. Nous pouvons nous en rendre compte avec la figure 4.8 qui montre la faiblesse de l'évolution de la ligne de base avec la pression. De plus, l'écart-type des résidus du fit d'un spectre (à 8.1 mbar) est de $3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, ce qui est seulement un ordre de grandeur plus faible que l'absorption du continuum maximale obtenue à la fin d'une rampe de pression.

Ce laser est le même que lors de la l'étude menée dans la section 2.4. Nous pouvons noter que les résidus du fit sont améliorés d'un facteur 2 puisque nous avons réalisé un nouveau montage expérimental mieux optimisé. Entre autres, nous avons mis en

1. Un dimère de l'eau est formé de deux molécules d'eau liées par une liaison hydrogène.

| Caractéristiques optiques et cavité | | | | Gestion du gaz | | Contrôle et acquisition | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------|-----------|----------------|-------------------|-------------------------|---------|
| σ | 2491 cm ⁻¹ | L | 40 cm | ϕ | Pas de régulation | Contrôle | Carte |
| $\Delta\sigma$ | 1.5 cm ⁻¹ | ISL | 187.5 MHz | | | Acquisition | AP2E |
| Δt | 200 ms | F | 8200 | P | Rampes | Traitement | Labview |
| τ_k | 6.95 μs | R | 99.981 % | | | données | LIPhy |

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des caractéristiques du montage expérimental pour les mesures du self-continuum de la vapeur d'eau. σ est le nombre d'onde moyen d'émission du laser, balayant une plage spectrale de $\Delta\sigma$ en Δt pour obtenir un spectre OF-CEAS. La cavité de longueur $2 \times L$ présente une finesse F , déterminée à l'aide du temps de ring down τ_k permettant d'en déduire la réflectivité des miroirs R . La circulation de gaz est caractérisée par le flux ϕ et la pression totale au sein de la cavité P . La dernière colonne présente les systèmes de contrôle et acquisition électronique des capteurs et du laser. Le traitement de données est réalisé par un logiciel développé sous Labview par l'équipe.

place l'asservissement de l'élément piézoélectrique pour le réglage de la phase et des améliorations sur l'isolation mécanique du montage.

Rampes en pression

Pour mener à bien nos mesures de self-continuum de la vapeur d'eau, nous devons dans un premier temps obtenir un échantillon gazeux d'eau pure. Pour ce faire, la vapeur d'un réservoir rempli d'eau liquide déionisée est pompée à travers la cavité.

Une détermination précise du self-continuum nécessite une étude en pression afin de s'assurer que son évolution est bien quadratique. Classiquement, les montages OF-CEAS fonctionnent à pression et flux constants. Ici, le montage standard a dû être adapté afin de réaliser des rampes de pression. Une vanne à pointeau a été ajoutée en amont de la cellule et son ouverture est ajustée pour ne laisser qu'un flux faible. Un contrôleur de pression, situé en aval, est fermé au début de la rampe pour laisser remonter la pression dans la cellule de manière linéaire. La difficulté de la manipulation réside dans la gestion de la durée d'une rampe, elle doit être ni trop longue, afin d'éviter les dérives du système (comme par exemple les franges), ni trop courte pour avoir assez de points de mesures, répartis de manière homogène tout le long de la rampe. Le réglage du flux avant la cavité est assez critique puisque nous ne touchons plus à la vanne pointeau pendant les rampes, ainsi le flux diminue au fur et à mesure que la pression augmente dans la cavité (figure 4.2). Finalement, plus de 1000 acquisitions de la ligne de base sont faites pendant une rampe de pression. Entre 8 et 20 rampes ont été réalisées, ce qui permet de tester la reproductibilité et de moyenner les résultats.

Le suivi de la pression dans la cellule OF-CEAS est effectué par un capteur (MENSOR CPG2500) connecté en son centre et possédant une large gamme de pression (0 à 1000 mbar) ainsi qu'une faible incertitude (0.01 %).

La largeur à mi-hauteur des raies d'absorption diminue en même temps que la

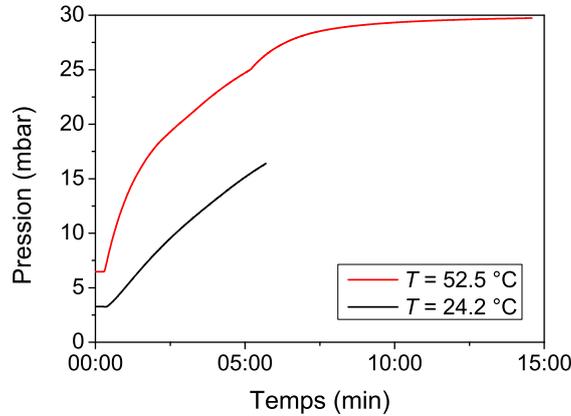


FIGURE 4.2 – Evolution de la pression pendant une rampe, pour deux températures de cavité (la température ambiante 24.2 °C, et 52.5 °C).

| Température (°C) | $P_{H_2O, VS}$ (mbar) |
|------------------|-----------------------|
| 24.2 | 30.1 |
| 39.2 | 70.5 |
| 52.5 | 139.2 |

TABLE 4.2 – Valeurs des pressions de vapeur saturante pour les trois températures de l'étude du continuum de la vapeur d'eau.

pression. Il peut donc arriver qu'elles deviennent plus étroites qu'un ISL et passent donc en dessous de la résolution spectrale de l'OF-CEAS. Il faut donc trouver un compromis sur la pression minimale afin de garder un nombre de points convenables par raie pour pouvoir ajuster son profil. Nous avons donc choisi de commencer les rampes à partir de pressions autour de 5 mbar.

Typiquement, dans nos mesures, une rampe de pression dure entre 5 et 10 minutes (suivant la température). Ces rampes de pression sont arrêtées avant de dépasser 70 % à la pression de vapeur saturante à la température de fonctionnement de la cellule, pour éviter que l'eau condense sur les miroirs et dans la ligne de gaz. Le tableau 4.2 affiche les pressions de vapeur saturante pour les températures utilisées lors de nos mesures sur le continuum. Cependant, comme seule la cavité OF-CEAS est chauffée, nous sommes limités à une pression de 30.1 mbar pour les températures les plus élevées car le réservoir d'eau est à la température ambiante. Nous arrêtons donc les rampes vers 25 - 28 mbar pour 39.2 °C et 52.5 °C, au moment où la pression atteint un plateau (figure 4.2).

Diminution du bruit sur la mesure par l'intégration du temps de ring down

Nous avons vu dans le chapitre 1 section 1.3.2 que les signaux des photodiodes sont convertis en spectres d'absorption via l'équation (1.45) où la fonction de normalisation f_{norm} est déterminée à l'aide du temps de vie des photons dans la cavité

τ_k (équation (1.42)) : $f_{norm} = 1 / (c\tau_k) \times \sqrt{H_{rés}(k)}$. Ainsi, le bruit sur la mesure de ce temps de vie a un impact direct sur les variations du coefficient d'absorption d'un spectre à l'autre.

Lors de la mesure du continuum à 4 μm , le ring down moyen est de 6.95 μs . Cependant, les signaux sont acquis par une carte d'acquisition AP2E dont la période d'échantillonnage est de 5.88 μs . Par conséquent, il y a peu de points par ring down, ce qui va augmenter l'erreur de sa détermination. Ce bruit se traduit par une variation de $\pm 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ du facteur de normalisation, donc de la ligne de base. Cette valeur est importante car elle est du même ordre de grandeur que l'absorption du continuum. Nous allons montrer qu'il est possible de diminuer ce bruit en moyennant le facteur de normalisation.

Le facteur de normalisation correspond au rapport entre la transmission des miroirs (T) par la longueur de la cavité (L_c) (équation (1.41)), ce qui le rend constant et indépendant de la pression. En toute rigueur, la longueur effective de la cavité varie avec la pression car il faut prendre en compte l'indice de réfraction du gaz, mais ce changement peut être négligé. Dans la pratique, le facteur de normalisation déterminé à partir des signaux et du temps de ring down varie légèrement autour de sa valeur « théorique », à cause du bruit électronique et des vibrations mécaniques. Ces fluctuations, visibles d'un spectre à l'autre, peuvent être réduites en employant une valeur moyenne de f_{norm} déterminée à pression fixe au début de chaque rampe de pression. La moyenne de f_{norm} est estimée à 0.2 % à partir d'environ 800 spectres acquis sur quelques minutes à la pression à laquelle les rampes démarrent. Avec cette méthode, nous éliminons le bruit causé par la normalisation mais introduisons une incertitude moindre sur la mesure.

Pour vérifier cette méthode, nous comparons des mesures réalisées suivant la procédure classique, sans moyenne du facteur de normalisation, mais dont nous moyennons les déterminations de la ligne de base à une pression fixe (mesures par paliers, figure de gauche 4.3), avec des acquisitions faites en fixant le facteur de normalisation. Tout ceci est représenté sur la figure 4.3. Sur cette figure, nous remarquons une grande dispersion des points réalisés par palier, mais les barres d'erreurs montrent toujours une cohérence entre les différentes mesures. Ainsi nous confirmons bien que fixer le facteur de normalisation ne perturbe pas notre mesure de continuum, mais au contraire va l'améliorer puisque le bruit venant de la variation du ring down se voit diminué.

Ainsi, l'acquisition des données est continue pendant une rampe de pression et nous confère une meilleure précision par rapport aux mesures discrètes réalisées par paliers de pressions. De plus, le traitement des données se voit simplifié.

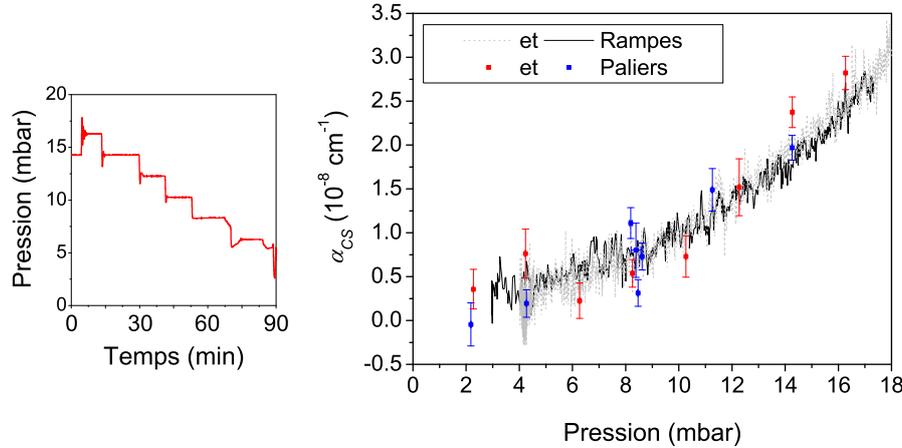


FIGURE 4.3 – A droite : Evolution de la ligne de base des spectres OF-CEAS de la vapeur d'eau pure mesurée pendant des paliers de pression en laissant le facteur de normalisation libre et celle mesurée lors de rampes en pression avec f_{norm} fixé. Pour chaque courbe, la valeur des pertes à une pression nulle est soustraite. Les barres d'erreurs des mesures par palier correspondent à l'écart-type des moyennes réalisées sur la durée du palier. Deux séries de chaque méthode sont tracées pour montrer la reproductibilité de la mesure. A gauche : exemple de paliers de pression.

4.1.3 Détermination expérimentale de la température du gaz dans la cellule

Régulation de la température

Le continuum d'absorption de la vapeur d'eau décroît très fortement avec la température. La détermination de cette dépendance est primordiale pour les applications atmosphériques. Avec notre dispositif expérimental il est possible de chauffer la cellule afin de réaliser des mesures sur des gaz à plusieurs températures. Dans cette expérience, nous avons donc évalué C_S à trois températures de vapeur d'eau, entre la température ambiante et le maximum pouvant être atteint avec notre instrument (53 °C).

La cavité est montée en température par des bandes chauffantes placées sur deux de ses faces. Pour suivre la régulation avec précision, la cellule est équipée de deux sondes Pt1000, la première placée au centre, et la deuxième à une extrémité. La sonde de température située au centre de la cavité nous indique une stabilité de 5 mK pour chaque consigne de température. A l'ambiante, la régulation de température n'est pas active, la cavité est à la température de la pièce qui peut varier au cours de la journée de 0.5 °C, mais pendant la durée d'une rampe de pression elle fluctue de moins de 10 mK.

Par la suite, nous nous intéressons à la valeur absolue de la température de la cellule chauffée et de son homogénéité.

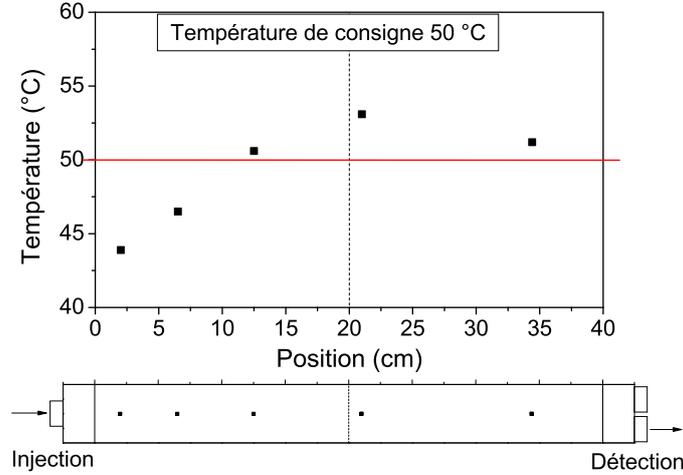


FIGURE 4.4 – Evolution de la température le long de la cavité mesurée simultanément avec plusieurs sondes. La droite rouge illustre la température de consigne, ici 50 °C. En dessous est représenté schématiquement le placement des sondes le long de la cavité. Le gradient n'est pas symétrique car l'isolation est moins bonne du côté de l'injection optique pour laisser la place aux éléments optiques.

| Molécule | ν_0 (cm ⁻¹) | E (cm ⁻¹) | $S_{th}(T_{ref})$ cm ⁻¹ /(molécules cm ⁻²) |
|------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| H ₂ O | 2491.204 | 2595.812 | 1.464 10 ⁻²⁶ |

TABLE 4.3 – Paramètres HITRAN (pour $T_{ref} = 24.2$ °C) de la raie de la vapeur d'eau étudiée pour la détermination de la température du gaz.

