



Applications des lasers à cascade quantique pulsés à l'étude de l'atmosphère

Bruno Grouiez

► To cite this version:

Bruno Grouiez. Applications des lasers à cascade quantique pulsés à l'étude de l'atmosphère. Optique [physics.optics]. Université de Reims Champagne-Ardenne, 2008. Français. NNT : . tel-03631551

HAL Id: tel-03631551

<https://hal.science/tel-03631551>

Submitted on 6 Apr 2022

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.



MANUSCRIT PRÉPARATOIRE À THÈSE

présentée à

l'U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles

pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

Spécialité : optique et milieux dilués

École doctorale Sciences, Technologies, Santé

par

Bruno GROUIEZ

Sujet de la thèse

**APPLICATIONS DES LASERS À CASCADE QUANTIQUE PULSÉS
À L'ÉTUDE DE L'ATMOSPHÈRE**

Soutenue le 2 décembre 2008

Composition du jury

BERGER Vincent	Professeur, université de Paris 7	Examineur
DURRY Georges	Professeur, université de Reims	Examineur
DUXBURY Geoffrey	Professeur, University of Strathclyde	Rapporteur
ORPHAL Johannes	Professeur, université de Paris 12	Rapporteur
PARVITTE Bertrand	Professeur, université de Reims	Directeur de thèse
TITTEL Frank K.	Professeur, Rice University	Examineur
ZENINARI Virginie	Professeur, université de Reims	Directrice de thèse



Remerciements

Voilà... Arrive le moment le plus délicat d'une thèse... Les remerciements! (J'espère n'oublier personne mais si c'est le cas, d'avance mille excuses)

Je tiens à remercier en premier lieu les rapporteurs, le Prof. Geoffrey Duxbury et le Prof. Johannes Orphal, pour toutes leurs corrections pertinentes... Merci également à tous les membres du Jury, Le Prof. Vincent Berger, Le Prof. Frank K. Tittel et le Prof. Georges Durry.

J'adresse également toute ma reconnaissance à mes deux directeurs de thèse, Bertrand Parvitte et Virginie Zéninari, pour leur disponibilité permanente, pour tous leurs conseils et leur savoir... Ils sont pour beaucoup dans l'aboutissement et la réussite de ma thèse.

Mes sincères remerciements à Lilian Joly pour toute l'aide et les conseils qu'il m'a apportés, en particulier pour tout ce qui concerne le fonctionnement des QCL en régime continu. Merci pour les fous rires lorsque nous partagions le même bureau.

Je pense également à tous les personnels du pôle technique qui gravitent autour des manip. Merci à Vincent Parpillon pour une partie des programmes d'acquisition, merci à Xavier Thomas pour certains conseils en matière d'acquisition et de CEM, Didier Décatoire pour l'électronique, Pierre Von De Heyden pour les réalisations mécaniques. Merci également à Frédéric Polak, de l'atelier général, pour une partie des modifications du cryostat. Un grand merci à Thomas Decarpenterie pour ses bonnes questions et remarques pertinentes et pour tout ce qu'il a fait pour mes manip dans tous les domaines (ça serait trop long à énumérer ici!).

Merci également à Nicolas Dumelié pour l'idée du « cake » (il comprendra) aussi et surtout pour son programme de convolution « pyConvolution ».

Je remercie également le site <http://www.grappa.univ-lille3.fr/FAQ-LaTeX/> pour toute l'aide qu'il a pu m'apporter pour personnaliser L^AT_EX.

Merci à la région Champagne-Ardenne pour avoir financé ma thèse durant ces trois années.

Merci à Fabien Tarrit, vice-président de l'ADOCA, d'avoir complètement repris les rênes ces six derniers mois pendant lesquels il m'était très difficile de consacrer du temps à l'association. Merci également à tous les membres du bureau... ce contact auprès des chercheurs en sciences humaines a été très enrichissant pour moi.

Un grand merci à l'ensemble de ma famille, en particulier à mes parents de m'avoir fait confiance dans mes choix et d'avoir toujours été là pour me soutenir. À mon frère jumeau, Pascal, pour son soutien et nos discussions qui ont pu me remonter le moral dans les moments de doutes... Je te souhaite une grande réussite pour ta thèse également ; je sais que tu le mérites.

Je remercie également ma sœur Delphine, pour son soutien et pour le gros travail de relecture et de correction du manuscrit et Dieu sait qu'il y a eu du boulot... Je te souhaite bonne chance et réussite dans ton entreprise d'écrivain public Néoscript (www.neoscript.fr) ... À tous ceux qui recherchent des conseils pour la réalisation de leur thèse, n'hésitez pas !

Je tiens également à remercier ici Jean Michel Henriot et Nans Pham ; les heures que nous avons passées à blanchir des tableaux noirs m'ont donné envie de continuer la physique, un grand merci... Je garde, bien sûr également en mémoire nos palpitantes soirées « jeux de rôle » en espérant que nous aurons l'occasion d'en refaire d'ici peu.

Enfin, la place d'honneur revient à ma tendre moitié, Bérangère Ledemé... je sais tous les sacrifices que tu as faits pour moi, et pour ton soutien permanent, surtout dans les moments les plus durs, je te dois des remerciements éternels...

Sommaire

Remerciements	i
Principaux symboles utilisés	x
Introduction	1
I. Étude de l'atmosphère et spectrométrie	3
1. Gaz d'intérêt atmosphérique	5
1.1. Modélisation de l'atmosphère : les besoins de l'aéronomie	5
1.2. Quelques méthodes de quantification des gaz à l'état de trace	6
1.2.1. Techniques chimiques	7
1.2.2. Techniques spectroscopiques	7
2. Spectrométrie infrarouge	11
2.1. Loi de Beer Lambert	11
2.1.1. Bref historique	11
2.1.2. Principe	11
2.2. Expression du coefficient d'absorption	12
2.2.1. L'intensité intégrée $\mathcal{S}$	12
2.2.2. Le profil de raie Φ	17
2.2.3. La base de données internationale HITRAN	22
2.2.4. Limitations dans l'utilisation de la loi de Beer-Lambert	23
2.3. Spectrométrie laser infrarouge en absorption directe par laser accordable . . .	24
2.3.1. Éléments du montage	24

2.3.2. Procédure d'inversion des spectres	27
II. Les lasers à cascade quantique	31
3. Les lasers	33
3.1. Principe de l'effet laser	33
3.1.1. De l'émission stimulée à l'effet laser	33
3.1.2. L'amplificateur optique	35
3.2. La cavité résonnante	39
3.2.1. Influence sur le flux de photons	39
3.2.2. Influence sur l'émission spectrale	41
3.2.3. Améliorations possibles de la cavité	42
3.3. Les sources lasers dans l'infrarouge	42
3.3.1. Laser à gaz	42
3.3.2. Diode laser à semi-conducteurs	43
4. Les lasers à cascade quantique	47
4.1. Principe	47
4.2. Structure physique du composant et conséquences dans les niveaux d'énergie	48
4.2.1. Structure originelle	48
4.2.2. Amélioration de la région active	49
4.2.3. Limite de l'effet cascade	52
4.3. Aspects techniques du composant à notre échelle	52
4.3.1. Faisceau laser des QCL	53
4.3.2. L'accord des QCL en courant et en température	54
4.4. Conclusion	54
5. Spectrométrie du SO₂ par QCL CW accordable	57
5.1. Introduction	57
5.2. Principe du montage	58
5.2.1. Le QCL Thalès N119aL1	58
5.2.2. L'asservissement de la température	60
5.2.3. L'alimentation du QCL	62
5.3. Résultats, observations et analyses sur la bande à 9 μm du SO ₂	62
5.4. Conclusion	64
III. Commande des QCL par impulsions courtes	69

6. Les impulsions en général	71
6.1. L'impulsion électrique	71
6.2. L'impulsion lumineuse	74
7. La technique <i>pulse to pulse</i>	75
7.1. Montage expérimental	75
7.2. Les QCL de chez Alpes Lasers	76
7.3. La commande du laser	76
7.3.1. Le contrôle de la température	76
7.3.2. Le contrôle de l'alimentation	78
7.4. Principe de la technique et de la méthode d'acquisition	81
8. Spectrométrie de l'ammoniac par méthode <i>pulse to pulse</i>	85
8.1. Introduction	85
8.1.1. La molécule d'ammoniac	85
8.1.2. Caractéristiques du QCL sb709UP	85
8.2. Résultats et critiques de la méthode	88
8.2.1. Présentation de la zone spectrale	88
8.2.2. Différents tests d'enregistrement	89
8.2.3. Un début de réponse	94
8.3. Essai de la méthode avec le laser THALES	94
8.4. Conclusion	95
 IV. Commande des QCL par impulsions longues	 97
9. Principe de la méthode et adaptations expérimentales	99
9.1. Principe de la méthode	99
9.1.1. <i>Frequency down-chirp</i>	99
9.1.2. Présentation de l'instrument	100
9.2. Mise en place du laser Thalès en mode pulsé	100
9.2.1. La compatibilité électromagnétique	102
9.2.2. Modifications apportées au cryostat	104
9.3. Système d'acquisition	105
9.3.1. Commande du laser	105
9.3.2. Acquisition des spectres	106
10. Spectrométrie de SO₂ par intrapulse	109
10.1. Démarche expérimentale	109
10.2. Résultats	109

10.3. Critiques et commentaires des spectres obtenus	110
10.4. Conclusion	113
V. Commande des QCL par impulsions de taille intermédiaire	115
11. Principe de la méthode et application à la molécule d'ammoniac	117
11.1. Configuration expérimentale	117
11.2. Études préliminaires	118
11.2.1. Caractérisation des impulsions	118
11.2.2. Observations expérimentales	118
12. Phénomène de <i>rapid passage</i>	121
12.1. Théorie semi-classique de l'interaction champ-matière	121
12.1.1. Idées générales de la représentation semi-classique	121
12.1.2. Équations différentielles de Bloch	122
12.1.3. Expression de la polarisation et de la susceptibilité diélectrique	123
12.1.4. Propagation dépendante de la polarisation	124
12.1.5. Lien avec l'absorption	125
12.2. Modélisation des phénomènes de <i>rapid passage</i> observés	125
12.3. Observations	128
12.3.1. Influence du taux d'accord	129
12.3.2. Évolution des <i>rapid passage</i> avec la pression	130
12.3.3. Importance de la bande passante du détecteur	130
12.4. Conclusion	131
13. Spectrométrie du NH₃ et du CO₂	133
13.1. Conditions de mesure	133
13.1.1. L'influence de la pression	133
13.1.2. Remarque sur l'importance d'avoir un détecteur suffisamment rapide	133
13.2. Procédure d'obtention de spectre d'ammoniac	134
13.2.1. Enregistrement par rampe de T	135
13.2.2. Enregistrement par rampe I	136
13.3. Application à la spectrométrie du CO ₂	138
13.3.1. Idée générale	138
13.3.2. Problème rencontré	140
13.4. Conclusion	141
VI. Conclusion générale et perspectives	145