Détermination de la température moyenne du gaz à partir de l'intensité d'une transition

Trois autres sondes de température (en plus des deux sondes déjà présentes) sont réparties le long de la cavité afin d'étudier l'homogénéité thermique (figure 4.4). Ces sondes ont une précision de ± 0.2 °C sur une plage de température de 20 à 60 °C.

Les relevés effectués par les cinq sondes (figure 4.4) mettent en évidence un fort gradient en température. Or, nous avons besoin de connaître précisément la température absolue car elle influe sur la valeur de l'absorption du continuum. Comme solution, nous avons utilisé le fait que l'intensité d'une raie dépend de la température afin de s'en servir comme "thermomètre".

Dans cette étude, nous avons pu profiter de la raie d'H₂O présente dans nos spectres expérimentaux (figure 4.8). Les caractéristiques de celle-ci sont indiquées dans le tableau 4.3 pour une température de $T_{ref} = 24.2$ °C.

Premièrement, considérons l'expression de l'intensité de la transition [115, 131]. Sa dépendance en température peut s'écrire :

$$S_{th}(T) = A \frac{e^{-c_2 E/T} (1 - e^{-c_2 \nu_0/T})}{Q(T)} \quad (4.2)$$

où $c_2 = h c / k_B$, avec h la constante de Planck ($6.62606957 \times 10^{-27}$ erg.s), c la célérité de la lumière (cm/s), k_B la constante de Boltzmann ($1.3806488 \times 10^{-16}$ erg/K). A est une constante, et E (cm^{-1}) l'énergie de l'état bas. ν_0 la fréquence de la transition étudiée (cm^{-1}) et T la température (K). $Q(T)$ est la fonction de partition, donnée par [115, 132]. A nos longueurs d'onde et températures, le terme $(1 - e^{-c_2 \nu_0 / T})$ est négligeable.

On cherche à déterminer la température du gaz circulant dans la cavité pour les températures de consignes de 37 °C et 50 °C, ce qui est plus facile à réaliser en utilisant le rapport des intensités théoriques de deux températures, donné par :

$$\frac{S_{th}(T)}{S_{th}(T_{ref})} = \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \exp\left(-c_2 E \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (4.3)$$

Dans notre situation, nous définissons $T_{ref} = 24.2$ °C, car les mesures faites à cette température ne sont pas influencées par le gradient puisque c'est la température de la pièce.

Les valeurs de $Q(T)$ se trouvent sous forme de table sur "*Hitran on line*"², mais dans notre gamme de température, nous pouvons simplifier le rapport des fonctions de partition de la manière suivante :

$$\frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \sim \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^{3/2} \quad (4.4)$$

On obtient alors :

$$\frac{S_{th}(T)}{S_{th}(T_{ref})} = \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^{3/2} \exp\left(-c_2 E \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (4.5)$$

A partir de nos spectres expérimentaux et pour chaque température, la surface calculée par la procédure de fit est convertie à l'aide de l'équation (2.4) :

$$\frac{S_{exp}(T)}{T} = \frac{\int \alpha(\sigma) d\sigma}{P_{H_2O} n_0 T_0} \quad (4.6)$$

Avec n_0 la constante de Loschmidt, P_{H_2O} la pression dans la cavité, et $T_0 = 273$ K. Cette valeur est constante, donc nous moyennons les déterminations de $S_{exp}(T) / T$ le long de la rampe de pression. La figure 4.5 regroupe nos résultats. En comparant la valeur de l'intensité à 24.2 °C avec celle HITRAN, nous obtenons un écart de 7 % ($S_{exp}(T_{ref}) = 1.35(3) \times 10^{-26}$ $\text{cm}^{-1}/(\text{molécules cm}^{-2})$) sachant que $S_{th}(T_{ref})$ est fournie par HITRAN avec une incertitude comprise entre 5 et 10 %.

A partir de ces valeurs nous pouvons calculer le ratio :

$$r(S_{exp})_T = \frac{S_{exp}(T)}{S_{exp}(T_{ref})} \times \frac{T_{ref}}{T} \quad (4.7)$$

2. <http://hitran.org/docs/iso-meta/>

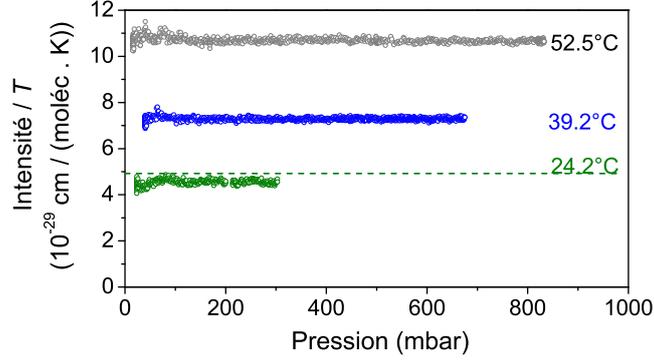


FIGURE 4.5 – Evolution du rapport $S_{exp}(T) / T$ avec la pression pour les trois températures. Les mesures à la température ambiante ($24.2\text{ }^{\circ}\text{C}$) sont comparées à la valeur HITRAN (droite pointillée) où nous observons un écart de 7 %.

A l'aide de la valeur de ce rapport et de son expression théorique $r(S_{th})_T$:

$$r(S_{th})_T = \frac{S_{th}(T)}{S_{th}(T_{ref})} \times \frac{T_{ref}}{T} \quad (4.8)$$

$$= \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{5/2} \exp \left(-c_2 E \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad (4.9)$$

il est possible d'en déduire la température (moyenne, T) du gaz. Ici, nous choisissons une résolution graphique comme nous pouvons le voir sur la figure 4.6.

Sur la figure 4.6, nous retrouvons la fonction 4.8 (en noir) évoluant avec la température ainsi que les rapports d'intensité expérimentaux 4.7 (les barres horizontales rouge et bleue) pour les deux températures que nous cherchons à déterminer. Les intersections entre la courbe théorique et les valeurs expérimentales nous donnent une température moyenne du gaz de $39.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une consigne de $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, et de $52.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une consigne à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. On s'aperçoit que pour la consigne de température de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, la température déduite par cette méthode correspond à 1 % à la température lue par la sonde située au centre de la cavité ($53.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ figure 4.4). Cette méthode nous permet d'estimer l'incertitude sur la température à $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.4 Section efficace du self-continuum à 2491 cm^{-1}

Les différentes contributions d'un spectre de la vapeur d'eau OF-CEAS

De manière générale, l'absorption découlant de la mesure par un instrument OF-CEAS d'un échantillon de vapeur d'eau pure (α_{tot} en cm^{-1}), s'exprime comme la somme de trois termes :

$$\alpha_{tot}(\nu, T) = \alpha_{cav}(\nu) + \alpha_{ML}(\nu, T) + \alpha_{Cs}(\nu, T) \quad (4.10)$$

Visuellement, cette expression peut être représentée comme sur la figure 4.7, qui montre un spectre de la vapeur d'eau à une pression de 29 mbar, aux alentours de $\nu = 2491\text{ cm}^{-1}$ et pour une température de $T = 52.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

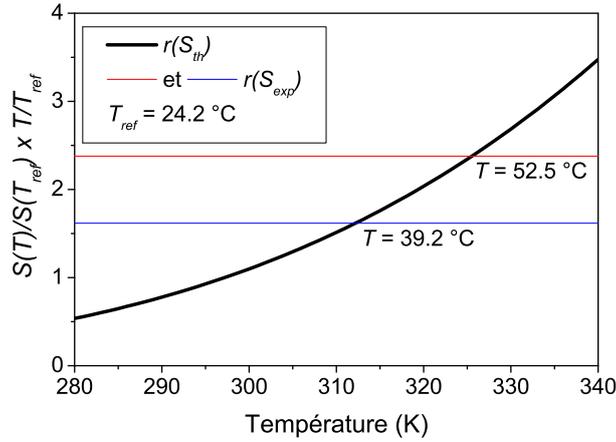


FIGURE 4.6 – Détermination de la température du gaz à l'aide de l'intensité de la raie de l'eau à 2491 cm^{-1} . La courbe noire décrit l'évolution théorique du rapport 4.8 ($r(S_{th})$) avec la température, et les deux droites horizontales représentent les valeurs du rapport expérimentale 4.7 ($r(S_{exp})$) dont l'intersection avec $r(S_{th})$ nous indique les deux températures T dans la cavité à déterminer.

Nous distinguons les trois contributions de l'équation (4.10) : les pertes de la cavité à "vide" α_{cav} (c'est à dire causées par les miroirs, en ligne pointillée), l'absorption par le monomère α_{ML} (la raie de l'eau dans la fenêtre spectrale de mesure) et la contribution du continuum α_{C_S} (partie hachurée).

En utilisant la définition de Burch et Alt [127], l'équation (4.10) peut être réécrite :

$$(\alpha_{tot} - \alpha_{ML})(\nu, T) = \alpha_{cav}(\nu) + \frac{1}{k_B T} C_S(\nu, T) P_{H_2O}^2 \quad (4.11)$$

où $(\alpha_{tot} - \alpha_{ML})(\nu, T)$ correspond à la ligne de base du spectre OF-CEAS de la vapeur d'eau pure dans la gamme spectrale balayée par le laser. Pour déterminer la valeur du self-continuum de la vapeur d'eau, nous étudions l'évolution de la ligne de base avec la pression. Cette ligne de base contient un surplus d'absorption engendré par les raies de l'eau (section 4.1.1) donc il faut retrancher cette contribution simulée aux données expérimentales afin d'en déduire C_S . Pour cela, il faut réaliser la modélisation d'un spectre de la vapeur d'eau pure à la pression de l'expérience en utilisant la base de données HITRAN.

Dans le cas de la mesure à 2491 cm^{-1} , la zone à $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ présente quelques raies de faibles intensités dont la contribution est négligeable : moins de 0.3 % d'écart sur nos résultats est observé selon si cette contribution est prise en compte ou non.

Ainsi, ajustant l'évolution de l'absorption de la ligne de base en fonction de la pression au carré par une fonction linéaire nous obtenons :

$$\alpha_{tot} - \alpha_{ML} = \alpha_{cav} + a P_{H_2O}^2 \quad (4.12)$$

où α_{cav} est l'intersection de l'évolution de la ligne de base en fonction de la pression au carré avec l'axe des ordonnées en $P_{H_2O} = 0$, qui représente les pertes de la cavité. La

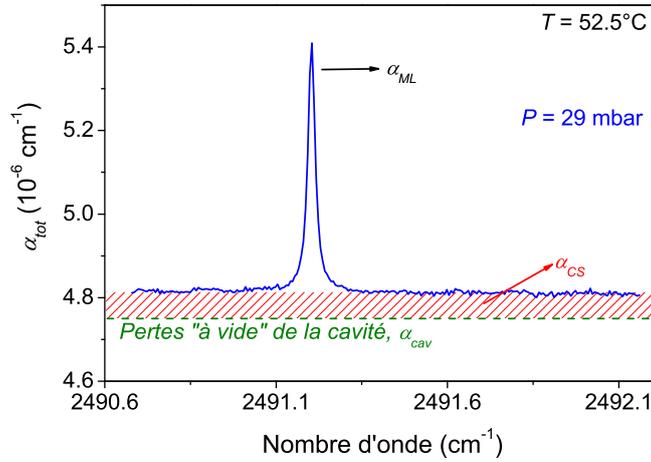


FIGURE 4.7 – Spectre de la vapeur d'eau pure dans une cavité OF-CEAS. Illustration des trois contributions de l'absorption mesurée : les pertes de la cavité "à vide" (sans circulation de gaz) α_{cav} en vert, l'absorption par le monomère de l'eau α_{ML} en noir et l'absorption par le self-continuum de la vapeur d'eau pure α_{CS} en rouge. Spectre mesuré à $P = 29$ mbar.

penne, décrite ici par a permet de déduire la valeur de C_S puisque par identification :

$$C_S(\nu, T) = a k_B T \quad (4.13)$$

De plus, puisque la valeur de la ligne de base porte l'information du continuum, il n'est pas nécessaire de sélectionner une zone spectrale contenant des raies de la vapeur d'eau. En revanche, cela peut être intéressant de suivre le comportement d'une ou de plusieurs raies isolées de la vapeur d'eau (pas trop intense pour ne pas saturer l'instrument) pour avoir des informations sur la pression [133] ou la température [85].

Détermination de la ligne de base

La ligne de base s'obtient à partir du fit (cf. section 1.3.3) des spectres acquis au cours d'une rampe de pression (figure 4.8).

Le profil de raie employé pour modéliser la raie d'eau est un profil Rautian, où la largeur Gaussienne est fixée à sa valeur théorique, tandis que le paramètre de Dicke [134] (rétrécissement collisionnel) et la largeur Lorentzienne sont laissés libres puisqu'ils évoluent avec la pression. La ligne de base est modélisée par un polynôme d'ordre deux et inclut les franges optiques visibles sur le spectre (figure 4.8). L'ordre zéro de la ligne de base représente sa valeur moyenne qui nous intéresse dans cette étude.

Mesures du continuum

Pour cette expérience, nous réalisons donc plusieurs rampes de pression, sur plusieurs jours et ce pour les différentes températures. A chaque température, l'ensemble

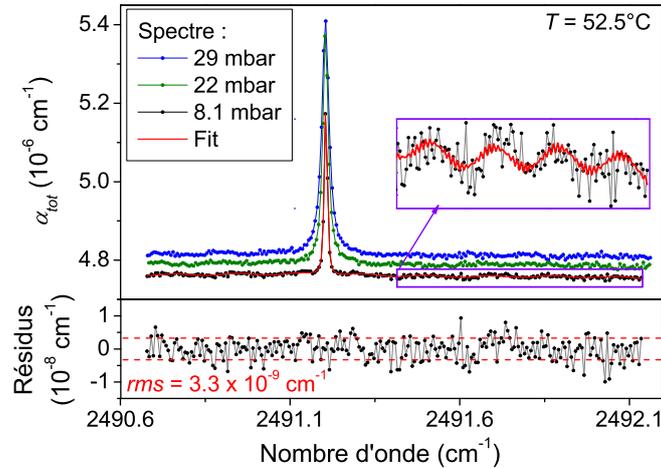


FIGURE 4.8 – Absorption totale de la vapeur d'eau mesurée par OF-CEAS pour trois pressions et pour une température de 52.5 °C. La courbe rouge sur le spectre à 8.1 mbar est le fit des données expérimentales, dont les résidus sont présentés sur la partie basse de la figure. L'encadré montre un zoom sur la ligne de base du spectre à 8.1 mbar afin d'apprécier la prise en compte des franges par le fit.

des pentes que décrivent les lignes de base avec la pression sont moyennées (figure 4.9, la constante α_{cav} est soustraite aux données). Par ailleurs, nous avons bien vérifié que cette tendance est quadratique et diminue en fonction de la température (nous reviendrons sur cet aspect par la suite). Chaque courbe moyennée est ajustée par une régression linéaire (en rouge) dont nous pouvons voir les résidus sur la partie basse de la figure 4.9 pour les températures de 39.2 °C et 52.5 °C.

On se rend compte que l'évolution de la ligne de base à 52.5 °C n'est plus quadratique à haute pression. Cet effet peut s'expliquer par l'ajout de pertes à cause de l'eau qui commence à se coller sur la surface des miroirs. Le gradient de température de la cellule peut en être responsable car il rend la température des miroirs plus froide que le centre de la cavité. Par conséquent, ces données sont exclues de la régression linéaire.

Lors de cette analyse nous avons fait l'hypothèse que l'alignement optique de la cavité ne varie pas avec la pression. Pour évaluer cette stabilité nous avons produit des rampes de pression (jusqu'à 40 mbar) d'azote sec (figure 4.9) pour mesurer les éventuelles déformations mécaniques du système.

Les résultats de continuum obtenus et les valeurs MT_CKD3.2 sont rassemblés dans le tableau 4.4. L'incertitude sur les régressions linéaires est entre 2 et 5 %. D'autre part, l'incertitude sur C_S tient compte des biais suivants :

- la qualité du fit d'un spectre < 1 % ;
- la pression < 0.5 % ;
- la contribution du monomère < 0.3 % ;
- la stabilité de la cavité < 2 % ;
- la détermination de la température < 1 %.

Aux vues des mesures de C_S disponibles, nous avons été prudents sur la détermination

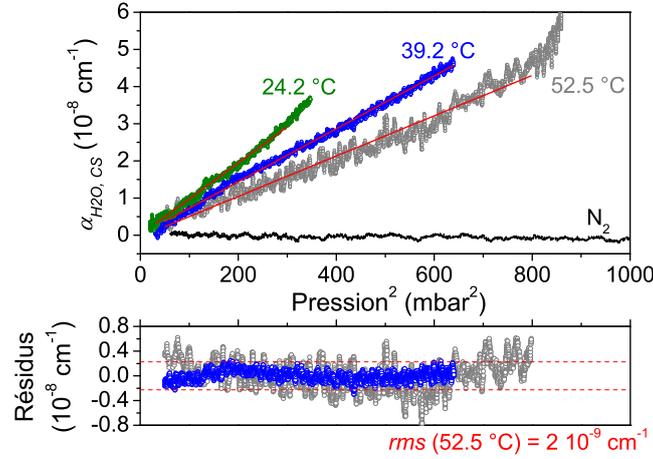


FIGURE 4.9 – Variation de l'absorption par le continuum de la vapeur d'eau avec la pression, à trois températures de gaz différentes. Les droites rouges sont les régressions linéaires de ces évolutions avec la pression au carré. Les points noirs représentent des mesures effectuées avec de l'azote dans la cavité. Dessous sont représentés les résidus des fits linéaires à 39.2 °C et 52.5 °C.

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | T (K) | C_S (10 ⁻²³ cm ² molécules ⁻¹ atm ⁻¹) | |
|-----------------------------------|-------|--|--------------------|
| | | Mesuré | MT_CKD3.2 |
| 2491 | 297.2 | 0.41(3) | 0.87 |
| | 312.3 | 0.305(43) | 0.825 ^a |
| | 325.6 | 0.260(37) | 0.529 ^a |

TABLE 4.4 – Mesures de C_S à 4 μm à différentes températures ainsi que les valeurs du modèle MT_CKD3.2 ou MT_CKD3.0 à la même longueur d'onde.

^a Valeurs tirées de la version MT_CKD3.0

de nos barres d'erreurs qui ne peuvent pas dépasser la somme quadratique de toutes les sources d'erreurs citées plus haut. Ainsi, nous obtenons 8 % pour la valeur de C_S à température ambiante. Concernant les points à 39.2 °C et 52.5 °C, l'erreur sur la température est répercutée sur l'incertitude de C_S qui est donc estimée à 14 %.

Comparaison avec littérature

Nous comparons notre résultat de C_S à 2491 cm⁻¹ avec d'autres mesures réalisées dans la fenêtre de transparence à 4 μm à la température ambiante. Ces mesures, ainsi que différentes versions du modèle MT_CKD pour le self-continuum sont superposées dans la figure 4.10 ([135, 130] et site web de l'AER Radiative Transfer Working Group³).

Les données expérimentales dans cette fenêtre sont : deux autres mesures réalisées par OF-CEAS par notre groupe à 2283 cm⁻¹ (Campargue 2016 [139]) et en

3. http://rtweb.aer.com/continuum_frame.html

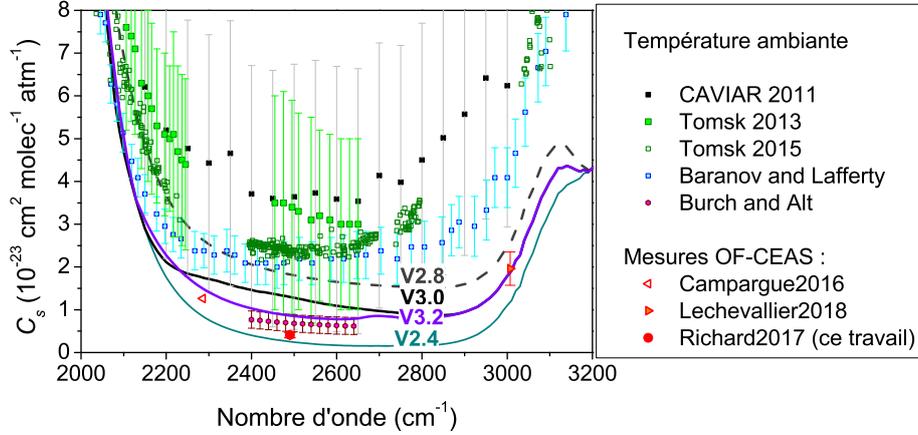


FIGURE 4.10 – Evolution des modèles du self-continuum MT_CKD (courbes verte, grise, noir et violette) [130] de la section efficace du self-continuum de la vapeur d'eau dans la fenêtre de transparence à $4\ \mu\text{m}$. On y retrouve les mesures par STF [136, 126, 137, 138] et celles réalisées par Burch and Alt à l'aide d'un spectromètre à réseau [127]. Les trois mesures réalisées par notre équipe utilisent un instrument OF-CEAS [139, 85, 133], la mesure faite dans le cadre de cette thèse est marquée par le rond rouge plein.

collaboration avec l'IGE à $3007\ \text{cm}^{-1}$ (Lechevallier 2018 [133]). Une mesure faite avec une cellule multi-passages et un spectromètre à réseau (en 1984) par Burch et Alt [127] de 2400 à $2640\ \text{cm}^{-1}$, pour une température de $296\ \text{K}$. Il y a également quatre mesures par spectromètre à transformée de Fourier (STF) couplé à une cellule multi-passages : par le consortium CAVIAR [126] à $293\ \text{K}$, deux séries de mesures par l'IAO de Tomsk en 2013 [137] et en 2015 [138], les deux à $287\ \text{K}$. Et celle réalisée par Baranov et Lafferty [136], entre 311 et $363\ \text{K}$.

Les mesures disponibles à $2491\ \text{cm}^{-1}$ sont résumées dans le tableau 4.5. Nous voyons que celles réalisées par Burch et Alt ainsi que la nôtre sont les plus faibles. Ces deux séries de mesures présentent un écart d'un facteur 1.7 mais pourtant restent compatibles aux regards de leurs barres d'erreurs.

Les mesures de C_S par STF sont 7 fois plus importantes que notre valeur mais également 3 fois supérieures au modèle MT_CKD . De plus, malgré leurs larges barres d'erreurs (30 - 70 %), les mesures par STF sont incompatibles avec notre détermination. En effet, la valeur minimale de l'intervalle de confiance des données STF reste plus élevée que notre mesure à $0.41(3)\ 10^{-23}\ \text{cm}^2\ \text{molécule}^{-1}\ \text{atm}^{-1}$. Ainsi, la mesure réalisée par OF-CEAS, bien plus précise, continue de mettre en défaut les mesures réalisées par STF.

Comparée à $MT_CKD3.2$ ($C_S = 0.87 \times 10^{-23}\ \text{cm}^2\ \text{molécules}^{-1}\ \text{atm}^{-1}$), notre valeur de continuum est 2 fois plus faible. La version V2.5 a été augmentée suite à l'analyse d'observations atmosphériques par satellites et de stations terrestres [130] (AERI, IASI, et AIRS). Ensuite, le modèle MT_CKD pour le foreign-continuum a été mis à jour pour améliorer l'accord avec les mesures faites par Baranov et Lafferty

| | CAVIAR [126] | Tomsk 2013 [137] | Tomsk 2015 [138] | Baranov et Lafferty [136] | Burch et Alt [127] | OF-CEAS [85] |
|---|-----------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------------|
| T (K) | 293 | 287 | 287 | 311-363 | 296 | 297 |
| C_S (10^{-23} cm ² moléc ⁻¹ atm ⁻¹) | 3.6 | 3.4 | 2.4 | 2.1 | 0.69 | 0.41 |
| Incertitude (%) | 70 | 50 | 30-50 | 30 | 25-30 | 8 |

TABLE 4.5 – Différentes mesures disponibles de C_S à $4 \mu\text{m}$ à température ambiante, et leurs incertitudes.

[140], ce qui nécessite une diminution du self-continuum pour garder l'accord avec les observations citées ci-dessus. Dans cette version du modèle MT_CKD3.2, le self-continuum a été baissé pour prendre en compte nos points de mesures de continuum [139, 85, 133] tout en gardant une cohérence avec le modèle développé pour le foreign-continuum (voir ci-après), et en particulier avec les observations atmosphériques par satellites et par stations terrestres.

Pour la mesure de C_S , il est important d'avoir une bonne stabilité de la ligne de base, et donc de l'alignement du système, ce qui n'est pas été le cas pour les mesures STF, basées sur un seul spectre pour une pression. La mesure du continuum de l'eau par STF est obtenue par la différence de l'intensité lumineuse transmise avec et sans eau dans la cellule [141]. Cette technique a l'avantage d'être large bande ($2000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$). Par contre, la mesure nécessite plusieurs étapes et environ 5 heures, car pour atteindre des longueurs effectives d'absorption de 600 m, les volumes des cellules peuvent aller jusqu'à 76 m^3 [137], ce qui demande un pompage long. Ceci explique les larges barres d'erreurs de C_S [40]. Dans le cas de Burch et Alt, le principe de mesure repose aussi sur le rapport d'intensité lumineuse transmise avec et sans eau dans la cellule. Ils ont utilisé une cellule multi-passages dont un des miroirs peut être rapidement escamoté pour changer le nombre de passages dans la cellule (4 à 28) en quelques minutes. Ceci implique une différence de chemin optique de 707 m, sans modifier la pression de la vapeur d'eau, ce qui leur permet de limiter les biais dus aux variations du système.

La stabilité de la ligne de base dans le temps est un des avantages des mesures par OF-CEAS. En revanche l'OF-CEAS utilise un laser, ce qui limite la mesure à une longueur d'onde discrète. Cependant, la mesure en temps réel de l'instrument rend possible la vérification de la dépendance quadratique du continuum, ce qui confère une grande solidité à nos résultats. Ainsi nos mesures ont peu à peu convaincu la communauté et en particulier les responsables du modèle MT_CKD qui font évoluer leur modèle à l'aide de ces résultats.

Dépendance du self-continuum avec la température

Il est connu que le self-continuum de la vapeur d'eau décroît rapidement avec la température. Dans notre plage de températures (297 à 325 K), le continuum varie de

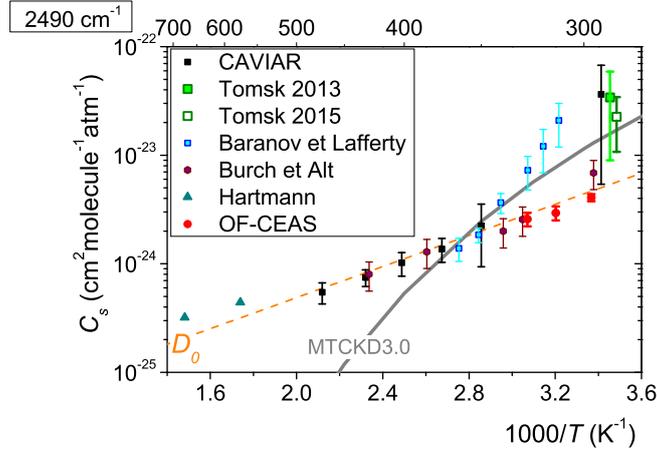


FIGURE 4.11 – Sections efficaces du self-continuum de la vapeur d'eau mesurées aux alentours de 2490 cm^{-1} en fonction de l'inverse de la température (en échelle $\log(C_S)$). La droite D_0 correspond à la fonction $\exp(D_0 / (k_B T))$, où $D_0 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ est l'énergie de dissociation des dimères de l'eau.