Principaux symboles utilisés au cours du manuscrit

Constantes

ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide Voir équation (12.9), page 123	$8,854\,187\,817\dots \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
$\mathcal{L}_0$	Nombre de Loschmidt Voir équation (2.7), page 13	$2,686\,7774(47) \times 10^{19} \text{ molécules.cm}^{-3}$
μ_0	Permittivité magnétique du vide Voir équation (12.2), page 121	$4\cdot\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
c	Célérité de la lumière Voir équation (2.11), page 14	$299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$
h	Constante de Planck ($\hbar = h/2\pi$) Voir équation (2.11), page 14	$6,626\,068\,96(33) \times 10^{-34} \text{ J s}$
k_B	Constante de Boltzmann Voir équation (2.11), page 14	$1,380\,6504(24) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Lettres grecques

ϵ	Coefficient d'extinction du gaz $\epsilon = N(T, P) \cdot S_\nu^N(T) \cdot \Phi$ Voir équation (2.9), page 14
μ_{12}	Moment dipolaire de la transition (Debye) Voir équation (12.6), page 122
ρ	Concentration du gaz étudié Voir équation (2.6), page 13
σ	Nombre d'onde en cm^{-1} Voir équation (2.1), page 11

τ Exprime en général une durée de vie d'un niveau
Voir équation (2.20), page 17

Lettres latines

A_{21} Coefficient d'Einstein d'émission spontanée
Voir équation (3.4), page 36

I Intensité du faisceau laser
Voir équation (2.9), page 14

L Longueur de la couche de gaz absorbante
Voir équation (2.3), page 12

P Pression généralement exprimée en mbar
Voir équation (2.1), page 11

$S_{\nu}^N(T)$ Intensité intégrée en fonction du nombre de molécules absorbantes ($\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}.\text{cm}^{-2})$)
Voir équation (2.6), page 13

T Température en K
Voir équation (2.1), page 11

Introduction

Mes travaux de thèse ont eu lieu au sein du Groupe de Spectroscopie Atmosphérique et Moléculaire (GSMA, UMR CNRS 6089), dans l'équipe de « Spectrométrie Laser et Applications » dirigée par le Pr. Daniel Courtois. Ils ont été effectués sous la direction de Bertrand Parvitte et Virginie Zéninari.

L'activité principale de l'équipe « Spectrométrie Laser et Applications » est la spectrométrie très haute résolution dans le domaine infrarouge de 1 à 12 μm . Dans cette région, la plupart des molécules gazeuses, en particulier les molécules constituant l'atmosphère, ont une signature due à leur spectre de rotation-vibration.

Depuis quelques années, l'équipe a en particulier développé des spectromètres par diode laser accordable (TDLAS) dans le moyen infrarouge afin d'atteindre les bandes fondamentales de transitions ro-vibrationnelles voire des bandes de rotation pure. Dans ces régions, il n'est pas possible d'utiliser des diodes de type télécom qui n'émettent généralement pas au-dessus de 3 μm . Ainsi, l'équipe a eu recours dans un premier temps aux diodes aux sels de plomb. Ces diodes lasers ont été utilisées pour des mesures de paramètres spectroscopiques de l'ozone [1]. Elles ont également été couplées avec un récepteur hétérodyne [2]. Cependant, le peu de fiabilité de ces composants ainsi que leur faible puissance ont été un frein au développement de spectromètres laser utilisant ces sources.

L'arrivée des lasers à cascade quantique a révolutionné les activités de l'équipe. En effet, leurs excellentes caractéristiques, par exemple en terme de puissance, et leur émission en continu dans le moyen infrarouge ont permis d'améliorer les différents spectromètres développés, que ce soit en spectrométrie d'absorption directe [3], en spectrométrie hétérodyne [4, 5] ou en spectrométrie photoacoustique [6, 7]. Les études menées au cours de ces dernières années ont donc démontré l'intérêt de l'utilisation de ces sources. Toutes les études menées au sein du laboratoire étaient cependant limitées par l'utilisation de lasers à cascade quantique fonctionnant en mode continu. Or, les longueurs d'onde disponibles de ces lasers étaient très limitées lors du début de cette thèse, notamment pour des lasers fonctionnant à température

ambiante. Le but de cette thèse était donc de développer les compétences de l'équipe en étudiant et en testant les caractéristiques de lasers à cascade quantique fonctionnant en mode pulsé afin de les utiliser sur les spectromètres développés. Ce travail était totalement nouveau au laboratoire et a notamment demandé une forte adaptation préalable de l'environnement technique de ces lasers.

Ce manuscrit est découpé en cinq grandes parties. La première partie présente les principes généraux de l'étude de l'atmosphère par spectrométrie. La deuxième partie est consacrée à la présentation des lasers et en particulier des lasers à cascade quantique ainsi que leur utilisation en mode continu pour la spectrométrie moléculaire. La troisième partie présente le travail effectué avec des lasers à cascade quantique émettant en mode impulsionnel avec des impulsions courtes. La quatrième partie détaille les résultats obtenus pour des lasers émettant des impulsions longues. Enfin, la dernière partie présente des résultats obtenus en utilisant une technique alternative que nous proposons et consistant à utiliser des impulsions de taille intermédiaire. À notre connaissance, c'est la première fois que ce type de technique est proposé pour l'utilisation des lasers à cascade quantique en spectrométrie.

Première partie .

**Etude de l'atmosphère et
spectrométrie**

Le GSMA est une unité mixte de recherche (UMR CNRS 6089) dont les activités comportent deux axes de recherche : la **spectrométrie moléculaire** qui s'attache à comprendre comment les molécules absorbent le rayonnement infrarouge [8] et l'**aéronomie** qui cherche à comprendre les processus physico-chimiques dans l'atmosphère [9] par l'intermédiaire du développement d'instruments de mesure, de programmes de modélisation [10] et de campagnes de mesure (campagne par ballon-sonde par exemple [11, 12]).

1.1. Modélisation de l'atmosphère : les besoins de l'aéronomie

Au départ, l'aéronomie concernait exclusivement l'étude des processus physiques et chimiques des régions supérieures de l'atmosphère [13]. Puis, l'importance croissante de l'environnement a poussé cette discipline à l'étude de l'atmosphère considérée dans sa globalité. On peut distinguer deux activités principales et complémentaires dans cette discipline :

La première, consiste en la mesure de gaz dans différentes régions de l'atmosphère et à travers tout le globe. La figure 1.1 reprend la nomenclature usuelle des couches de l'atmosphère, identifiées par leur gradient de température, ainsi que les moyens d'exploration suivant les domaines d'altitude.

La seconde activité, concerne la modélisation de l'atmosphère dans son ensemble. Il existe un grand nombre de systèmes de modélisation et il est hors de propos ici d'en détailler le fonctionnement, mais disons simplement que ces modèles utilisent des profils expérimentaux des concentrations de certaines espèces à différents niveaux de la modélisation (ce sont ces espèces qui représentent les besoins de l'aéronomie); c'est en ce sens que les deux activités sont complémentaires. Nous citerons par exemple le cas du modèle méso-échelle avec processus physico-chimiques qui part des réactions chimiques entre molécules, la micro-échelle, pour arriver aux conséquences à l'échelle plus globale de la planète (déplacement de masse gazeuse, modélisation des déplacements de polluants ...). Les résultats obtenus par la modélisation sont alors comparés aux résultats expérimentaux pour tenter de comprendre les profils observés et d'en déduire les informations sur les processus mis en jeu.

Ainsi, plusieurs raisons peuvent rendre un gaz « d'intérêt atmosphérique » : soit, c'est

un traceur de source (il permet par la mesure de sa quantité de caractériser la provenance d'autres espèces gazeuses), soit il a un impact direct sur la santé et/ou l'environnement, soit il permet la compréhension des mécanismes réactionnels (modélisation des phénomènes). Parmi ces espèces, nous pouvons citer le dioxyde de carbone pour les raisons évidentes que l'on connaît (importance dans les processus de réchauffement climatique), mais aussi toutes les espèces soufrées responsables de l'acidification de l'atmosphère et de la genèse de certains aérosols, ainsi que tous les COV (composés organiques volatils) comme le formaldéhyde, etc.

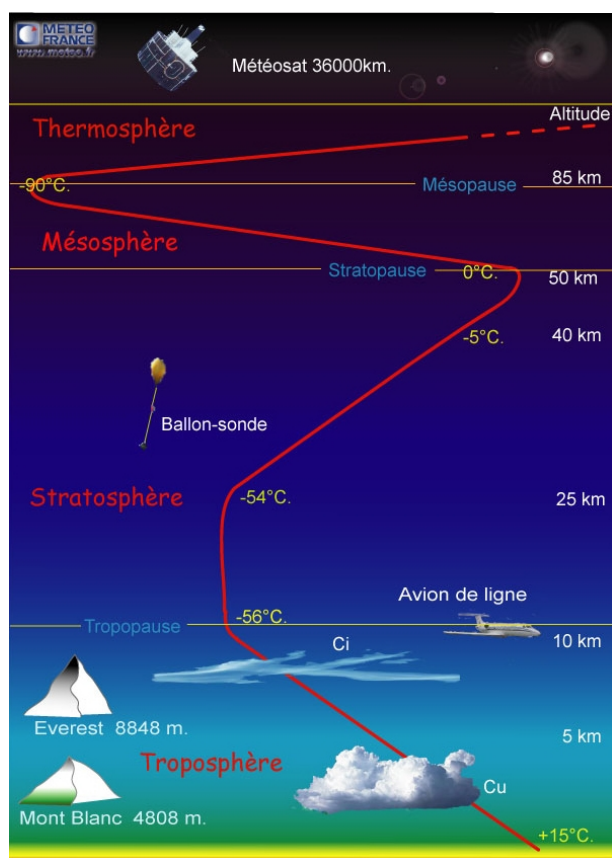


Figure 1.1. : Profil de la température en fonction de l'altitude (www.meteofrance.com).