0.41×10^{-23} à $0.25 \times 10^{-23}\text{ cm}^2\text{ molécules}^{-1}\text{ atm}^{-1}$, soit une diminution de 39 % (cf. tableau 4.4).

La figure 4.11 rassemble les valeurs de C_S trouvées dans la littérature pour des températures dans une gamme spectrale proche de nos mesures à 2491 cm^{-1} . Nous y retrouvons les mesures réalisées par le consortium CAVIAR [126] entre 350 et 472 K, par Baranov et Lafferty [136] entre 311 et 363 K, ainsi que Burch et Alt [127] entre 296 et 428 K.

Les mesures OF-CEAS sont en bon accord avec l'extrapolation des mesures STF et celles faites par Bruch et Alt à hautes températures. Il semblerait que les valeurs suivent la loi exponentielle $\exp(D_0 / k_B T)$, dont la pente est reliée à l'énergie de dissociation du dimère de l'eau ($D_0 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ [142]). Même si ces expériences semblent converger vers cette loi, il n'est pas encore possible de déterminer l'origine du continuum (contributions des ailes lointaines du monomère ou absorption du dimère) [133].

Cette figure montre également que l'incertitude des mesures STF diminue avec la température et s'aligne avec les autres mesures. Le self-continuum dépend de la pression au carré et comme la pression de vapeur saturante augmente avec la température, il est possible d'augmenter considérablement la pression (jusqu'à 1.6 atm dans le cas de CAVIAR [126]) dans la cellule, ce qui permet d'avoir une absorption par le continuum plus intense. Dans ce cas, le signal est supérieur à la limite de sensibilité. Par contre, on voit bien qu'en s'approchant des températures ambiantes les mesures STF sont erronées.

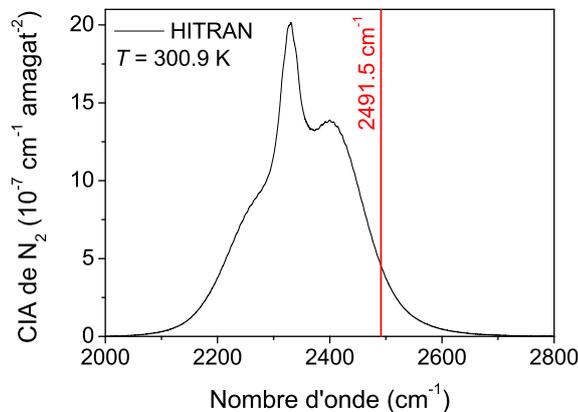


FIGURE 4.12 – Signature spectrale de l’Absorption Induite par Collisions (CIA) de l’azote à une température de 300.9 K, fournies par HITRAN. La droite rouge représente l’émission du laser à 2491.5 cm^{-1} .

4.2 Mesure de l’absorption induite par collisions de l’azote

4.2.1 Particularité de la fenêtre à $4 \mu\text{m}$

Dans la section 4.1, un désaccord persiste entre le modèle MT_CKD3.2 et la mesure de self-continuum précédemment réalisée dans la fenêtre à $4 \mu\text{m}$ (cf. figure 4.10). Cette fenêtre de transparence soulève un débat intéressant car elle correspond à la bande fondamentale de l’absorption induite par collision (CIA pour Collision-Induced Absorption) de l’azote (N_2).

L’azote est une molécule très peu absorbante car elle ne possède pas de moment dipolaire permanent ce qui veut dire que ses niveaux d’énergies rotationnelles et vibrationnelles sont difficilement excités par absorption directe du rayonnement. Néanmoins, cette molécule présente un spectre d’absorption large bande dû aux collisions, puisque celles-ci permettent à la molécule d’avoir un moment dipolaire transitoire [143, 60] (figure 4.12).

Les valeurs de la CIA de l’azote (uniquement due aux collisions $\text{N}_2\text{-N}_2$) sont fournies par HITRAN [144]. Elles sont issues de mesures par STF à hautes températures (300-362 K, [145]) et basses températures (228-272 K, [146]) et à hautes pressions.

4.2.2 Principe de mesure de la CIA du N₂

L'absorption de l'azote mesurée par OF-CEAS peut se décomposer de la sorte :

$$\alpha_{tot}(\nu, T) = \alpha_{cav} + B_{N_2-N_2}(\nu, T) x_{N_2}^2 P^2 \times \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 + \sum_i B_{N_2-M_i}(\nu, T) x_{N_2} x_i P^2 \times \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \quad (4.14)$$

où x_{N_2} est la fraction molaire d'azote dans le mélange à une pression totale P . $B_{N_2-N_2}$ et B_{N_2-M} sont les valeurs de la CIA respectivement causées par les collisions entre molécules de N₂ et entre une molécule de N₂ et une autre molécule de l'espèce M . Nous nous intéressons à l'effet des collisions avec l'oxygène puisque c'est l'espèce la plus abondante dans l'atmosphère après l'azote. Par rapport aux mesures du self-continuum de la vapeur d'eau pure (équation (4.1)), il n'y a pas de contribution due à une transition de l'azote donc α_{tot} se déduit directement du niveau de la ligne de base des spectres.

Comme lors de l'étude du continuum de la vapeur d'eau, le principe consiste à enregistrer l'évolution de la ligne de base, en fonction de la pression au carré. Dans un premier temps, de l'azote pur est utilisé pour déterminer la valeur de $B_{N_2-N_2}$, qui sera reliée à la pente de la ligne de base en fonction de la pression au carré. Ensuite, nous faisons la même expérience avec un mélange de N₂ dans du dioxygène afin de mesurer $B_{N_2-O_2}$.

Les valeurs de la CIA ($B_{N_2-N_2}$ et $B_{N_2-O_2}$) s'expriment en cm⁻¹/amagat². Dans les conditions standards de pression ($P_0 = 101.325$ Pa et $T_0 = 273.15$ K) l'unité amagat correspond à [144] :

$$1 \text{ amagat} = 2.6867774 \times 10^{-19} \text{ molécules cm}^{-3} \quad (4.15)$$

4.2.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour la mesure de la CIA de l'azote est le même que celui du continuum de l'eau (cf. section 4.1.2). À présent, il n'y a plus de contraintes sur les rampes de pression liées au problème de condensation, nous arrêtons donc la rampe à 1000 mbar. La gestion des rampes a été modifiée afin d'ajuster le flux en cours de la mesure pour que l'augmentation de la pression soit quasi linéaire avec le temps. En particulier, nous avons ajusté l'ouverture de la vanne pointeau pour augmenter légèrement le flux en début de rampe, c'est pour cette raison que les rampes commencent à 80 mbar.

La procédure ne change pas comparée à celle pour la mesure du continuum de la vapeur d'eau, c'est-à-dire que le temps de ring down est moyenné quelques minutes à une pression donnée (celle du début de la rampe) puis est fixé à cette valeur le temps de la rampe.

La mesure de $B_{N_2-N_2}$ est réalisée à deux températures différentes : 22.8 °C (température ambiante) et 42.5 °C. D'après l'étude menée sur le gradient de température

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | T (K) | $B_{N_2-N_2}$ (10 ⁻⁷ cm ⁻¹ amagat ⁻²) |
|-----------------------------------|-----------|---|
| 2491 | 295.8 ± 1 | 4.3(2) |
| | 315.5 ± 2 | 4.7(2) |

TABLE 4.6 – Mesures de l'absorption induite par collision de l'azote (collisions azote - azote).

(section 4.1.3), nous savons que la température du gaz correspond à 2 °C près à celle fournie par la sonde de température au centre de la cavité (dont l'incertitude est de ± 2 °C).

4.2.4 Déterminations de la CIA N₂-N₂ et N₂-O₂

Mesure de la CIA due aux collisions N₂-N₂

La figure 4.13a présente l'évolution, que l'on constate bien linéaire, de la ligne de base en fonction de la pression au carré. Il s'agit de la moyenne de deux rampes réalisées à la température ambiante et à 42.5 °C. Pour contrôler la stabilité du système durant les rampes de pression, nous utilisons une bouteille d'argon (gaz non absorbant). L'évolution de la ligne de base avec l'argon est tracé sur la figure 4.13a où nous pouvons observer la stabilité du système. On remarque l'augmentation de la CIA, mais aussi du bruit de mesure, avec la température. Les valeurs de $B_{N_2-N_2}$ sont résumées dans le tableau 4.6.

Il est intéressant de noter que lors des mesures du continuum de la vapeur d'eau pure, nous avons utilisé de l'azote pour démontrer la stabilité du montage figure 4.9. Cela n'est pas remis en cause car la variation d'absorption de la CIA est très faible sur la gamme de pression précédemment utilisée (< 30 mbar), ici nous voyons un effet car la pression est augmentée d'un facteur 25.

La figure 4.13b recense les mesures de la CIA en fonction de la température issues de HITRAN, elles proviennent de deux mesures STF réalisées par Baranov [145] entre 300-362 K, et entre 228-272 K par Lafferty [146]. Le principe est semblable à la mesure du continuum : différence de l'intensité transmise de la cellule vide et avec 2 à 30 atm d'azote. Ces valeurs présentent de faibles barres d'erreurs puisque dans ce cas la pression peut être grandement augmentée.

Notre mesure de CIA de N₂ constitue la première détermination de la CIA de l'azote réalisée à basse pression, se rapprochant donc des conditions atmosphériques. Par contre, nos barres d'erreurs sont plus importantes (~ 4 %, principalement reliées à notre bruit de mesure et sa reproductibilité), notre mesure n'améliore donc pas la connaissance de la CIA et de sa dépendance en température, mais permet tout de même de confirmer les résultats obtenus par STF à haute pression.

Mesure de la CIA due aux collisions N₂-O₂

Dans la continuité de la mesure de la CIA du N₂, une mesure de la CIA induite par les collisions entre N₂ et O₂ est également réalisée à 22.8 °C (température am-

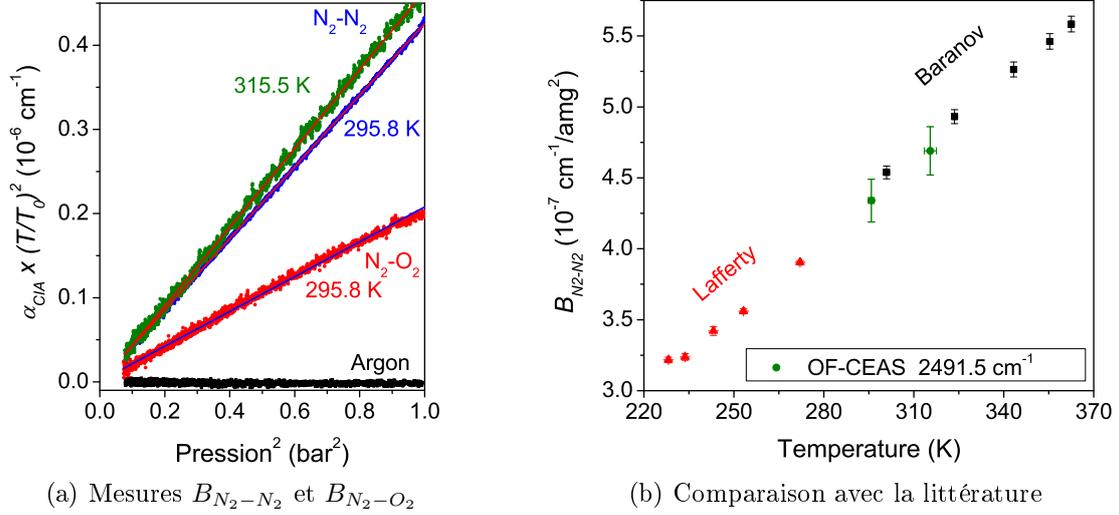


FIGURE 4.13 – (a) Evolution de l'absorption induite par les collisions multipliée par le rapport des températures $((T/T_0)^2)$ en fonction de la pression au carré. Les courbes verte et bleue sont obtenues à partir de l'azote pure pour la mesure de $B_{N_2-N_2}$ à deux températures différentes (22.8 °C et 42.5 °C). Et les points rouges sont issus d'un mélange 50 % N_2 - 50 % O_2 pour la mesure de $B_{N_2-O_2}$ à la température ambiante. (b) Comparaisons de nos deux mesures avec les données référencées dans HITRAN [146, 145].

biante). L'évolution de la ligne de base est tout aussi linéaire avec la pression au carré (figure 4.13a). Dans ce cas, la pente b de la ligne de base en fonction de la pression totale au carré nous donne :

$$b = B_{N_2-N_2}(\nu, T) x_{N_2}^2 + B_{N_2-O_2}(\nu, T) x_{N_2} (1 - x_{N_2}) \quad (4.16)$$

$$\Leftrightarrow B_{N_2-O_2} = \frac{b - B_{N_2-N_2}(\nu, T) x_{N_2}^2}{x_{N_2} (1 - x_{N_2})} \quad (4.17)$$

Cette mesure est très dépendante des barres d'erreurs sur $B_{N_2-N_2}$, pour minimiser leurs impacts, l'optimum est de travailler à 50 % de N_2 dans 50 % de O_2 . La pente nous donne une valeur de $B_{N_2-O_2} = 3.8(8) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ amagat}^{-2}$, l'incertitude de notre mesure de $B_{N_2-O_2}$ est limitée par celle de $B_{N_2-N_2}$.