1.2. Quelques méthodes de quantification des gaz à l'état de trace

Il existe un très grand nombre de techniques de mesure utilisables pour étudier la pollution atmosphérique. Certaines permettent une analyse du gaz à distance, ce sont des techniques de télédétection : LIDAR-*Light Detection and Ranging*, DOAS-*Differential Optical Absorption Spectroscopy* et radiométrie hétérodyne... Toutes les autres nécessitent le prélèvement d'un échantillon avec une technique de piégeage de l'échantillon (dans des canisters, cartouches absorbantes...), puis une analyse ultérieure en laboratoire ou bien tout simplement une analyse directe du gaz prélevé.

1.2.1. Techniques chimiques

Les techniques chimiques rassemblent toutes les mesures pour lesquelles le gaz est détecté par l'intermédiaire d'une réaction spécifique directement liée à la nature de la molécule ou de ses interférents. Ces techniques ont l'avantage d'être moins onéreuses, mais elles ne permettent pas en général une sélectivité pour une espèce en particulier.

1.2.2. Techniques spectroscopiques

Ces techniques sont les plus sélectives, car elles font appel à la caractérisation spectrale de la molécule, et on peut donc, a priori, toujours trouver une région spectrale où seule l'espèce considérée est absorbante. Nous allons brièvement présenter dans ce paragraphe quelques techniques spectroscopiques adaptées pour l'étude de l'atmosphère [14].

Le LIDAR (*Light Detection and Ranging*)

Le LIDAR exploite le processus d'excitation-déexcitation des molécules de l'espèce étudiée. Un laser émet périodiquement un train d'ondes très bref pour une longueur d'onde où la molécule est absorbante. Les molécules présentes sur le parcours optique passent d'un état fondamental à un état excité puis elles se désexcitent en réémettant des photons, c'est l'onde rétrodiffusée. Un télescope orienté suivant l'axe du tir permet de récolter cette onde rétrodiffusée. Le temps écoulé entre le tir et le signal reçu permet de connaître la distance à laquelle se trouvent les molécules absorbantes, et l'intensité du signal rétrodiffusé capté est proportionnelle à la concentration du gaz présent. Le LIDAR est donc une technique bien adaptée pour connaître la répartition spatiale d'espèces chimiques [15] et est notamment utilisé pour la mesure, depuis le sol, des concentrations d'espèces chimiques dans la troposphère, mais aussi pour l'étude de l'atmosphère de planètes du système solaire à partir de LIDAR embarqués dans des satellites.

Détection hétérodyne

La détection hétérodyne consiste à mélanger sur une photodiode rapide le rayonnement monochromatique d'un oscillateur local (laser) avec le rayonnement à analyser. Le signal obtenu après mélange est proportionnel au produit des deux amplitudes et sa fréquence est égale à la différence des deux fréquences. On transpose donc une partie du spectre à analyser centré sur la fréquence de l'oscillateur local dans le domaine radio-fréquences. Lorsque le signal source est faible, la détection hétérodyne permet un gain de sensibilité avec la détection d'un signal proportionnel à la puissance de l'oscillateur local au lieu d'un signal uniquement proportionnel à celui de la source. La détection hétérodyne est particulièrement adaptée pour des mesures à distance de signaux faibles. Un radiomètre hétérodyne peut donc être utilisé à partir du sol pour mesurer, de manière totalement passive, les quantités intégrées

de concentrations d'espèces atmosphériques en prenant le soleil comme source. Les lasers à cascade quantique ont démontré qu'ils étaient des oscillateurs locaux prometteurs pour cette technique [4, 16, 17].

CRDS (*Cavity Ringdown spectroscopy*)

Le CRDS utilise la mesure du temps d'atténuation d'une onde transmise par une cavité après passage d'une impulsion lumineuse de courte durée. Les miroirs de la cavité possèdent une très forte réflectivité ; il est ainsi possible d'obtenir des longueurs de parcours supérieures au kilomètre. À cause des pertes progressives par réflexion multiple, l'intensité transmise par le système présente une décroissance exponentielle propre à la cavité. Si un gaz absorbant est présent dans la cavité, le déclin s'en trouve accentué par un coefficient d'absorption dépendant des paramètres thermodynamiques, de la longueur de la cavité et de la concentration de l'espèce présente. Cette technique offre la possibilité de détecter des gaz à l'état de trace dans des concentrations extrêmement faibles [18].

La détection photoacoustique

La spectrométrie photoacoustique consiste à exploiter l'échauffement d'un milieu soumis à rayonnement lumineux en mesurant l'onde acoustique qui en résulte [19, 20]. Un échantillon lumineux est traversé par une onde lumineuse monochromatique dont la fréquence correspond à l'une des transitions vibro-rotationnelles de la molécule mesurée. L'amplitude de l'onde est de plus modulée par un *chopper*. La partie non-radiative de l'énergie du gaz restituée lors de sa relaxation se propage dans le milieu et peut être mesurée par un microphone. Comme l'onde incidente est modulée, la partie du signal photoacoustique qui nous intéresse est elle aussi modulée à la même fréquence et on peut donc la mesurer par un système de détection synchrone. L'énorme avantage de cette technique est que le système de détection est applicable pour n'importe quel gaz (la fréquence du signal n'étant liée qu'à la résonance propre de la cuve photoacoustique [21]) en gardant les mêmes microphones. Cette technique permet également d'atteindre des limites de détections très petites sans avoir recours à des cuves multipassages puisque le signal est proportionnel à la puissance du laser utilisé pour exciter le gaz.

TDLAS (*Tunable Diode Laser Spectroscopy*)

Cette méthode rassemble tous les instruments de mesure utilisant des diodes laser accordables dans l'infrarouge. Un faisceau laser qui traverse un échantillon gazeux est absorbé si la longueur d'onde d'émission correspond à une transition permise du gaz. La fréquence de la diode est accordée afin d'opérer un balayage de la raie d'absorption et le faisceau transmis est collecté par un détecteur optique. L'absorption est caractéristique de la transition, et donc de l'espèce étudiée, mais aussi des conditions thermodynamiques (pression et température).

Elle est également liée à la concentration de l'espèce ainsi qu'à la longueur de parcours. Afin d'améliorer la sensibilité de l'instrument on couple souvent le système avec une cuve long parcours (type cuve de White [22]...). La limite de détection est de l'ordre du pptv pour les espèces les plus absorbantes.

Au cours de mes travaux de thèse, j'ai mis en oeuvre plusieurs spectromètres de type TDLAS. Le cadre théorique de la spectrométrie infrarouge, décrit par la loi de Beer-Lambert et permettant d'interpréter les spectres obtenus, est présenté dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 2

Spectrométrie infrarouge

2.1. Loi de Beer Lambert

2.1.1. Bref historique

La loi fondamentale, utilisée pour caractériser les absorptions optiques, est la relation de Beer-Lambert. On la connaît aussi parfois sous le nom de la loi de Beer-Lambert-Bouguer, car elle fut découverte indépendamment par le français Pierre Bouguer en 1729, le franco-suisse Johann Heinrich Lambert en 1760 (voir portrait à droite) et l'allemand August Beer en 1852. Elle met en évidence la relation entre l'absorption d'une lumière incidente et les propriétés du milieu absorbant. Elle établit une proportionnalité entre la concentration d'un milieu, la longueur du parcours et l'absorbance du milieu.



2.1.2. Principe

Partant d'une certaine intensité de départ (quantité de photons incidents), on peut connaître la quantité absorbée par une couche d'épaisseur L d'un gaz. Cette loi n'est valable que si nous considérons les hypothèses simplificatrices suivantes : la couche de gaz doit être non-diffusante et de température homogène. Dans le cas des faibles densités, l'absorption est linéairement dépendante de l'épaisseur et on peut écrire :

$$dI(\sigma, l) = -I(\sigma, l) F_A(\sigma, T, P) dl \quad (2.1)$$

dans laquelle :

- $I(\sigma, l)$ correspond à l'intensité calculable pour une certaine longueur d'onde et après traversée d'une couche l ;
- $F_A(\sigma, T, P)$ correspond à un certain facteur d'absorption donné pour une certaine longueur d'onde et pour des conditions thermodynamiques de température et de pression connues (aussi appelé coefficient d'absorption) ;
- dl est la couche infinitésimale d'intégration.

Ainsi, nous pouvons écrire que :

$$\frac{dI(\sigma, l)}{I(\sigma, l)} = -F_A(\sigma, T, P) \cdot dl$$

ce qui, intégré sur toute la longueur du parcours d'absorption L , donne :

$$I(\sigma, l) = I(\sigma, 0) \exp[-F_A(\sigma, T, P) \cdot L] \quad (2.2)$$

$I(\sigma, 0)$ désigne l'intensité à l'abscisse zéro, c'est-à-dire avant absorption. On la notera, pour simplifier l'écriture, $I_0(\sigma)$ ou encore tout simplement I_0 .

$$I(\sigma, l) = I_0(\sigma) \exp[-F_A(\sigma, T, P) \cdot L] \quad (2.3)$$

Loi de Bouguer-Lambert

Il faut donc maintenant exprimer F_A . Ce facteur traduisant le comportement du gaz sous excitation d'une lumière monochromatique devra prendre en compte, à la fois :

- le caractère macroscopique (quantité de molécules, température, pression) ;
- et le caractère microscopique de la couche gazeuse (probabilité de transition, interaction champ-matière...).

2.2. Expression du coefficient d'absorption

Ne perdons pas de vue que nous devons obtenir une expression prenant en compte, à la fois la quantité d'énergie absorbée par la couche de gaz et la répartition en fréquence de cette absorption autour de la position de la raie (σ_0). De façon générale, F_A sera donc exprimé comme suit :

$$F_A = \mathcal{S}(T, P) \times \Phi(\sigma, T, P) \quad (2.4)$$

$\mathcal{S}$ représente la quantité d'énergie absorbée par unité de longueur (elle dépend de la pression, de la température, ainsi que de la concentration du gaz absorbant). Φ représente le profil de la raie qui traduit la répartition en fréquence de l'absorption autour de la valeur centrale σ_0 . De plus, et afin que le profil de raie n'intervienne pas dans la valeur de l'intensité absorbée, celui-ci est normé tel que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(T, P, \sigma) d\sigma = 1 \quad (2.5)$$

2.2.1. L'intensité intégrée $\mathcal{S}$

On trouve dans la littérature, et en général suivant le domaine scientifique dans lequel elle est utilisée, différentes manières d'exprimer cette intensité. Cependant, quelle que soit la manière dont elle est exprimée, elle doit refléter la probabilité de transition d'une entité

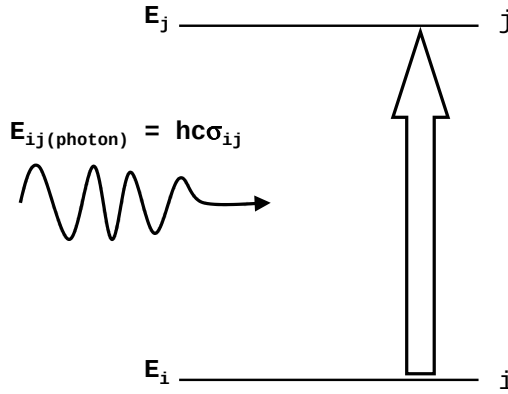


Figure 2.1. : Absorption d'un photon d'énergie $h.c.\sigma_{ij}$ et passage de la molécule à l'état E_j .

multipliée par le nombre d'entités absorbantes. Elle s'exprime toujours pour une transition d'un niveau i vers un niveau j , pour une fréquence centrale donnée ν_0 .

Ainsi, suivant la donnée macroscopique du gaz recherchée (ou connue) nous exprimons S_ν [23] comme suit :

$$\mathcal{S}(T) = S_\nu^N(T) \times N_x = S_\nu^P(T) \times p_x = S_\nu^\rho(T) \times \rho_x \quad (2.6)$$

Expression	Donnée macroscopique	Unité de l'intensité intégrée
$S_\nu^N(T) \times N_x$	Nombre de molécules absorbantes par unité de volume	$cm^{-1}/(molecule.cm^{-2})$
$S_\nu^P(T) \times p_x$	Pression	$cm^{-1}/(atm.cm^{-2})$
$S_\nu^\rho(T) \times \rho_x$	Densité volumique	$cm^{-1}/(g.cm^{-2})$

Nous voyons bien que, quelle que soit la méthode considérée, il convient d'exprimer correctement l'intensité intégrée à la quantité de gaz absorbant et des caractéristiques macroscopiques. La première expression $S_\nu^N(T)$ est l'intensité intégrée que nous employons le plus souvent. Elle correspond à celle utilisée dans la base de données HITRAN que nous détaillerons dans la suite de ce chapitre. Dans ce cas, il faut pouvoir exprimer le nombre de molécules absorbantes en fonction des paramètres thermodynamiques.

On sait que le nombre de molécules par unité de volume dépend de ces paramètres thermodynamiques (T,P). Ce nombre s'exprime selon la loi de Mariotte qui découle de la loi des gaz parfaits :

$$N(T, P) = \mathcal{L}_0 \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \quad (2.7)$$

T_0 et P_0 correspondent aux conditions standards (1013,25 mbar et 273,15 K). $\mathcal{L}_0$ désigne ici le nombre de Loschmidt, soit le nombre de molécules à T_0 et P_0 ($\mathcal{L}_0 = 2,68754 \cdot 10^{19}$ molécules. cm^{-3}). Dans ce nombre de molécules, seule une partie sera absorbante à la longueur d'onde considérée. On l'introduit par l'intermédiaire du paramètre ρ qui représente

la concentration de gaz absorbant pour la longueur d'onde considérée.

$$N_x = \rho N(T, P) \quad (2.8)$$

C'est en introduisant cette notion de concentration dans la formule 2.3 que nous obtenons la loi de Beer-Lambert,

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = L \cdot \rho \cdot \epsilon \quad (2.9)$$

Loi de Beer-Lambert

dans laquelle ϵ est un coefficient d'extinction qui, dans le cas d'une concentration exprimée en ppmV, correspond à $\epsilon = N(T, P) \cdot S_\nu^N(T) \cdot \Phi$.

L'intensité intégrée

On utilise couramment deux manières pour exprimer l'intensité intégrée : soit en partant des coefficients d'Einstein, soit en utilisant le moment de transition vibro-rotationnel $\mathcal{R}_{fi}$. Il existe un certain nombre de moyens, que je ne détaillerai pas ici, pour passer d'une écriture à une autre [23]. Voici deux écritures de l'intensité intégrée :

$$S_\nu^N(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} \cdot \sigma_{ij} \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{-h \cdot c \cdot \sigma_{ij}}{k_B T} \right) \right) \cdot \frac{I_a \cdot g_i \exp \left(\frac{-E_i}{k_B T} \right)}{Q(T)} \cdot \mathcal{R}_{ij} \cdot 10^{-36} \quad (2.10)$$

avec

- T : la température des molécules (en Kelvin) ;
- g_i : la dégénérescence du niveau i ;
- I_a : l'abondance isotopique terrestre ;
- E_i : le niveau d'énergie initial de la transition qui détermine la dépendance en température de l'intensité (en joule) ;
- $Q(T)$: la fonction de partition ;
- $\mathcal{R}_{ij}$: le moment de transition vibro-rotationnelle de la molécule (en Debye²). Avec [Debye² = 10³⁶ ergs.cm⁻³] ;
- c , h , et k_B : sont respectivement, la célérité de la lumière dans le vide, la constante de Planck et la constante de Boltzmann.

Ou, suivant la nouvelle définition de HITRAN [23] et si on écrit $i = 1$ et $j = 2$,

$$S_\nu^N(T) = \frac{g_2}{Q(T)} \cdot \frac{A_{21}}{8\pi c \nu_0^2} \cdot e^{-c_2 \cdot E_1/T} \left(1 - e^{-c_2 \cdot \nu_0/T} \right) \quad (2.11)$$

avec

- g_2 : la dégénérescence du niveau 2 ;

- $\nu_0 = E_2 - E_1$, la fréquence centrale de la transition (en cm^{-1}) (équivalent du σ_{ij} de la notation précédente) ;
- A_{21} le coefficient d'Einstein de l'émission spontanée (en s^{-1}) ;
- $c_2 = hc/k_B$.

Ce qu'il est important de noter, c'est que, quelle que soit la méthode, nous pouvons définir $S_\nu^N(T)$ à partir d'une intensité intégrée connue pour une température de référence connue $S_\nu^N(T_{ref})$. En effet, que ce soit pour l'une ou l'autre des notations, un certain nombre de facteurs sont indépendants de la température. Ainsi, le rapport entre une intensité connue pour une température connue élimine ces facteurs et nous pouvons écrire dans ce cas que :

$$S_\nu^N(T) = S_\nu^N(T_{ref}) \cdot \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \cdot \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{-E_i}{k_B T_{ref}}\right)} \cdot \frac{\left(1 - \exp\left(\frac{-h \cdot c \cdot \sigma_{ij}}{k_B T}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(\frac{-h \cdot c \cdot \sigma_{ij}}{k_B T_{ref}}\right)\right)} \quad (2.12)$$

Les bases de données

C'est ici qu'interviennent les bases de données. Celles-ci permettent de rassembler un certain nombre de paramètres spectroscopiques servant à modéliser les spectres de molécules. Sans vouloir faire une liste exhaustive de ces bases de données, en voici quelques exemples :

- HITRAN ⁽¹⁾ [24] : elle rassemble des données sur trente-cinq molécules atmosphériques dans les conditions terrestres, ce qui représente plus d'un million de raies. Cependant, elle reste axée sur les molécules légères. D'autres molécules, d'intérêt pourtant atmosphérique, notamment pour l'étude des polluants, ne sont pas disponibles (forme aldéhyde lourde...). C'est cette base de données que nous utilisons. Nous reviendrons plus en détail sur cette base de données dans la suite de ce chapitre.
- SAO [25] et GEISA [26] partent des données de HITRAN et complètent les données sur certaines molécules plus ciblées.
- HITEMP [27] spécialement adaptée aux hautes températures (H_2O , CO , CO_2), ainsi que Partridge - Schwenke [28] pour les conditions extrêmes ($T > 2500 \text{ K}$).
- NIST ⁽²⁾ : rassemble les espèces moléculaires principalement utiles aux astrophysiciens, puisqu'interstellaires. Cela représente 114 espèces pour plus de dix mille transitions.

À partir d'une base de données (dans notre cas HITRAN), nous connaissons donc le $S_\nu^N(T_{ref})$ ($T_{ref} = 296 \text{ K}$). Il nous reste à exprimer la fonction de partition $Q(T)$.

La fonction de partition $Q(T)$

L'état d'occupation des états d'énergie en fonction de la température est donné par la statistique de Maxwell-Boltzmann. Ainsi, la quantité de molécule n_x qui occupent un niveau

⁽¹⁾<http://www.HITRAN.com>

⁽²⁾<http://physics.nist.gov/PhysRefData/>

x (parmi m états possibles) d'énergie par rapport au nombre total de molécules N est donnée par :

$$n_x = N \cdot \frac{g_x \cdot \exp\left(\frac{-E_x}{k_B T}\right)}{\sum_{m=\text{états}} g_m \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right)} \quad (2.13)$$

$\mathcal{Q}(T)$ permet de normaliser à 1 la probabilité d'occupation d'un état ro-vibrationnel. Elle s'exprime comme suit :

$$\mathcal{Q}(T) = \sum_{m=\text{états}} g_m \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Dans l'approximation harmonique du rotateur rigide, la fonction de partition peut se scinder en plusieurs parties (c'est-à-dire que l'énergie totale est la somme des contributions de chacun des états d'énergie électroniques, rotationnels, vibrationnels). Ainsi :

$$\mathcal{Q}(T) = \mathcal{Q}_E(T) \cdot \mathcal{Q}_R(T) \cdot \mathcal{Q}_V(T) \quad (2.15)$$

Et si l'on considère que toutes les molécules sont dans un même état électronique (molécules stables) donné, alors $\mathcal{Q}_E(T) = 1$. La fonction de partition vibrationnelle peut s'exprimer en fonction des modes de vibrations de la molécule considérée :

$$\mathcal{Q}_V(T) = \prod_M \left[1 - e^{\frac{-h \cdot c \cdot \sigma_M}{k_B T}} \right]^{-1} \quad (2.16)$$

Le rapport des fonctions de partition rotationnelles, à T et à T_{ref} , s'exprime comme suit :

$$\frac{\mathcal{Q}_R(T_{ref})}{\mathcal{Q}_R(T)} = \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^\gamma \quad (2.17)$$

Avec une valeur de γ de 1 si la molécule est linéaire est de $\frac{3}{2}$ pour toute autre symétrie.

Le terme $\frac{\left(1 - \exp\left(\frac{-h \cdot c \cdot \sigma_{ij}}{k_B T}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(\frac{-h \cdot c \cdot \sigma_{ij}}{k_B T_{ref}}\right)\right)}$ est ≈ 1 dans l'infrarouge et pour des mesures à température ambiante.