Dans la littérature, l'absorption induite par ce type de collisions (N_2-O_2) est définie par le rapport $B_{N_2-O_2} / B_{N_2-N_2}$ supposé constant avec la fréquence [147]. Plusieurs valeurs de ce rapport sont données entre 0.78 et 0.95 [147, 148, 149, 150]. A l'aide de nos mesures nous déduisons le rapport $B_{N_2-O_2} / B_{N_2-N_2} = 0.87 \pm 0.18$. Cette valeur est donc cohérente avec la littérature. Le bruit de nos données ne nous permet pas d'affiner cette valeur mais notre mesure est incluse dans la gamme de valeurs trouvées dans la littérature.

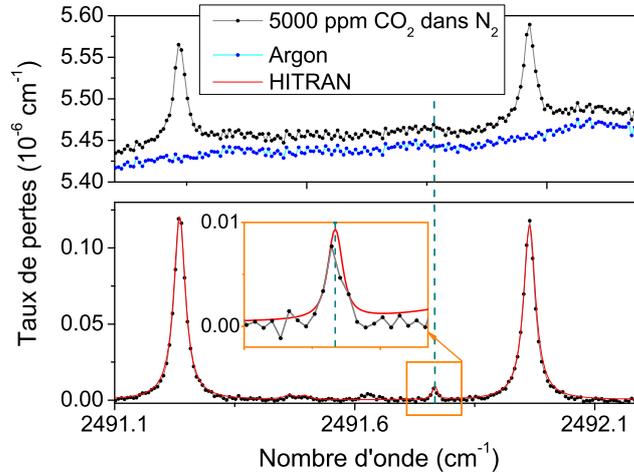


FIGURE 4.14 – Haut : moyenne de 30 spectres OF-CEAS d'argon (en bleu) et de CO_2 dans de l'azote (en noir). Bas : soustraction des deux spectres comparés à une simulation HITRAN (en rouge). Le zoom permet de bien voir la raie de N_2 , dont la position donnée par HITRAN est représentée par la barre bleue. Ces spectres sont acquis à 185 mbar.

4.3 Mesure de la position d'une raie quadrupolaire de l'azote

Il est connu que dans cette gamme de longueur d'onde, l'azote présente une transition quadrupolaire [151, 152, 153] centrée à 2491.767 cm^{-1} , qualifiée de transition "interdite" due à sa faible intensité qui est de $\sim 3 \times 10^{-29} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécules cm}^{-2})$. D'après des simulations HITRAN cette transition est proche de la limite de détection de notre instrument puisqu'elle présente un maximum d'absorption de $\sim 8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ alors que la sensibilité sur un spectre est de $3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (figure 4.8). Nous avons donc cherché à détecter cette raie pour illustrer la sensibilité de notre instrument.

L'axe des abscisses d'un spectre OF-CEAS est parfaitement connu puisque deux échantillons successifs sont espacés d'un ISL , cependant nous n'avons pas accès à la fréquence absolue. Pour pouvoir déterminer la position de la raie de N_2 nous nous basons sur des raies d'absorptions plus intenses pouvant servir de référence de fréquence. Par exemple, le CO_2 est une molécule très bien définie dans HITRAN (incertitude sur la position spécifiée entre 0.0001 et 0.001 cm^{-1}). Nous allons donc tirer profit de ces transitions en réalisant des spectres à l'aide d'une bouteille de 5000 ppm de CO_2 dans de l'azote (99.5 %).

Le bruit sur un spectre est typiquement de $3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, mais la détection de la raie de N_2 est complexifiée à cause de la stabilité des franges optiques dont les amplitudes sont comparables. Une solution est de moyennner les spectres, mais

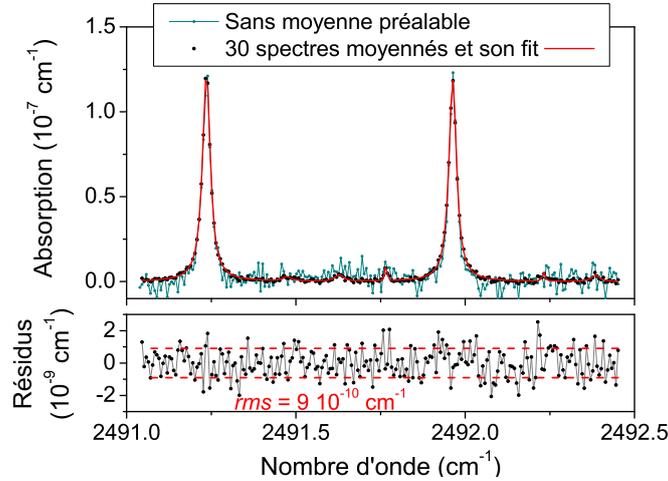


FIGURE 4.15 – Comparaison entre deux spectres obtenus sans (en bleu) et en moyennant (en noir) les spectres d’argon et de CO_2 avant de les soustraire. Les résidus du fit (en rouge) du spectre moyenné sont visibles en dessous, l’écart-type obtenu est de $9 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$.

les franges limitent la stabilité entre chaque spectre. Pour atténuer cet effet, nous réalisons un enregistrement de la ligne de base de notre instrument à l’aide d’un gaz qui n’absorbe pas, ici nous injectons de l’argon. Cette ligne de base est ensuite soustraite aux spectres de CO_2 , si les franges sont suffisamment stables cela va les annuler.

La figure 4.14 montre un spectre de l’argon (ligne de base) et du CO_2 avant soustraction où nous voyons bien les franges limitant la détection. Ces deux spectres sont obtenus par une moyenne de 30 acquisitions OF-CEAS. En dessous, nous voyons le spectre résultant de la soustraction de la ligne de base (spectre de l’argon) comparé à une simulation HITRAN dans nos conditions expérimentales. A l’aide de cette méthode les franges sont bien éliminées, ce qui laisse apparaître la raie de l’azote.

Comme nous l’avons mentionné, il est nécessaire de moyennner au préalable nos spectres. Sur la figure 4.15 nous comparons deux mêmes enregistrements obtenus par soustraction du spectre de référence sans moyenne au préalable (en bleu) et en moyennant les spectres en amont (en noir). Nous voyons bien que sans moyennner, même si les franges sont bien soustraites, le bruit fait qu’il est difficile de distinguer la raie ciblée.

Nous réalisons le fit de ce spectre, et à l’aide de la position de la raie de CO_2 ($\nu_0 = 2491.2356 \text{ cm}^{-1}$), connaissant l’ ISL ($6.26(1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), nous déduisons celle de la raie du N_2 . Ainsi, nous obtenons $2491.766 \pm 0.006 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est en accord avec la valeur spécifiée par HITRAN [151] ($2491.7658 \pm 0.0013 \text{ cm}^{-1}$) d’après une mesure par STF.

Cette mesure n’améliore pas la précision sur la position de la raie quadrupolaire de l’azote à 2491.766 cm^{-1} mais démontre la bonne sensibilité des instruments OF-CEAS.

4.4 Perspective : la mesure du foreign-continuum de la vapeur d'eau

Nous avons vu dans la section 4.1, que la nouvelle version du modèle MT_CKD3.2 ne descend pas au niveau de la mesure de C_S présentée dans ce chapitre. Cet écart pourrait être expliqué avec la mesure du foreign-continuum de la vapeur d'eau.

Dans la fenêtre atmosphérique à 4 μm , la composante continue de l'absorption du rayonnement va s'exprimer :

$$\alpha(\nu, T) = \frac{1}{k_B T} (C_S(\nu, T) P_{H_2O}^2 + C_F(\nu, T) P_{H_2O} P_{air}) + \alpha_{N_2, CIA}(\nu, T) \quad (4.18)$$

On retrouve le continuum de la vapeur d'eau (self et foreign) et l'absorption induite par collision de l'azote (principalement produite par des collisions N_2-N_2 , N_2-O_2 et N_2-H_2O). Dans les conditions atmosphériques ($P_{tot} = 1$ bar, $T = 296$ K, $x_{H_2O} = 1$ %, $x_{N_2} = 80$ %), l'absorption causée par le self-continuum est de $\sim 9 \times 10^{-8}$ cm^{-1} et celle des collisions entre molécules de N_2 de $\sim 2 \times 10^{-7}$ cm^{-1} . Les contributions des différents absorbants sont également illustrées en [148]. Nous avons précédemment mesuré la contribution du self-continuum de la vapeur d'eau et validé celle de la CIA pour les collisions N_2-N_2 et N_2-O_2 . Pour terminer cette étude sur les continua atmosphériques, il reste donc à mesurer l'absorption d'un mélange d'eau dans de l'azote pour améliorer la connaissance du foreign-continuum de la vapeur d'eau et de la CIA N_2-H_2O .

Le principe de l'interaction de la vapeur d'eau avec l'azote est analogue celui du self-continuum : mesure de l'absorption de la vapeur d'eau diluée dans l'air (principalement O_2 et N_2). La mesure peut être réalisée à pression fixe, et le changement de la pression partielle de la vapeur d'eau peut être effectué à l'aide d'un humidificateur d'air.

4.5 Conclusion

La sensibilité des instruments OF-CEAS peut être mise à profit pour la mesure du self-continuum de la vapeur d'eau. Ici nous avons présenté une méthode de la détermination de cette grandeur au centre de la fenêtre de transparence à 4.0 μm . Les mesures présentent une très bonne précision permettant de tester et de contribuer à l'amélioration du modèle MT_CKD. Dans cette fenêtre de transparence réside également le continuum de l'azote, dont nous avons confirmé les données fournies par HITRAN à l'aide de notre instrument OF-CEAS. Pour mieux contraindre ce modèle il est nécessaire d'évaluer le foreign-continuum. Cependant cette mesure nécessite du matériel comme un humidificateur d'air pour contrôler la pression partielle de vapeur d'eau présente dans le mélange, ce qui n'était pas disponible lors de cette étude.

Une dernière analyse a consisté en la mesure d'une raie quadrupolaire de l'azote, dont l'intensité est proche de la limite de détection de notre instrument. Cette étude

4.5. CONCLUSION

a permis de montrer la très bonne sensibilité de l'instrument OF-CEAS développé à $4\ \mu\text{m}$. Cela nécessite de faire un traitement des données plus complexe afin d'éliminer aux mieux les franges du signal, comme par exemple de faire une détermination du zéro de la cavité entre chaque mesure.

Conclusion

Ce travail de thèse a permis le développement et la caractérisation de 3 instruments basés sur la technique d'OF-CEAS dans le moyen infra-rouge avec des Lasers à Cascades Inter-bandes pour la détection de traces dans différents mélanges en phase gazeuse. Ces travaux ont démontré que les ICL, dernière innovation des lasers à semi-conducteurs dans le MIR, sont parfaitement compatibles avec la technique d'OF-CEAS. Cela ouvre la voie vers de nouvelles applications pour la réalisation d'instruments compacts et robustes avec un temps de réponse rapide tout en présentant une très bonne limite de détection.

Pour commencer, nous avons mis au point le premier instrument OF-CEAS à base d'ICL réalisé dans l'équipe dont les résultats ont démontré la bonne sensibilité des lasers ICL à la rétro-action optique. Ainsi, le développement d'instruments dans la gamme spectrale de 3 à 6 μm devient en partie simplifié puisque les caractéristiques électriques des ICL sont proches de celles des diodes lasers utilisées traditionnellement dans le NIR pour l'OF-CEAS. Par conséquent, les développements sur l'électronique de contrôle précédemment accomplis pour les diodes lasers peuvent être directement mis à profit. Par ailleurs, ces lasers permettent de préserver la compacité des analyseurs développés comparés aux QCL qui possèdent des courants d'alimentations importants nécessitant généralement l'utilisation de refroidisseurs à eau.

Nous avons caractérisé l'analyseur à partir de mesures préliminaires sur l'air exhalé et les résultats ont montré une sensibilité de $7.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ en 80 ms. Cette valeur représente une amélioration d'un facteur 45 par rapport à la première démonstration de principe réalisée par une autre équipe [81] moins d'un an avant notre étude. La dynamique de l'instrument (plus de 3 décades) a été vérifiée en effectuant des mesures de CO_2 , et nous nous sommes assurés de la fiabilité de nos mesures en étudiant ces spectres à différentes pressions. Enfin, la limite de détection de l'analyseur sur la mesure d'un mélange de SO_2 est de 26.5 ppb en 200 ms et diminue jusqu'à 6 ppb en 10 s. Ces résultats sont prometteurs et confirment le choix du laser pour les développements futurs de l'équipe dans cette gamme de longueur d'onde.

L'objectif principal de cette thèse a été atteint avec la conception d'un instrument pour la détection du monoxyde d'azote à l'aide d'un ICL à 5.26 μm . Cet analyseur sera en particulier dédié à l'analyse du gaz exhalé.

Après avoir conçu et caractérisé l'analyseur, il est apparu que l'évaluation de la concentration du NO à cette longueur d'onde est impactée par le phénomène de saturation optique. Une étude menée sur cet effet a donné lieu à la détermination d'un coefficient multiplicatif de 1.22 afin de corriger nos mesures dont la précision est de

10 %. Cette incertitude est principalement due à la connaissance de l'intensité de la transition fournie par HITRAN. Elle reste acceptable pour de nombreuses applications. Nous avons pu également démontrer que nos mesures sont en accord avec le modèle théorique de l'effet de la saturation.

Notre analyseur présente une sensibilité sur un spectre de $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ en 180 ms d'acquisition, cette valeur est comparable aux sensibilités des instruments OF-CEAS de finesse analogue dans le NIR ($\sim 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$). La limite de détection évaluée sur nos mesures est de 50 ppt à court terme (en 180 ms) et atteint un niveau sub-ppt (0.9 ppt) avec un temps d'intégration de 12 min. A notre connaissance, ces résultats constituent un record de sensibilité par rapport aux analyseurs de traces de NO décrits dans la littérature.