Au final, nous pouvons exprimer $S_\nu^N(T)$ comme suit :

$$S_\nu^N(T) = S_\nu^N(T_{ref}) \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^\gamma \cdot \exp \left[\frac{-E_i}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2.18)$$

Le programme d'ajustement développé par Bertrand Parvitte, et que j'ai utilisé dans cette thèse, utilise l'intensité prise dans HITRAN avec le facteur de variation de température employé depuis la base HITRAN 2000 et explicité par la méthode de Fischer *et al.* présentée en 2003 [29].

2.2.2. Le profil de raie Φ

La largeur naturelle

Une transition, conformément aux principes fondamentaux de la mécanique quantique, n'est jamais purement monochromatique. En effet, l'incertitude d'Heisenberg nous présente de façon indissociable la donnée temps/énergie :

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar \quad (2.19)$$

Cela donne lieu à la première contribution du profil de la raie, **la largeur naturelle**. Δt est connue comme la durée de vie moyenne de la molécule dans l'état E_j . Cette durée est souvent notée τ et est limitée par l'émission spontanée. τ peut être défini à partir du coefficient d'Einstein décrivant la probabilité de l'émission spontanée comme :

$$\tau = \frac{1}{A_{21}} \quad (2.20)$$

L'énergie, rappelons-le, est connue selon le principe de Bohr comme :

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad (2.21)$$

Ainsi,

$$\Delta\nu \geq \frac{\hbar \cdot A_{21}}{h} \mapsto \Delta\nu = \frac{A_{21}}{2\pi} \quad (2.22)$$

Les durées de vie radiatives étant de l'ordre de la picoseconde dans l'infrarouge (dépendance en ν^3 du coefficient d'Einstein), la largeur naturelle reste inférieure au MHz. De ce fait, elle n'est pas observée, puisque masquée par les autres élargissements.

L'élargissement Doppler

Par rapport au sens de parcours du faisceau laser incident, les vitesses des molécules sont dispersées 2.2(a). Si l'on considère que le gaz est dans un état d'équilibre thermodynamique, cette distribution est donnée par la statistique de Maxwell-Boltzmann. Une molécule en mouvement à la vitesse $\vec{v}$ par rapport au référentiel du laboratoire, verra l'onde laser incidente décalée de $\nu_0 \frac{V_{\parallel}}{c}$, où $V_{\parallel}$ est la composante de la vitesse suivant l'axe de propagation du faisceau laser.

De ce fait, la demi-largeur à mi-hauteur (hwhm *half width at half maximum*) se note (en cm^{-1}) (où m est la masse atomique de la molécule) :

$$\gamma_D(T) = \sigma_{ij} \sqrt{2 \ln(2) \cdot \frac{k_B T}{mc^2}} \quad (2.23)$$

Le profil de raie résultant de la répartition non homogène des vitesses est une fonction de type Gaussienne avec pour largeur à mi-hauteur $2\gamma_D$ (voir figure 2.2(b)) tel que :

$$\Phi_D(\sigma - \sigma_{ij}) = \frac{1}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot \exp \left[-\ln(2) \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_{ij}}{\gamma_D} \right)^2 \right] \quad (2.24)$$

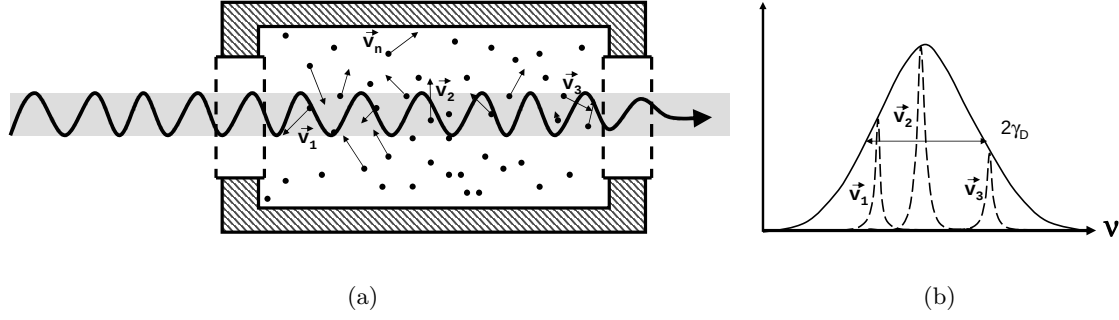


Figure 2.2. : Dispersion des vitesses entraînant l'élargissement Doppler.

La largeur Doppler est de l'ordre de quelques mk⁽³⁾ à 10μm. Elle n'est observée que pour des gaz à faible pression et le modèle n'est valable que dans ce cas puisque, dans le cas d'un régime collisionnel, le libre parcours moyen devient trop petit et on ne peut plus considérer que les vitesses sont constantes devant les durées de vie moyennes dans un état donné.

Élargissement collisionnel

Lorsque la pression devient trop élevée, nous ne pouvons plus négliger les effets liés aux collisions entre molécules. L'interaction des molécules entre elles se traduit par une modification de leurs niveaux d'énergie. L'élargissement correspondant est décrit par le profil de Lorentz :

$$\Phi_L(\sigma - \sigma_{ij}) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma_L}{(\sigma - \sigma_{ij} - \delta_L)^2 + \gamma_L^2} \quad (2.25)$$

δ_L traduit le déplacement de la position de la raie sous l'effet du voisinage des particules. La demi-largeur à mi-hauteur notée ici γ_L (exprimée en cm⁻¹) n'est pas aussi bien connue que la largeur Doppler ; cependant, la méthode la plus courante pour traiter le problème est de séparer les contributions d'élargissement par espèces moléculaires en interactions. On considère que le γ_L total est la somme des contributions des différentes espèces à leur pression partielle p_i ($\gamma_L = \sum_i \gamma_i \cdot p_i$) (avec un γ_i alors exprimé en cm⁻¹/atm). Ainsi, on considère généralement une contribution due aux chocs entre les molécules de l'espèce étudiée notée alors γ_L^{self} , soit l'autoélargissement, et une contribution due aux autres molécules qui sont, dans le cas d'étude d'espèces atmosphériques, les molécules constituant de l'air, c'est le γ_L^{air} :

$$\gamma_L(T, p) = \gamma_L^{self}(T) \cdot p + \gamma_L^{air}(T) \cdot p_{air} \quad (2.26)$$

Une fois de plus, nous utilisons les bases de données pour déterminer les valeurs des coefficients d'élargissement collisionnels à partir de coefficients calculés à une température et

⁽³⁾ 1 mk (millikaiser) = 0,001 cm⁻¹

une pression de référence :

$$\gamma_L^{self}(T) = \gamma_L^{self}(T_{ref}) \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{n_{self}} \quad (2.27)$$

La base de données HITRAN, donne les $\gamma_L^{self}(T_{ref})$ et $\gamma_L^{air}(T_{ref})$ pour une température de référence, $T_{ref} = 296$ K donnée pour une pression $P_0 = 1$ atm.

Par exemple, si l'on considère un mélange de gaz NH_3 -air à une pression totale P , pour une concentration ρ d'ammoniac, on pourra écrire que :

$$\gamma_L^{self}(T) = \gamma_L^{NH_3}(T_{ref}) \cdot \underbrace{\rho \cdot P}_{p_i \text{ de } NH_3} \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{n_{NH_3}} + \gamma_L^{air}(T_{ref}) \cdot \underbrace{(1 - \rho) \cdot P}_{p_i \text{ de l'air}} \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{n_{air}}$$

Les paramètres n_{NH_3} et n_{air} sont également présents dans la base de données HITRAN. Ils donnent la dépendance en température du coefficient d'élargissement et dépendent donc du type d'espèce responsable du choc, mais également, des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels.

Le profil de Voigt

Nous connaissons maintenant les effets d'élargissement dus aux collisions et aux répartitions des vitesses. Il arrive des cas où ces deux contributions agissent simultanément sur la largeur de la raie étudiée (aucune des deux contributions n'est négligeable devant l'autre). Pour traiter ce cas, nous pouvons écrire que la fonction totale représentant l'élargissement est le produit de convolution des deux contributions :

$$\Phi_V(\sigma) = \Phi_D(\sigma) \otimes \Phi_L(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_L(\sigma - \sigma') \cdot \Phi_D(\sigma) \cdot d\sigma'$$

Cela conduit à l'expression suivante :

$$\Phi_V(\sigma) = \frac{y}{\gamma_D \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x - t)^2} \quad (2.28)$$

avec

$$x = \frac{\sigma - \sigma_{ij} - \delta_L}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\ln(2)}, \quad y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\ln(2)}$$

où x représente la distance entre le centre de la raie et la position considérée, exprimée en unité de largeur Doppler. Le paramètre y est le rapport entre la largeur Doppler et Lorentz. Ce profil n'existe pas sous forme analytique, si bien que depuis qu'il est utilisé, de nombreux chercheurs l'ont adapté sous des formes utilisables. Par exemple, de très nombreuses tables du profil de Voigt, exprimées par pas du paramètre y , ont été développées. D'autre part, une

expression semi-empirique a été proposée par Whiting en 1968 [30].

$$\Phi_V(\sigma) = \Phi_V(\sigma_0) \left[\left(1 - \frac{\gamma_L}{\gamma_V} \right) \cdot \exp \left(-2.772 \left(\frac{\sigma - \sigma_{ij}}{2\gamma_V} \right)^2 \right) + \frac{\gamma_L}{\gamma_V} \cdot \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{\sigma - \sigma_{ij}}{2\gamma_V} \right)} + 0.016 \left[\left(1 - \frac{\gamma_L}{\gamma_V} \right) \cdot \frac{\gamma_L}{\gamma_V} \cdot \exp \left(-0.4 \left(\frac{\sigma - \sigma_{ij}}{2\gamma_V} \right)^{2.25} \right) - \frac{10}{10 + \left(\frac{\sigma - \sigma_{ij}}{2\gamma_V} \right)^{2.25}} \right] \right] \quad (2.29)$$

$\Phi_V(\sigma_0)$ est la valeur du profil au centre de la raie :

$$\Phi_V(\sigma_0) = \frac{1}{2 \cdot \gamma_V \left[1.065 + 0.447 \frac{\gamma_L}{\gamma_V} + 0.058 \left(\frac{\gamma_L}{\gamma_V} \right)^2 \right]} \quad (2.30)$$

et γ_V est définie comme :

$$\gamma_V = \frac{1}{2} \left(\gamma_L + \sqrt{\gamma_L^2 + 4\gamma_D^2} \right)$$

Olivero et Longbothum apportent en 1977 [31] une correction au modèle qui leur permet de ramener la précision à 0,02% par rapport au modèle exact, ce qui rend ce modèle très intéressant puisqu'il reste de ce fait assez précis tout en permettant de s'affranchir d'une intégration numérique. Cette correction donne alors l'expression suivante de la valeur de la largeur du profil de Voigt :

$$\gamma_V = \frac{1}{2} \left(1.0692 \gamma_L + \sqrt{0.86639 \gamma_L^2 + 4\gamma_D^2} \right) \quad (2.31)$$

Les figures 2.3 et 2.4 nous montrent l'évolution de la demi-largeur à mi-hauteur et du profil pour une raie de l'ammoniac autour de 967 cm^{-1} . À faible pression, seul le régime Doppler intervient ; puis, un régime intermédiaire représenté par le profil de Voigt entre en compte pour finalement atteindre la largeur collisionnelle du modèle de Lorentz.