Les performances, notamment la bonne sensibilité et stabilité des instruments OF-CEAS ont été mises à profit pour d'autres applications que la détection de traces. Nous avons notamment entrepris une détermination du self-continuum de la vapeur d'eau à l'aide d'un analyseur OF-CEAS à $4.0 \mu\text{m}$. A la vue de la faible absorption par le self-continuum de la vapeur d'eau, nous vérifions systématiquement la dépendance quadratique avec la pression, signature de cette absorption. Nous avons déterminé à température ambiante une section efficace de $0.41(3) \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ molécules}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Cette valeur met en défaut les mesures précédentes réalisées par spectroscopie par transformée de Fourier. De plus, la dépendance en température a été déterminée à l'aide de deux autres mesures à $39.2 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $52.5 \text{ }^\circ\text{C}$ qui donnent respectivement les valeurs de 0.305 et $0.260 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ molécules}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

D'autres mesures pour la recherche atmosphérique ont été produites. En particulier celle de la CIA de l'azote, avec une valeur de $4.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ amagat}^{-2}$ (à 2491.5 cm^{-1}) à température ambiante et à pression atmosphérique en parfait accord avec les données fournies par HITRAN, qui sont elles déduites de mesures à hautes pressions. La position de la raie quadrupolaire de l'azote à 2491.766 cm^{-1} a également été validée par nos mesures. Malgré une amplitude de l'ordre de grandeur du bruit sur la ligne de base de nos instruments, la précision de notre mesure est de $\pm 0.006 \text{ cm}^{-1}$.

Le recours à nos spectromètres pour ces besoins plus fondamentaux permet la vérification et l'amélioration de modèles numériques employés dans les codes de transferts radiatifs atmosphériques. Pour continuer ces travaux, il est nécessaire de mesurer la contribution du foreign-continuum afin de compléter les données expérimentales disponibles sur lesquelles repose en partie le modèle MT_CKD. De plus, il est également possible d'envisager une évaluation du foreign-continuum de la vapeur d'eau à l'aide de l'instrument à $5.26 \mu\text{m}$.

Les résultats obtenus durant cette thèse pourraient amener la société AP2E, qui exploite le brevet OF-CEAS détenu par l'équipe, à commercialiser de nouveaux analyseurs OF-CEAS dans le MIR basés sur des ICL, pour la détection de nouvelles espèces, ou pour l'amélioration de la sensibilité de la mesure pour des espèces actuellement détectées dans le NIR.

A court terme l'analyseur pour la détection de traces de NO va évoluer vers un instrument plus compact. Il pourra ainsi plus facilement être mis à profit lors de

campagnes de mesures. Le temps de réponse rapide (< 1 s) va permettre d'étudier la production de NO d'un greffon pulmonaire pour évaluer la qualité de celui-ci (en collaboration avec le laboratoire TIMC-IMAG). Les premières mesures seront réalisées début 2019 avec des poumons de cochons. L'objectif final serait d'aboutir à la commercialisation d'un appareil pour l'aide à la décision lors de la greffe de poumons.

La mesure absolue fournie par l'analyseur OF-CEAS pourra être comparée à d'autres analyseurs tel que l'analyseur à chimiluminescence qui est l'instrument actuellement considéré comme la référence pour la mesure de NO, afin de faire plus largement admettre la technique OF-CEAS auprès des utilisateurs d'autres domaines, en particulier dans les applications médicales où le temps de réponse des analyseurs OF-CEAS, inférieur à la seconde, constitue un avantage majeur sur les autres techniques car il permet de résoudre les cycles respiratoires.

Le seuil de sensibilité record au niveau du ppt pourra être pleinement exploité dans d'autres applications. En particulier dans le contexte de la chimie atmosphérique où les niveaux de NO peuvent être très faibles dans les zones isolées comme en Antarctique. Dans ce contexte, une nouvelle collaboration avec l'Institut des Géosciences de l'Environnement pourra être mise en place.

Liste de publications et de conférences

La liste présentée ci-après recense les publications et les participations à des conférences scientifiques auxquelles j'ai contribué personnellement, portant sur les travaux menés au cours de cette thèse (qui s'est déroulée entre 1^{er} février 2016 et janvier 2019).

Publications dans des revues à comité de lecture

[1] L. Richard, D. Romanini, and I. Ventrillard. *Nitric oxide analysis down to ppt levels by optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy*. *Sensors*, 18(1997), 2018

[2] L. Richard, S. Vasilchenko, D. Mondelain, I. Ventrillard, D. Romanini, and A. Campargue. *Water vapor self-continuum absorption measurements in the 4.0 and 2.1 μm transparency windows*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 201 :171-179, 2017.

[3] L. Richard, I. Ventrillard, G. Chau, K. Jaulin, E. Kerstel, and D. Romanini. *Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with an interband cascade laser : application to SO_2 trace analysis*. *Applied Physics B*, 122(9) :247, 2016.

Conférences nationales et internationales

[1] L. Richard, D. Romanini, and I. Ventrillard. *Nitric Oxide measurements down to ppt levels by Optical-Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy*, **Poster**, Field Laser Applications in Industry and Research (FLAIR), Assisi, Italy, Sep 2018

[2] L. Richard, D. Romanini, and I. Ventrillard. *Spectromètre dédié à la détection du monoxyde d'azote dans le souffle par "Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy"*, **Poster**, Congrès Optique, Toulouse, France, Jul 2018

[3] L. Richard, I. Ventrillard, D. Romanini, A. Campargue, D. Mondelain, and K. Jaulin. *OF-CEAS with an Interband Cascade Laser (ICL) at 4 μm : SO_2 trace detection and water vapor continuum measurements*, **Oral**, International User Meeting on Cavity Enhanced Spectroscopy, Egmond aan Zee, The Netherlands, Jun 2017

[4] L. Richard, D. Romanini, and I. Ventrillard. *Laser spectroscopy for breath analysis*, **Oral**, Rencontre Jeunes Physiciens, Grenoble, France, Mar 2017

[5] L. Richard, I. Ventrillard, G. Chau, K. Jaulin, E. Kerstel, and D. Romanini *Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OF-CEAS) with an Interband Cascade Laser (ICL)*, **Oral**, Field Laser Applications in Industry and Research (FLAIR), Aix Les Bains, France, Sep 2016

Bibliographie

- [1] Xiaojuan Cui, Christophe Lengignon, Wu Tao, Weixiong Zhao, Gerard Wysocki, Eric Fertein, Cécile Coeur, Andy Cassez, Laurence Croize, Weidong Chen, Yingjian Wang, Weijun Zhang, Xiaoming Gao, Wenqing Liu, Yujun Zhang, and Fengzhong Dong. Photonic sensing of the atmosphere by absorption spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(11) :1300–1316, 2012.
- [2] J. S. Li, W. Chen, and H. Fischer. Quantum Cascade Laser Spectrometry Techniques : A New Trend in Atmospheric Chemistry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 48(7) :523–559, oct 2013.
- [3] Peter W Werle. Diode-Laser Sensors for In-Situ Gas Analysis. In Peter Hering, Jan Peter Lay, and Sandra Stry, editors, *Laser in Environmental and Life Sciences*, chapter 11, pages 223–243. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [4] Ben Henderson, Amir Khodabakhsh, Markus Metsälä, Irène Ventrillard, Florian M. Schmidt, Daniele Romanini, Grant A. D. Ritchie, Sacco te Lintel Hekker, Raphaël Briot, Terence Risby, Nandor Marczin, Frans J. M. Harren, and Simona M. Cristescu. Laser spectroscopy for breath analysis : towards clinical implementation. *Applied Physics B*, 124(8) :161, aug 2018.
- [5] I.E. Gordon, L.S. Rothman, C Hill, R.V. Kochanov, Y Tan, P.F. Bernath, M Birk, V Boudon, A Campargue, K.V. Chance, B.J. Drouin, J.-M Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D Jacquemart, V.I. Perevalov, A Perrin, K.P. Shine, M.-A.H. Smith, J Tennyson, G.C. Toon, H Tran, V.G. Tyuterev, A Barbe, A.G. Császár, V.M. Devi, T Furtenbacher, J.J. Harrison, J.-M Hartmann, A Jolly, T.J. Johnson, T Karman, I Kleiner, A.A. Kyuberis, J Loos, O.M. Lyulin, S.T. Massie, S.N. Mikhailenko, N Moazzen-Ahmadi, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, O.L. Polyansky, M Rey, M Rotger, S.W. Sharpe, K Sung, E Starikova, S.A. Tashkun, J Vander Auwera, G Wagner, J Wilzewski, P Wcisło, S Yu, and E.J. Zak. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 203(0) :3–69, dec 2017.
- [6] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, a. L. Hutchinson, and a. Y. Cho. Quantum Cascade Laser. *Science*, 264(5158) :553–556, apr 1994.
- [7] R. F. Kazarinov and R. A. Suris. Possibility of the amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice. *Soviet Physics - Semiconductors*, 5(4) :707–709, 1971.
- [8] Rui Q. Yang. Infrared laser based on intersubband transitions in quantum wells, 1995.

- [9] M. Kim, C. L. Canedy, W. W. Bewley, C. S. Kim, J. R. Lindle, J. Abell, I. Vurgaftman, and J. R. Meyer. Interband cascade laser emitting at $\lambda=3.75 \mu\text{m}$ in continuous wave above room temperature. *Applied Physics Letters*, 92(19) :10–13, 2008.
- [10] Donald R Herriott and Harry J Schulte. Folded Optical Delay Lines. *Applied Optics*, 4(8) :883, aug 1965.
- [11] J. B. McManus, P L Kebedian, and M S Zahniser. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy. *Applied Optics*, 34(18) :3336, jun 1995.
- [12] Claude Robert. Simple, stable, and compact multiple-reflection optical cell for very long optical paths. *Applied Optics*, 46(22) :5408, 2007.
- [13] John U. White. Very long optical paths in air. *Journal of the Optical Society of America*, 66(5) :411, may 1976.
- [14] M. L. Thoma, R. Kaschow, and F. J. Hindelang. A multiple-reflection cell suited for absorption measurements in shock tubes. *Shock Waves*, 4(1) :51–53, 1994.
- [15] Béla Tuzson, Markus Mangold, Herbert Looser, Albert Manninen, and Lukas Emmenegger. Compact multipass optical cell for laser spectroscopy. *Optics Letters*, 38(3) :257, 2013.
- [16] Jane Hodgkinson and Ralph P. Tatam. Optical gas sensing : A review. *Measurement Science and Technology*, 24(1), 2013.
- [17] Gianluca Gagliardi and Hans-Peter Loock. *Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing*, volume 179 of *Springer Series in Optical Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [18] Dana Z. Anderson, Josef C. Frisch, and Carl S. Masser. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. *Applied Optics*, 23(8) :1238, apr 1984.
- [19] Anthony O’Keefe and David A. G. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments*, 59(12) :2544–2551, dec 1988.
- [20] Daniele Romanini, A.A. Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel. CW cavity ring down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 264(3-4) :316–322, jan 1997.
- [21] Johannes Burkart, Daniele Romanini, and Samir Kassi. Optical feedback frequency stabilized cavity ring-down spectroscopy. *Optics Letters*, 39(16) :4695, 2014.
- [22] Johannes BURKART. *Optical feedback frequency- stabilized cavity ring-down spectroscopy - Highly coherent near-infrared laser sources and metrological applications in molecular absorption spectroscopy*. PhD thesis, 2015.
- [23] Johannes Burkart and Samir Kassi. Absorption line metrology by optical feedback frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy. *Applied Physics B*, 119(1) :97–109, apr 2015.

- [24] Jun Ye, Long-Sheng Ma, and John L. Hall. Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics : demonstration in molecular overtone spectroscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, 15(1) :6, 1998.
- [25] A. Foltynowicz, F. M. Schmidt, W. Ma, and O. Axner. Noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy : Current status and future potential. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 92(3 SPECIAL ISSUE) :313–326, 2008.
- [26] Ove Axner, Patrick Ehlers, Aleksandra Foltynowicz, Isak Silander, and Junyang Wang. NICE-OHMS—Frequency Modulation Cavity-Enhanced Spectroscopy—Principles and Performance. In *Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing*, pages 211–251. 2014.
- [27] J. Morville, S. Kassi, M. Chenevier, and D. Romanini. Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking. *Applied Physics B*, 80(8) :1027–1038, jun 2005.
- [28] S Kassi, M Chenevier, L Gianfrani, A Salhi, Y Rouillard, A Ouvrard, and D Romanini. Looking into the volcano with a Mid-IR DFB diode laser and Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy. *Optics Express*, 14(23) :11442, nov 2006.
- [29] E.R.T. Kerstel, R.Q. Iannone, M. Chenevier, S. Kassi, H.-J. Jost, and D. Romanini. A water isotope (^2H , ^{17}O , and ^{18}O) spectrometer based on optical feedback cavity-enhanced absorption for in situ airborne applications. *Applied Physics B*, 85(2-3) :397–406, nov 2006.
- [30] P. J. Crutzen. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 96 :320–325, 1970.
- [31] Barbara J. Finlayson-Pitts and James N. Pitts. Overview of the Chemistry of Polluted and Remote Atmospheres. In *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, pages 1–14. Elsevier, 2000.
- [32] Brian C. McDonald, Timothy R. Dallmann, Elliot W. Martin, and Robert A. Harley. Long-term trends in nitrogen oxide emissions from motor vehicles at national, state, and air basin scales. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 117(17) :1–11, 2012.
- [33] Richard E. Honrath and Daniel A. Jaffe. The seasonal cycle of nitrogen oxides in the Arctic troposphere at Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research*, 97(D18) :20615, 1992.
- [34] A. E. Jones, R. Weller, E. W. Wolff, and H. W. Jacobi. Speciation and rate of photochemical NO and NO₂ production in Antarctic snow. *Geophysical Research Letters*, 27(3) :345–348, feb 2000.
- [35] A Jefferson, D J Tanner, F L Eisele, D D Davis, G Chen, J Crawford, J W Huey, A L Torres, and H. Berresheim. OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D1) :1647–1656, jan 1998.