L'autre manière de procéder, historiquement présentée par Humlíček [32], est de considérer que l'intégrale de la fonction de Voigt (équation 2.28), n'est que la partie réelle d'une fonction erreur complexe définie comme :

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{i \cdot y + (x - t)} \cdot dt \quad (2.32)$$

Cette intégrale peut être exprimée sous forme d'une fonction rationnelle dont les coefficients complexes peuvent être déduits à l'aide d'algorithmes. C'est la démarche que Humlíček a suivie, ce qui lui permet de proposer une approximation simple de la fonction erreur complexe et d'en trouver la solution à l'aide d'un programme écrit en Fortran. Les algorithmes ont été bien sûr améliorés depuis ; par exemple par Kuntz [33, 34], mais aussi Schreier [35] ou encore, plus récemment, par Letchworth et Benner [36]. Notre programme d'ajustement utilise ce genre d'algorithmes.

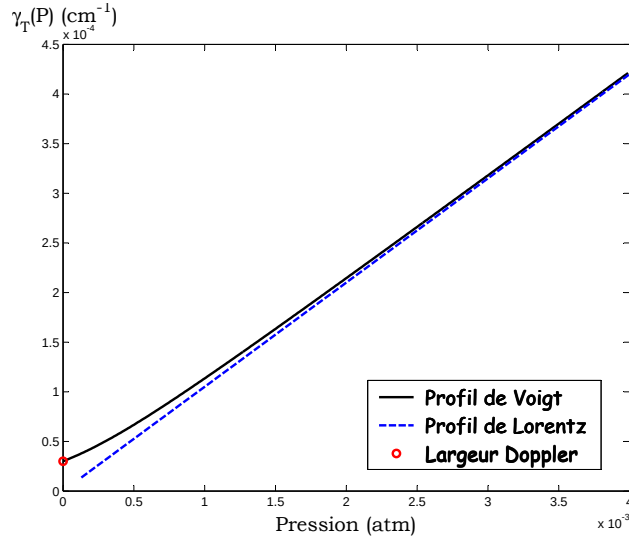


Figure 2.3. : Évolution du hwmh avec la pression pour une raie d'ammoniac à 967 cm^{-1} .

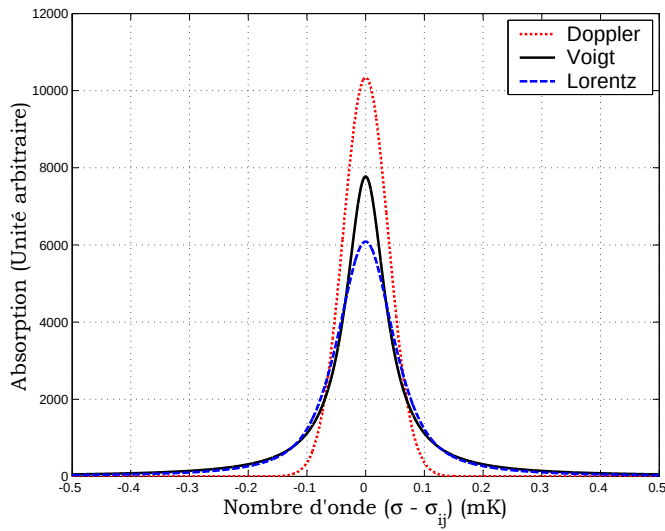


Figure 2.4. : Comparaison entre les profils pour une raie d'ammoniac autour de 967 cm^{-1} . Les profils de Voigt et de Lorentz étant représentés ici pour une même valeur de la pression, on voit bien la différence entre ces deux profils.

Corrections apportées au profil de Voigt (Dicke, Galatry et Rautian)

Les observations ont montré que le résidu obtenu lorsque l'on ajuste un spectre à l'aide d'une fonction de Voigt, laisse souvent apparaître une forme en W autour de la position centrale de celle-ci. Ceci a permis de montrer que le profil de Voigt n'est pas toujours approprié.

La convolution, par laquelle la fonction de Voigt est obtenue, ne prend pas en compte la modification de la distribution des vitesses qui ne suit plus le modèle de Boltzmann. En effet, on peut considérer que lorsque les collisions sont rares, la vitesse des molécules est constante par rapport aux fréquences de transition, mais ceci n'est plus vrai lorsque les fréquences de collision réduisent le libre parcours moyen des molécules jusqu'à être de l'ordre de la longueur d'onde de transition. C'est ce que montra *Dicke* [37] en 1953, mettant en évidence un rétrécissement de la largeur de la raie, qu'il proposa de prendre en compte dans le modèle, en ajustant de manière empirique la largeur Doppler γ_D (c'est ce que l'on appelle le profil de Voigt à largeur Doppler variable (VDV)).

Des modèles plus rigoureux ont été développés par la suite, permettant de prendre en compte le phénomène mis en évidence par Dicke, mais en l'interprétant complètement. Pourquoi ne considérer qu'un type de collision ? Nous savons très bien que certaines collisions peuvent se faire avec de très faibles interactions (les collisions faibles avec des molécules légères par exemple), tandis que d'autres, plus frontales (les collisions fortes avec de plus grosses molécules), peuvent entraîner de plus profonds changements dans l'état de la molécule. C'est ce que proposent de prendre en compte les deux modèles suivants :

- *Profil de Galatry* [38] : dans l'hypothèse des **collisions douces**, on considère qu'il faut un grand nombre de collisions pour changer la vitesse initiale de la molécule. La fonction de probabilité des distributions de vitesses doit alors tenir compte de la vitesse initiale et du temps moyen pendant lequel cette vitesse est conservée (directement lié au libre parcours moyen).
- *Profil de Rautian* [39] : dans le cas des **collisions dures**, le modèle est basé sur le principe que la vitesse après un choc est totalement différente et indépendante de la vitesse avant le choc. La vitesse après le choc suit donc de nouveau une distribution de type Maxwell-Boltzmann.

2.2.3. La base de données internationale HITRAN

Nous avons montré, au cours de ce chapitre, les outils nécessaires pour pouvoir calculer des spectres synthétiques. Ceux-ci sont indispensables pour pouvoir comparer les spectres expérimentaux avec ce que nous donne la théorie. Nous avons déjà vu au cours de ce chapitre qu'il existe un certain nombre de bases de données permettant de réunir ces données théoriques. Dans notre laboratoire, nous utilisons essentiellement la base de données HITRAN. Le tableau suivant nous présente les différentes données accessibles avec HITRAN

(tableau directement copié de hawksmanual.pdf ⁽⁴⁾) :

Example of 100-character HITRAN line-transition format.

FORTRAN Format (I2,I1,F12.6,1P2E10.3,0P2F5.4,F10.4,F4.2,F8.6,2I3,2A9,3I1,3I2) corresponding to:					
Mol	I2	Molecule number	E''	F10.4	Lower state energy in cm^{-1}
Iso	I1	Isotopologue number (1= most abundant, 2= second most abundant, etc.)	n_{air}	F4.2	Coefficient of temperature dependence of air-broadened halfwidth
ν_{ij}	F12.6	Wavenumber in cm^{-1}	δ_{air}	F8.6	Air-broadened pressure shift of line transition in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ @ 296K
S_{ij}	E10.3	Intensity in $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2})$ @ 296K	iv', iv''	2I3	Upper-state global quanta index, lower-state global quanta indices
R_{ij}	E10.3	Weighted transition moment-squared in Debyes	q', q''	2A9	Upper-state local quanta, lower-state local quanta
γ_{air}	F5.4	Air-broadened halfwidth (HWHM) in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ @ 296K	$ierr$	3I1	Uncertainty indices for wavenumber, intensity, and air-broadened halfwidth
γ_{self}	F5.4	Self-broadened halfwidth (HWHM) in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ @ 296K	$iref$	3I2	Indices for table of references corresponding to wavenumber, intensity, and halfwidth