- [36] A. M. Grannas, A. E. Jones, J. Dibb, M. Ammann, C. Anastasio, H. J. Beine, M. Bergin, J. Bottenheim, C. S. Boxe, G. Carver, G. Chen, J. H. Crawford, F. Dominé, M. M. Frey, M. I. Guzmán, D. E. Heard, D. Helmig, M. R. Hoffmann, R. E. Honrath, L. G. Huey, M. Hutterli, H. W. Jacobi, P. Klán, B. Lefer, J. McConnell, J. Plane, R. Sander, J. Savarino, P. B. Shepson, W. R. Simpson, J. R. Sodeau, R. von Glasow, R. Weller, E. W. Wolff, and T. Zhu. An overview of snow photochemistry : evidence, mechanisms and impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(16) :4329–4373, aug 2007.
- [37] SERGEI A. KHARITONOV and PETER J. BARNES. Exhaled Markers of Pulmonary Disease. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 163(7) :1693–1722, jun 2001.
- [38] Antonius Schneider, Lisa Tilemann, Tjard Schermer, Lena Gindner, Gunter Laux, Joachim Szecsenyi, and Franz J. Meyer. Diagnosing asthma in general practice with portable exhaled nitric oxide measurement - results of a prospective diagnostic study. *Respiratory Research*, 10 :1–11, 2009.
- [39] Maxime Maignan, Raphael Briot, Daniel Romanini, Stephane Gennai, Florence Hazane-Puch, Angelique Brouta, Guillaume Debaty, and Irene Ventrillard. Real-time measurements of endogenous carbon monoxide production in isolated pig lungs. *Journal of Biomedical Optics*, 19(4) :047001, apr 2014.
- [40] Keith P. Shine, Alain Campargue, Didier Mondelain, Robert A. McPheat, Igor V. Ptashnik, and Damien Weidmann. The water vapour continuum in near-infrared windows – Current understanding and prospects for its inclusion in spectroscopic databases. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 327 :193–208, sep 2016.
- [41] Amnon Yariv. *Quantum Electronics - Third Edition*. 1984.
- [42] A E Siegman. *Lasers*. University Science Books, 1986.
- [43] D Hennequin, D Dangoisse, and V Zehnlé-Dhaoui. *Les lasers : cours et exercices corrigés*. Sciences sup. Dunod, 2013.
- [44] H Kogelnik and T Li. Laser Beams and Resonators. *Applied Optics*, 5(10) :1550, oct 1966.
- [45] Daniele Romanini, Irène Ventrillard, Guillaume Méjean, Jérôme Morville, and Erik Kerstel. Introduction to Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy. In Gianluca Gagliardi and Hans-Peter Loock, editors, *Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing*, volume 179 of *Springer Series in Optical Sciences*, pages 1–60. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [46] K. Petermann. *Laser Diode Modulation and Noise*. 1988.
- [47] Roy Lang and Kohroh Kobayashi. External Optical Feedback Effects on Semiconductor Injection Laser Properties. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 16(3) :347–355, 1980.
- [48] P Laurent, A Clairon, and C Breant. Frequency noise analysis of optically self-locked diode lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 25(6) :1131–1142, jun 1989.

- [49] Jérôme Morville. *Injection des cavités optiques de haute finesse par laser à diode- Application à la CW-CRDS et à la détection de traces atmosphériques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2001.
- [50] Jérôme Morville, Daniele Romanini, and Erik Kerstel. Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy with Optical Feedback. In Gianluca Gagliardi and Hans-Peter Loock, editors, *Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing*, pages 163–209. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [51] Charles H. Henry. Theory of the Linewidth of Semiconductor Lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 18(2) :259–264, 1982.
- [52] Daniele Romanini. Modelling the excitation field of an optical resonator. *Applied Physics B*, 115(4) :517–531, jun 2014.
- [53] P. Gorrotxategi-Carbajo, E Fasci, I Ventrillard, M Carras, G Maisons, and D Romanini. Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a quantum-cascade laser yields the lowest formaldehyde detection limit. *Applied Physics B*, 110(3) :309–314, mar 2013.
- [54] Kevin K. Lehmann and Daniele Romanini. The superposition principle and cavity ring-down spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 105(23) :10263–10277, dec 1996.
- [55] Anne P. Thorne. *Spectrophysics*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1988.
- [56] W Voigt. Über Emission und Absorption schichtenweise stetig inhomogener Körper. *Annalen der Physik*, 344(16) :1381–1407, 1912.
- [57] B.H. Armstrong. Spectrum line profiles : The Voigt function. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 7(1) :61–88, jan 1967.
- [58] Sergei G Rautian and Igor I Sobel'man. the Effect of Collisions on the Doppler Broadening of Spectral Lines. *Soviet Physics Uspekhi*, 9(5) :701–716, 1967.
- [59] Mark Nelkin and Ajoy Ghatak. Simple Binary Collision Model for Van Hove's $G_s(r, t)$. *Physical Review*, 135(1A) :A4–A9, jul 1964.
- [60] Hean-Michel Hartmann, Christian Boulet, and Daniel Robert. *Collisional Effects on Molecular Spectra*. Elsevier, 2008.
- [61] N. H. Ngo, D. Lisak, H. Tran, and J. M. Hartmann. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 129 :89–100, 2013.
- [62] J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy - 4th Edition*. 2004.
- [63] Ngoc Hoa NGO. *PROFIL SPECTRAL DES RAIES D'ABSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU POUR L'ÉTUDE DE L'ATMOSPHERE DE LA TERRE PAR TÉLÉDÉTECTION - PARTIE 1*. PhD thesis, 2013.
- [64] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H.

- Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 96(2) :139–204, dec 2005.
- [65] Eric Ziegel, William Press, Brian Flannery, Saul Teukolsky, and William Vetterling. *Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing*, volume 29. 1987.
- [66] Irène Ventrillard, Irène Xueref-Remy, Martina Schmidt, Camille Yver Kwok, Xavier Faïn, and Daniele Romanini. Comparison of optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy and gas chromatography for ground-based and airborne measurements of atmospheric CO concentration. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(5) :1803–1812, may 2017.
- [67] Timothy J.A. Butler, Daniel Mellon, Jin Kim, Jessica Litman, and Andrew J. Orr-Ewing. Optical-Feedback Cavity Ring-Down Spectroscopy Measurements of Extinction by Aerosol Particles †. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(16) :3963–3972, apr 2009.
- [68] Marvin R. Querry. *Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the ultraviolet*. 1987.
- [69] Mikhail N. Polyanskiy. Refractive index database - <https://refractiveindex.info>.
- [70] A. Kosterev, G. Wsocki, Y. Bakhirkin, S. So, R. Lewicki, M. Fraser, F. Tittel, and R. F. Curl. Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 90(2) :165–176, 2008.
- [71] G Maisons, P. Gorrotxategi Carbajo, M Carras, and D Romanini. Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a quantum cascade laser. *Optics Letters*, 35(21) :3607, nov 2010.
- [72] Lucile Richard, Daniele Romanini, and Irène Ventrillard. Nitric oxide analysis down to ppt levels by optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Sensors (Switzerland)*, 18(1997), 2018.
- [73] H. Kogelnik and C. V. Shank. Coupled-wave theory of distributed feedback lasers. *Journal of Applied Physics*, 43(5) :2327–2335, 1972.
- [74] H. Kogelnik and C. V. Shank. Stimulated emission in a periodic structure. *Applied Physics Letters*, 18(4) :152–154, 1971.
- [75] I. Vurgaftman, W. W. Bewley, C. L. Canedy, C. S. Kim, M. Kim, C. D. Merritt, J. Abell, J. R. Lindle, and J. R. Meyer. Rebalancing of internally generated carriers for mid-infrared interband cascade lasers with very low power consumption. *Nature Communications*, 2(1) :585–587, 2011.
- [76] Igor Vurgaftman, William W Bewley, Chadwick L Canedy, Chul Soo Kim, Mijin Kim, J. Ryan Lindle, Charles D Merritt, Joshua Abell, and Jerry R Meyer. Mid-IR Type-II Interband Cascade Lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 17(5) :1435–1444, sep 2011.
- [77] I. Vurgaftman, R. Weih, M. Kamp, J. R. Meyer, C. L. Canedy, C S Kim, M. Kim, W. W. Bewley, C. D. Merritt, J. Abell, and S. Höfling. Interband cascade lasers. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(12) :123001, apr 2015.

- [78] E Rosencher and B Vinter. *Optoélectronique*. Enseignement de la physique. Masson, 1998.
- [79] Larry A. Coldren, Scott W. Corzine, and Milan L. Masanovic. *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*. Cambridge University Press, 2012.
- [80] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan. Mid-IR vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 34(1) :147–156, 1998.
- [81] K. M. Manfred, G. A.D. Ritchie, N. Lang, J. Röpcke, and J. H. Van Helden. Optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a 3.24 μm interband cascade laser. *Applied Physics Letters*, 106(22) :1–5, 2015.
- [82] Lucile Richard, Irene Ventrillard, Guilmin Chau, Kevin Jaulin, Erik Kerstel, and Daniele Romanini. Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with an interband cascade laser : application to SO_2 trace analysis. *Applied Physics B*, 122(9) :247, sep 2016.
- [83] Irène Ventrillard, Paula Gorrotxategi-Carbajo, and Daniele Romanini. Part per trillion nitric oxide measurement by optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy in the mid-infrared. *Applied Physics B*, 123(6) :180, jun 2017.
- [84] Irene Ventrillard-Courtillot, Thierry Gonthiez, Christine Clerici, and Daniel Romanini. Multispecies breath analysis faster than a single respiratory cycle by optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Journal of Biomedical Optics*, 14(6) :064026, 2009.
- [85] L. Richard, S. Vasilchenko, D. Mondelain, I. Ventrillard, D. Romanini, and A. Campargue. Water vapor self-continuum absorption measurements in the 4.0 and 2.1 μm transparency windows. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 201 :171–179, 2017.
- [86] David W. Allan. Statistics of Atomic Frequency Standards. *Proceedings of the IEEE*, 54(2) :221–230, 1966.
- [87] P Werle, R. Mücke, and F Slemr. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS). *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry*, 57(2) :131–139, aug 1993.
- [88] P. Werle. Accuracy and precision of laser spectrometers for trace gas sensing in the presence of optical fringes and atmospheric turbulence. *Applied Physics B*, 102(2) :313–329, feb 2011.
- [89] J P Waclawek, R Lewicki, H Moser, M Brandstetter, F K Tittel, and B Lendl. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor system for sulfur dioxide detection using a CW DFB-QCL. *Applied Physics B*, 117(1) :113–120, oct 2014.
- [90] Mohammed A Gondal and Joseph Mastromarino. Pulsed laser photoacoustic detection of SO_2 near 225.7 nm. *Appl. Opt.*, 2001.
- [91] Ian M. Balfour-Lynn, Aidan Laverty, and Robert Dinwiddie. Reduced upper airway nitric oxide in cystic fibrosis. *Archives of Disease in Childhood*, 75(4) :319–322, 1996.

- [92] Stephen R. Thomas, Sergei A. Kharitonov, Sandra F. Scott, Margaret E. Hodson, and Peter J. Barnes. Nasal and exhaled nitric oxide is reduced in adult patients with cystic fibrosis and does not correlate with cystic fibrosis genotype. *Chest*, 117(4) :1085–1089, 2000.
- [93] A. Kasperska-Zajac, Z. Brzoza, E. Czeccior, B. Rogala, A. Polok, and G. Namyslowski. Elevated levels of exhaled nitric oxide in recurrent tonsillitis. *European Respiratory Journal*, 31(4) :909–910, 2008.
- [94] Stig Steen, Qiuming Liao, Per N Wierup, Ramunas Bolys, Leif Pierre, and Trygve Sjöberg. Transplantation of lungs from non-heart-beating donors after functional assessment ex vivo. *The Annals of Thoracic Surgery*, 76(1) :244–252, jul 2003.
- [95] Per Wierup, Åsa Haraldsson, Folke Nilsson, Leif Pierre, Henrik Scherstén, Martin Silverborn, Trygve Sjöberg, Ulla Westfeldt, and Stig Steen. Ex vivo evaluation of nonacceptable donor lungs. *Annals of Thoracic Surgery*, 81(2) :460–466, 2006.
- [96] Anders S.I. Andreasson, John H. Dark, and Andrew J. Fisher. Ex vivo lung perfusion in clinical lung transplantation-State of the art. *European Journal of Cardio-thoracic Surgery*, 46(5) :779–788, 2014.
- [97] Raphaël Briot, Stéphane Gennai, Maxime Maignan, Redha Souilamas, and Christophe Pison. Ex vivo lung graft perfusion. *Anaesthesia Critical Care and Pain Medicine*, 35(2) :123–131, 2016.
- [98] Stig Steen, Trygve Sjöberg, Leif Pierre, Qiuming Liao, Leif Eriksson, and Lars Algotsson. Transplantation of lungs from a non-heart-beating donor. *The Lancet*, 357(9259) :825–829, mar 2001.
- [99] Stig Steen, Richard Ingemansson, Leif Eriksson, Leif Pierre, Lars Algotsson, Per Wierup, Qiuming Liao, Atli Eyjolfsson, Ronny Gustafsson, and Trygve Sjöberg. First Human Transplantation of a Nonacceptable Donor Lung After Reconditioning Ex Vivo. *Annals of Thoracic Surgery*, 83(6) :2191–2194, 2007.
- [100] Nándor Marczin. The biology of exhaled nitric oxide (NO) in ischemia-reperfusion-induced lung injury : A tale of dynamism of NO production and consumption. *Vascular Pharmacology*, 43(6) :415–424, 2005.
- [101] Matthew R. McCurdy, Yury Bakhirkin, Gerard Wysocki, Rafal Lewicki, and Frank K. Tittel. Recent advances of laser-spectroscopy-based techniques for applications in breath analysis. *Journal of Breath Research*, 1(1) :014001, sep 2007.
- [102] Caroline C. Womack, J. Andrew Neuman, Patrick R. Veres, Scott J. Eilerman, Charles A. Brock, Zachary C.J. Decker, Kyle J. Zarzana, William P. Dube, Robert J. Wild, Paul J. Wooldridge, Ronald C. Cohen, and Steven S. Brown. Evaluation of the accuracy of thermal dissociation CRDS and LIF techniques for atmospheric measurement of reactive nitrogen species. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(5) :1911–1926, 2017.