Mol/Iso	ν_{ij}	S_{ij}	R_{ij}	γ_{air}	γ_{self}	E''	n_{air}	δ_{air}	iv'	iv''	q'	q''	$ierr$	$iref$
21	800.451076	3.197E-26	6.579E-05	.0676	.0818	2481.5624	.78	.000000	14	6		F 37	465	2 2 1
291	800.454690	9.724E-22	1.896E-02	.0845	.1750	369.6303	.94	.000000	9	1	341619	331519	000	4 4 1
291	800.454690	3.242E-22	2.107E-03	.0845	.1750	369.6303	.94	.000000	9	1	341519	331419	000	4 4 1
121	800.455380	1.037E-22	1.657E-03	.1100	.0000	530.3300	.75	.000000	32	14	46 640	45 540	000	4 4 1
121	800.455380	1.037E-22	1.657E-03	.1100	.0000	530.3300	.75	.000000	32	14	46 740	45 640	000	4 4 1
101	800.456743	1.680E-23	1.659E-04	.0670	.0000	851.0494	.50	.000000	2	1	45 244 0-	44 143 0-	301	6 6 1
101	800.457045	1.710E-23	1.689E-04	.0670	.0000	851.0469	.50	.000000	2	1	45 244 1-	44 143 1-	301	6 6 1
101	800.457310	1.740E-23	1.718E-04	.0670	.0000	851.0442	.50	.000000	2	1	45 244 2-	44 143 2-	301	6 6 1
121	800.457760	4.726E-23	4.614E-03	.1100	.0000	920.0900	.75	.000000	32	14	502922	492822	000	4 4 1
121	800.457760	4.726E-23	4.614E-03	.1100	.0000	920.0900	.75	.000000	32	14	502922	492722	000	4 4 1
24	800.465942	9.792E-27	6.063E-04	.0754	.1043	1341.2052	.69	.000000	8	3		R 13	425	2 2 1
121	800.466160	1.061E-22	2.720E-03	.1100	.0000	632.1200	.75	.000000	32	14	471236	461136	000	4 4 1
121	800.466160	1.061E-22	2.720E-03	.1100	.0000	632.1200	.75	.000000	32	14	471136	461036	000	4 4 1
35	800.472900	3.878E-26	6.919E-04	.0686	.0871	629.0354	.76	.000000	2	1	1814 4	1713 5	455	5 5 1
101	800.473083	1.270E-23	1.254E-04	.0670	.0000	851.0095	.50	.000000	2	1	45 244 0+	44 143 0+	301	6 6 1
101	800.474860	1.210E-23	1.195E-04	.0670	.0000	851.0064	.50	.000000	2	1	45 244-1+	44 143-1+	301	6 6 1
31	800.475500	1.680E-24	3.617E-05	.0653	.0890	1092.4340	.76	.000000	2	1	51 547	50 248	002	1 1 2
291	800.476220	9.597E-22	6.010E-03	.0845	.1750	361.9747	.94	.000000	9	1	341420	331320	000	4 4 1
291	800.476220	3.199E-22	6.010E-03	.0845	.1750	361.9747	.94	.000000	9	1	341520	331420	000	4 4 1
101	800.476937	1.160E-23	1.145E-04	.0670	.0000	851.0037	.50	.000000	2	1	45 244-2+	44 143-2+	301	6 6 1
101	800.484334	1.740E-23	2.153E-05	.0670	.0000	106.0760	.50	.000000	2	1	8 4 4-1+	9 3 7-1+	301	6 6 1

2.2.4. Limitations dans l'utilisation de la loi de Beer-Lambert

Pour pouvoir utiliser la loi de Beer-Lambert, la mesure doit pouvoir vérifier un certain nombre de conditions au niveau de l'état du gaz étudié, mais également du point de vue de la source utilisée.

Dans le cadre d'une utilisation de la loi de Beer-Lambert par laser accordable et en absorption directe, le gaz doit être non-diffusant, la concentration doit être homogène et ne pas varier le temps de la mesure ; la température devra être stable également. La source doit être monochromatique ; à défaut, l'absorption se fait sur plusieurs longueurs d'onde simultanément et le spectre ne peut plus être interprété.

⁽⁴⁾<http://www.HITRAN.com>

2.3. Spectrométrie laser infrarouge en absorption directe par laser accordable

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, un gaz peut absorber un rayonnement lumineux infrarouge si la fréquence de celui-ci correspond à une transition ro-vibrationnelle. La spectrométrie par laser accordable exploite ce phénomène physique avec le principe détaillé par la figure 2.5 : le faisceau d'un laser monomode (voie A), accordé en fréquence par l'application d'une rampe, est séparé par une lame en deux faisceaux. Cette lame séparatrice est en général en ZnSe (le matériau le plus approprié pour nos longueurs d'onde) et elle permet d'obtenir deux voies de puissances équivalentes (lame 50/50). La voie B, correspondant au faisceau transmis par la lame, passe à travers une cuve d'absorption contenant le gaz étudié et constituera par le fait notre signal « spectre ». La voie C, correspondant à la partie réfléchie par la lame, passe à travers un étalon qui décrit une figure de type interféromètre de Fabry-Pérot, permettant d'établir l'échelle relative en fréquence ; le signal est dit « Fabry-Pérot ». L'enregistrement simultané de ces deux voies va permettre, après inversion, d'obtenir un spectre dont on connaît l'échelle relative en longueur d'onde.

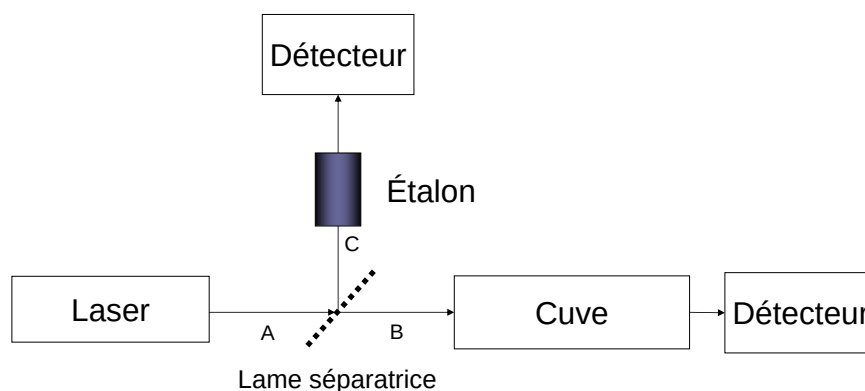


Figure 2.5. : Schéma de principe d'un spectromètre par absorption directe.

2.3.1. Éléments du montage

Cuve d'absorption

C'est la cuve qui va nous donner tous les paramètres macroscopiques du gaz étudié. De part la loi de Beer-Lambert, sa longueur devra être connue avec la plus grande précision possible (dans le cas le plus classique, nous pouvons estimer une erreur systématique de l'ordre de 0,5 %, ce qui peut être parfois difficile à atteindre, surtout sur les cuves de petites longueurs (≤ 1 cm)). De même, l'enceinte devra être la mieux isolée possible, car la moindre fuite peut

entraîner une méconnaissance de la pression ou un changement de concentration du gaz au cours de l'enregistrement. Pour les mesures de pression, nous utilisons des têtes de Baratron MKS 1, 10, ou 100 Torr. Enfin, la température est évaluée à l'aide d'un simple thermomètre ce qui nous donne une précision largement suffisante. De plus, le laboratoire est climatisé à une température de 22°C.

Étalon

L'étalon est un dispositif de type interférentiel qui sert à établir une échelle relative en fréquence. Il s'agit souvent d'un **interféromètre de Fabry-Pérot confocal** (noté par la suite Fabry-Pérot), mais on utilise aussi des étalons au germanium.

Dans le cas du Fabry-Pérot plan, deux lames planes et parallèles d'indice n , placées dans le milieu ambiant (air de la pièce) supposé avoir un indice de 1, sont séparées d'une distance e . Les deux faces en regard des deux lames doivent être parfaitement planes et parallèles pour que le dispositif fonctionne. Lorsque l'appareil est traversé par une onde lumineuse de nombre d'onde σ , la lame d'air ⁽⁵⁾, comprise entre les deux lames, donne, par réflexions successives au passage de changement d'indice, un système de frange d'interférence. La figure d'interférence (des anneaux concentriques) est ensuite focalisée sur le détecteur. Cette figure peut être décrite, à partir de l'expression du facteur de transmission T_{FP} [40], et, en fonction de σ , suivant la fonction d'Airy comme :

$$T_{FP}(\sigma) = \frac{T^2}{1 - R^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2(2\pi\mu e\sigma)} \quad (2.33)$$

où R et T sont les facteurs de réflexion et de transmission des lames et μ est l'indice du milieu entre les deux lames. Lorsqu'une rampe en courant ou en température est imposée au laser, la longueur d'onde de celui-ci varie. Dans ce cas, nous allons pouvoir progressivement, au cours de cette rampe, décrire la transmission du Fabry-Pérot. La figure 2.6 est une représentation typique de la transmission ; elle a été calculée pour un Fabry-Pérot plan de 25 cm de long et des lames ayant un facteur de réflexion de 90 %. Nous retrouvons, en fonction de la longueur d'onde, des pics régulièrement espacés. La distance (en nombre d'onde) entre deux pics est désignée comme l'« intervalle spectral libre ». On note plus généralement FSR en référence à l'anglais pour *free spectral range*. Si la longueur entre les deux faces e ne varie pas, ce FSR est constant et caractérise donc notre Fabry-Pérot (ici le $FSR = 0,02 \text{ cm}^{-1}$).

Une autre caractérisation importante d'un étalon est la valeur de sa finesse qui s'exprime comme suit :

$$\mathcal{F}_R = \frac{\pi\sqrt{R}}{(1 - R)} \quad (2.34)$$

Celle-ci est uniquement liée à la valeur du facteur de réflexion des lames et elle exprime la résolution du Fabry-Pérot. Cette finesse doit être la plus grande possible afin de pouvoir

⁽⁵⁾Pour des problèmes d'absorption par l'air, le milieu entre les deux lames peut être poussé au vide.

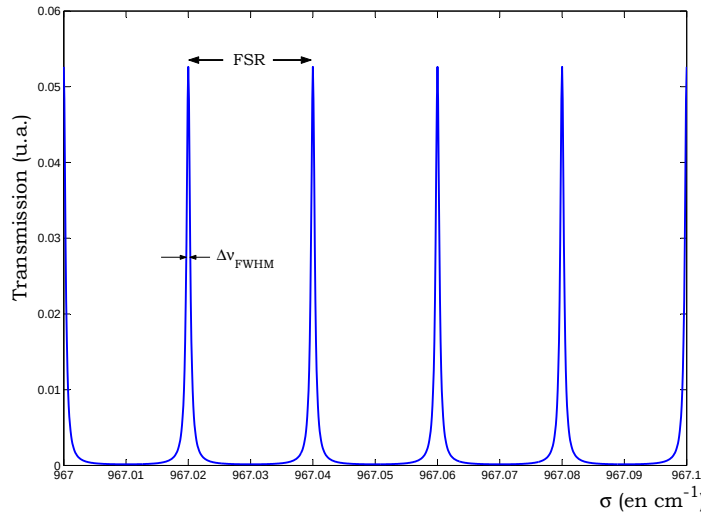


Figure 2.6. : Franges d'un Fabry-Pérot de 25 cm.

pointer au mieux les pics lors de l'enregistrement. Graphiquement, nous retrouvons la valeur de la finesse par le rapport du FSR sur la largeur à mi-hauteur d'un pic, $\Delta\nu_{FWHM}$ ($\mathcal{F}_R = \frac{FSR}{\Delta\nu_{FWHM}}$). Cette valeur détermine également la capacité du Fabry-Pérot à distinguer différents modes du laser. En effet, si la finesse est assez grande et que le laser est multimode par endroits, cela se traduira sur l'enregistrement de la voie Fabry-Pérot par l'apparition de deux pics côte à côte (voir figure 2.7).