- [103] B. Tuzson, K. Zeyer, M. Steinbacher, J. B. McManus, D. D. Nelson, M. S. Zahniser, and L. Emmenegger. Selective measurements of NO, NO₂ and NO_y in the free troposphere using quantum cascade laser spectroscopy. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(4) :927–936, 2013.
- [104] M. L. Silva, D. M. Sonnenfroh, D. I. Rosen, M. G. Allen, and A. O’ Keefe. Integrated cavity output spectroscopy measurements of NO levels in breath with a pulsed room-temperature QCL. *Applied Physics B*, 81(5) :705–710, sep 2005.
- [105] D. Marchenko, J. Mandon, S. M. Cristescu, P. J. F. M. Merkus, and F. J. M. Harren. Quantum cascade laser-based sensor for detection of exhaled and biogenic nitric oxide. *Applied Physics B*, 111(3) :359–365, may 2013.
- [106] Julien Mandon, Marieann Hogman, Peter J. F. M. Merkus, Jan van Amsterdam, Frans J. M. Harren, and Simona M. Cristescu. Exhaled nitric oxide monitoring by quantum cascade laser : comparison with chemiluminescent and electrochemical sensors. *Journal of Biomedical Optics*, 17(1) :017003, 2012.
- [107] M. Kohring, S. Huang, M. Jahjah, W. Jiang, W. Ren, U. Willer, C. Caneba, L. Yang, D. Nagrath, W. Schade, and F. K. Tittel. QCL-based TDLAS sensor for detection of NO toward emission measurements from ovarian cancer cells. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 117(1) :445–451, 2014.
- [108] Hendrik Fuchs, William P. Dubé, Brian M. Lerner, Nicholas L. Wagner, Eric J. Williams, and Steven S. Brown. A sensitive and versatile detector for atmospheric NO₂ and NO_x based on blue diode laser cavity ring-down spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 43(20) :7831–7836, 2009.
- [109] Robert J. Wild, Peter M. Edwards, William P. Dubé, Karsten Baumann, Eric S. Edgerton, Patricia K. Quinn, James M. Roberts, Andrew W. Rollins, Patrick R. Veres, Carsten Warneke, Eric J. Williams, Bin Yuan, Steven S. Brown, W. P. Dube, Karsten Baumann, Eric S. Edgerton, Patricia K. Quinn, James M. Roberts, Andrew W. Rollins, Patrick R. Veres, Carsten Warneke, Eric J. Williams, Bin Yuan, and Steven S. Brown. A Measurement of Total Reactive Nitrogen, NO_y, together with NO₂, NO, and O₃ via Cavity Ring-down Spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 48(16) :9609–9615, 2014.
- [110] Dieter Kley and M McFarland. *Chemiluminescence detector for NO and NO₂*, volume 12. jan 1980.
- [111] D Davis, J B Nowak, G Chen, M Buhr, R Arimoto, A Hogan, F Eisele, L Mauldin, D Tanner, R Shetter, B Lefer, and P McMurry. Unexpected high levels of NO observed at South Pole. *Geophysical Research Letters*, 28(19) :3625–3628, oct 2001.
- [112] D. Davis, G. Chen, M. Buhr, J. Crawford, D. Lenschow, B. Lefer, R. Shetter, F. Eisele, L. Mauldin, and A. Hogan. South Pole NO_x Chemistry : An assessment of factors controlling variability and absolute levels. *Atmospheric Environment*, 38(32) :5375–5388, 2004.
- [113] N L Wagner, W. P. Dubé, R A Washenfelder, C J Young, I B Pollack, T B Ryerson, and S S Brown. Diode laser-based cavity ring-down instrument for NO₃,

- N_2O_5 , NO, NO_2 and O_3 from aircraft. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(6) :1227–1240, jun 2011.
- [114] Wolfgang Demtröder. *Laser Spectroscopy 1*. 2014.
- [115] HITRAN on line, définitions and units - <http://hitran.org/docs/definitions-and-units/>.
- [116] Wolfgang Demtröder. *Laser Spectroscopy*, volume 1. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [117] G. Giusfredi, I. Galli, D. Mazzotti, P. Cancio, and P. De Natale. Theory of saturated-absorption cavity ring-down : radiocarbon dioxide detection, a case study. *Journal of the Optical Society of America B*, 32(10) :2223, oct 2015.
- [118] Christine R Bucher, Kevin K Lehmann, David F Plusquellic, and Gerald T Fraser. Doppler-free nonlinear absorption in ethylene by use of continuous-wave cavity ringdown spectroscopy. *Applied Optics*, 39(18) :3154, jun 2000.
- [119] I. Ventrillard, D. Romanini, D. Mondelain, and A. Campargue. Accurate measurements and temperature dependence of the water vapor self-continuum absorption in the 2.1 μm atmospheric window. *The Journal of Chemical Physics*, 143(13) :134304, oct 2015.
- [120] J. Tyndall. The Bakerian Lecture : On the Absorption and Radiation of Heat by Gases and Vapours, and on the Physical Connexion of Radiation, Absorption, and Conduction. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 151(1861) :1–36, jan 1861.
- [121] Gerhard Hettner. Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. *Annalen der Physik*, 360(6) :476–496, oct 1918.
- [122] D. Paynter and V. Ramaswamy. Variations in water vapor continuum radiative transfer with atmospheric conditions. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D16) :n/a–n/a, aug 2012.
- [123] Isaac M Held and Brian J Soden. Water Vapor Feedback and Global Warning. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25(1) :441–475, nov 2000.
- [124] Teruyuki Nakajima and Michael D. King. Determination of the Optical Thickness and Effective Particle Radius of Clouds from Reflected Solar Radiation Measurements. Part I : Theory. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 47(15) :1878–1893, aug 1990.
- [125] S. A. Clough, F. X. Kneizys, and R. W. Davies. Line shape and the water vapor continuum. *Atmospheric Research*, 23(3-4) :229–241, 1989.
- [126] Igor V. Ptashnik, Robert A. McPheat, Keith P. Shine, Kevin M. Smith, and R. Gary Williams. Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements. *Journal of Geophysical Research*, 116(D16) :D16305, aug 2011.
- [127] Darrell E. Burch and Robert L. Alt. Continuum absorption by H_2O in the 700-1200 cm^{-1} and 2400-280 cm^{-1} windows. Technical report, 1984.

- [128] Q. Ma, R. H. Tipping, and C. Leforestier. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption. I. Far wings of allowed lines. *The Journal of Chemical Physics*, 128(12) :124313, mar 2008.
- [129] A.A. Vigasin. Water vapor continuous absorption in various mixtures : possible role of weakly bound complexes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 64(1) :25–40, jan 2000.
- [130] E. J. Mlawer, V. H. Payne, J.-L. Moncet, J. S. Delamere, M. J. Alvarado, and D. C. Tobin. Development and recent evaluation of the MT_CKD model of continuum absorption. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1968) :2520–2556, jun 2012.
- [131] L. S. Rothman, R. R. Gamache, A. Goldman, L R Brown, R A Toth, H M Pickett, R. L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland, and M. A. H. Smith. The HITRAN database : 1986 edition. *Applied Optics*, 26(19) :4058, oct 1987.
- [132] Robert R. Gamache, Christopher Roller, Eldon Lopes, Iouli E. Gordon, Laurence S. Rothman, Oleg L. Polyansky, Nikolai F. Zobov, Aleksandra A. Kyuberis, Jonathan Tennyson, Sergei N. Yurchenko, Attila G. Császár, Tibor Furtenbacher, Xinchuan Huang, David W. Schwenke, Timothy J. Lee, Brian J. Drouin, Sergei A. Tashkun, Valery I. Perevalov, and Roman V. Kochanov. Total internal partition sums for 166 isotopologues of 51 molecules important in planetary atmospheres : Application to HITRAN2016 and beyond. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 203 :70–87, dec 2017.
- [133] Loic Lechevallier, Semen Vasilchenko, Roberto Grilli, Didier Mondelain, Daniele Romanini, and Alain Campargue. The water vapour self-continuum absorption in the infrared atmospheric windows : New laser measurements near 3.3 and 2.0 μm . *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(4) :2159–2171, 2018.
- [134] R H Dicke. The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines. *Physical Review*, 89(2) :472–473, jan 1953.
- [135] Keith P. Shine, Igor V. Ptashnik, and Gaby Rädcl. The Water Vapour Continuum : Brief History and Recent Developments. *Surveys in Geophysics*, 33(3-4) :535–555, 2012.
- [136] Yu.I. Baranov and W.J. Lafferty. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363K. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(8) :1304–1313, may 2011.
- [137] I.V. Ptashnik, T.M. Petrova, Yu.N. Ponomarev, K.P. Shine, A.A. Solodov, and A.M. Solodov. Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 120 :23–35, may 2013.
- [138] I. V. Ptashnik, T. M. Petrova, Yu. N. Ponomarev, a. a. Solodov, and a. M. Solodov. Water vapor continuum absorption in near-IR atmospheric windows. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 28(2) :115–120, 2015.

- [139] A. Campargue, S. Kassı, D. Mondelain, S. Vasilchenko, and D. Romanini. Accurate laboratory determination of the near-infrared water vapor self-continuum : A test of the MT_CKD model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(21) :13,180–13,203, nov 2016.
- [140] Y. I. Baranov and W. J. Lafferty. The water vapour self- and water-nitrogen continuum absorption in the 1000 and 2500 cm^{-1} atmospheric windows. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1968) :2578–2589, jun 2012.
- [141] K J Bignell. The water-vapour infra-red continuum. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 96(409) :390–403, jul 1970.
- [142] Blithe E. Rocher-Casterline, Lee C. Ch'ng, Andrew K. Mollner, and Hanna Reisler. Communication : Determination of the bond dissociation energy (D_0) of the water dimer, $(\text{H}_2\text{O})_2$, by velocity map imaging. *The Journal of Chemical Physics*, 134(21) :211101, jun 2011.
- [143] C. B. FARMER and J. T. HOUGHTON. Collision-induced Absorption in the Earth's Atmosphere. *Nature*, 209(5030) :1341–1342, mar 1966.
- [144] C. Richard, I.E. Gordon, L.S. Rothman, M. Abel, L. Frommhold, M. Gustafsson, J.-M. Hartmann, C. Hermans, W.J. Lafferty, G.S. Orton, K.M. Smith, and H. Tran. New section of the HITRAN database : Collision-induced absorption (CIA). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(11) :1276–1285, jul 2012.
- [145] Yu.I. Baranov, W.J. Lafferty, and G.T. Fraser. Investigation of collision-induced absorption in the vibrational fundamental bands of O_2 and N_2 at elevated temperatures. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 233(1) :160–163, sep 2005.
- [146] Walter J. Lafferty, Alexander M. Solodov, Alfons Weber, Wm. Bruce Olson, and Jean-Michel Hartmann. Infrared collision-induced absorption by N_2 near 43 μm for atmospheric applications : measurements and empirical modeling. *Applied Optics*, 35(30) :5911, oct 1996.
- [147] V Menoux, R. Le Doucen, C Boulet, A Roblin, and a M Bouchardy. Collision-induced absorption in the fundamental band of N_2 : temperature dependence of the absorption for $\text{N}_2\text{-N}_2$ and $\text{N}_2\text{-O}_2$ pairs. *Applied Optics*, 32(3) :263, jan 1993.
- [148] P.L. Roney, F. Reid, and J.-M. Theriault. Transmission window near 2400 cm^{-1} : an experimental and modeling study. *Applied Optics*, 30(15) :1995–2004, 1991.
- [149] Darrell E. Burch, David A. Cryvnaк, and John D. Pembrook. Investigation oh the absorption of infrared radiation by atmospheric gases : watern nitrogen, nitrous oxide. Technical Report Rep. AFCRL-71-0124 (U.S. Air Force Cambridge Research Laboratory, Hanscom Air Force Base), 1971.
- [150] N.I. Moskalenko, I.A. Ilin, S.N. Parzhin, and L.V. Rodionov. Pressure-induced infrared radiation absorption in atmospheres. *Akademiia Nauk SSSR Fizika Atmosfery i Okeana*, 15 :912–919, 1979.

- [151] C. P. Rinsland, R. Zander, A. Goldman, F. J. Murcray, D. G. Murcray, M. R. Gunson, and C. B. Farmer. The fundamental quadrupole band of $^{14}\text{N}_2$: Line positions from high-resolution stratospheric solar absorption spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 148(1) :274–279, 1991.
- [152] D. Reuter, D.E. Jennings, and J.W. Brault. The $\nu = 1 \leftarrow 0$ quadrupole spectrum of N_2 . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 115(2) :294–304, 1986.
- [153] Robert J. Le Roy, Yiye Huang, and Calvin Jary. An accurate analytic potential function for ground-state N_2 from a direct-potential-fit analysis of spectroscopic data. *Journal of Chemical Physics*, 125(16) :1–12, 2006.