Fabry-Pérot sphérique : le Fabry-Pérot que nous avons utilisé était en réalité un Fabry-Pérot sphérique (FPS). Son fonctionnement reprend celui du Fabry-Pérot plan, par contre sa disposition géométrique est un peu différente. Ce système est composé de deux miroirs sphériques confocaux suivant le modèle historiquement proposé par P. Connes [40, 41]. L'épaisseur e du système est alors égale au rayon de courbure des miroirs. Avec ce système, les faisceaux transmis sont tous confondus, il n'y a donc plus d'anneaux et la différence de marche entre deux rayons successifs est cette fois égale à $4e$. Pour une même valeur de l'intervalle spectral libre, la longueur de la cavité d'un FPS sera donc 2 fois plus petite que dans le cas du FP plan. Leur alignement optique est également plus facilement réalisable.

L'étalon au germanium : le principe de l'étalon réalisé à l'aide d'un barreau de Ge reprend celui du FPP. Le milieu entre les deux miroirs qui était de l'air est remplacé par un solide, ici du germanium. L'expression de la transmission reste la même que (2.33) avec un simple changement de la valeur de l'indice μ . La valeur de l'indice ($\mu > 3$) a pour conséquence que l'on peut obtenir un FSR très petit avec un faible encombrement. De plus, puisqu'il n'y a pas d'air, nous éliminons une grande partie de l'absorption par les gaz constituant de l'air sur la voie FP. Pour prendre en compte le changement d'indice du barreau de Ge avec la température, nous utilisons la formule suivante donnée par le fabricant (Laser components

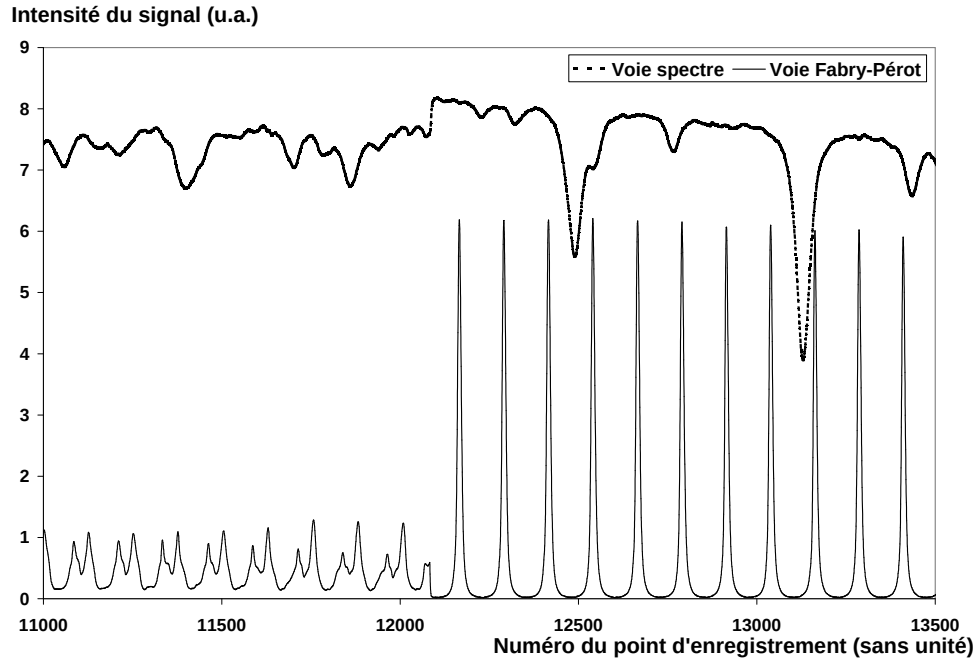


Figure 2.7. : Exemple de passage d'un point de fonctionnement bimode à monomode et conséquence sur le spectre au cours d'une rampe linéaire de température avec le laser QCL Thalès N119L1.

GmbH L5940 tuning rate etalon [42]) :

$$\begin{aligned} \mu(\lambda, T) = & 3,99931 + 0,391707(\lambda - 0,028)^{-1} + 0,163492(\lambda - 0,028)^{-2} \\ & - 6 \cdot 10^{-6}\lambda^2 + 5,3 \cdot 10^{-8}\lambda^4 + 5,3 \cdot 10^{-8}\lambda^4 + 0,00039(T - 27) \end{aligned} \quad (2.35)$$

2.3.2. Procédure d'inversion des spectres

Un système d'acquisition permet d'enregistrer simultanément la voie B et la voie C. Ainsi, à chaque point d'enregistrement du spectre correspond un point du signal « Fabry-Pérot ». Un logiciel, développé par Bertrand Parvitte, permet de passer de l'enregistrement brut des deux voies à un spectre calibré en nombre d'onde par les étapes suivantes :

Échelle relative en fréquence : le programme va dans un premier temps pointer l'indice des positions des franges (voir figure 2.8(a)) (c'est-à-dire le point de l'enregistrement correspondant au pic), puis en faire une interpolation polynomiale (d'ordre compris entre 1 et 7). Après cette étape nous pouvons attribuer à chaque point du spectre un nombre d'onde relatif.

Il est à noter que pour la suite des opérations, le zéro de transmission (cas où le laser n'émet pas) doit bien correspondre à un zéro du signal. Ceci peut être vérifié par la présence d'une raie saturante (absorption complète du signal) ou, si l'on a coupé le faisceau du signal

(au début ou fin de la mesure), on pourra alors réajuster un *offset* éventuel.

Affectation d'un nombre d'onde : une deuxième procédure de pointé, cette fois effectuée sur la voie spectre, permet de relever l'abscisse, en nombre d'onde, de la position centrale des raies d'absorption présentent dans le spectre. Ensuite, à partir des positions données par HITRAN, on affecte à l'une de ces raies un nombre d'onde. À l'issue de cette étape, nous avons un spectre calibré en nombre d'onde (figure 2.8(b)).

Redressement du spectre : sous l'effet de la rampe, la puissance du laser varie ce qui se traduit dans le spectre par la présence d'une **ligne de base**. En comparant le spectre expérimental avec un spectre calculé (figure 2.8(c)), nous pouvons relever des points dans le spectre où la transmission devrait être totale. Nous modélisons alors cette ligne de base à l'aide d'un polynôme ajusté pour passer au mieux par tous ces points (figure 2.8(d)). Une division du spectre expérimental brut par cette ligne de base permet alors d'obtenir un spectre en transmission. Ce spectre est dit « redressé ». On peut également, pour redresser le spectre, procéder à l'enregistrement successif de deux spectres. Un premier spectre, sans présence du gaz (dit « cuve vide »), permettra d'enregistrer la variation de puissance du laser avec la rampe puis un deuxième spectre enregistrera les spectres à proprement parlé (dit « cuve pleine »); en divisant le spectre par la « cuve vide », on obtient le signal de transmission. Si la variation en puissance du laser au cours de la rampe est suffisamment répétitive, on peut envisager un seul enregistrement de « cuve vide » pour plusieurs enregistrements de spectres.

Le spectre ainsi obtenu (figure 2.8(e)) est prêt à être ajusté; l'opération consiste à déterminer l'information manquante sur le spectre à partir des données expérimentales connues. Par exemple, si on connaît la pression et la température ainsi que la longueur de la cuve, il est possible, à partir de la loi de Beer-Lambert de connaître la concentration du gaz au moment de l'enregistrement. Pour cela on procède à un ajustement du paramètre de façon à minimiser le résidu (résidu = spectre théorique - spectre expérimental) (cas de la figure 2.8(f)).



Deuxième partie .

Les lasers à cascade quantique

Lorsqu'il s'agit de développer des spectromètres pour l'infrarouge, la question de la source à utiliser est l'une des plus importantes, voire même la plus cruciale. En effet, un bon spectromètre est avant tout un spectromètre où la bande d'absorption utilisée pour étudier le gaz est la plus judicieusement choisie : on doit s'arranger pour avoir une raie suffisamment isolée, avec une absorption la plus importante possible, tout en respectant les contraintes liées au parcours d'absorption (quel que soit le type de parcours : cuve multipassages, ouvert sur l'atmosphère...).

Bien sûr, n'importe quel spectroscopiste voudrait pouvoir choisir sa source en fonction de la raie d'absorption qu'il a adoptée. Si cette idée n'est plus complètement extravagante à notre époque (je développerai ce point par la suite), il faut encore trouver un compromis entre bande d'absorption et disponibilité de la source laser.

Cette partie a pour but, dans un premier chapitre, de décrire le principe de fonctionnement des sources laser, puis, de décrire les principales sources disponibles dans l'infrarouge. Dans le chapitre suivant, nous présenterons les caractéristiques de l'une d'entre elles : les lasers à cascade quantique que j'ai tout particulièrement utilisés au cours de mes travaux de thèse.

3.1. Principe de l'effet laser

Un laser est en général constitué (voir figure 3.1) :

- d'un milieu actif qui joue le rôle d'un amplificateur de photons ;
- d'un processus de pompage capable de placer le milieu actif dans un état excité (nous verrons par la suite pourquoi) ;
- d'une cavité résonnante dans laquelle est placé le milieu actif, qui participe à l'amplification par réflexions multiples du rayonnement électromagnétique.

3.1.1. De l'émission stimulée à l'effet laser

C'est en 1917 qu'Albert Einstein ajoute à l'**émission spontanée** les notions **d'absorption et d'émission stimulée** pour conceptualiser l'interaction rayonnement-matière et arriver à démontrer la loi de Planck. La figure 3.2 reprend les trois cas de processus d'échange rayonnement-matière.

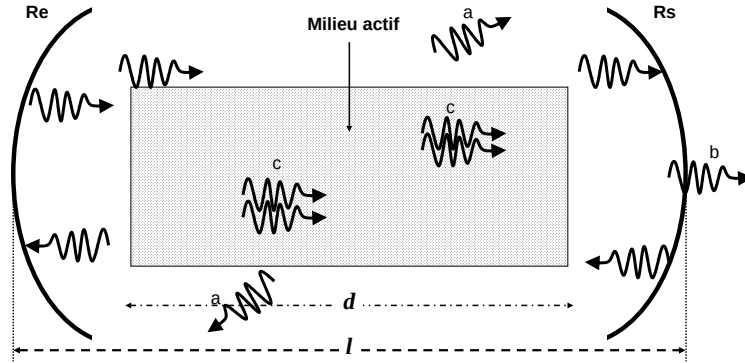


Figure 3.1. : Représentation des principaux éléments nécessaires à la réalisation d'un laser [43]. Certains photons (a) sont diffusés et sont perdus. Une partie des photons (b) quittent la cavité et participent au rayonnement laser. Enfin, une partie des photons participe à l'effet laser dans le milieu amplificateur.

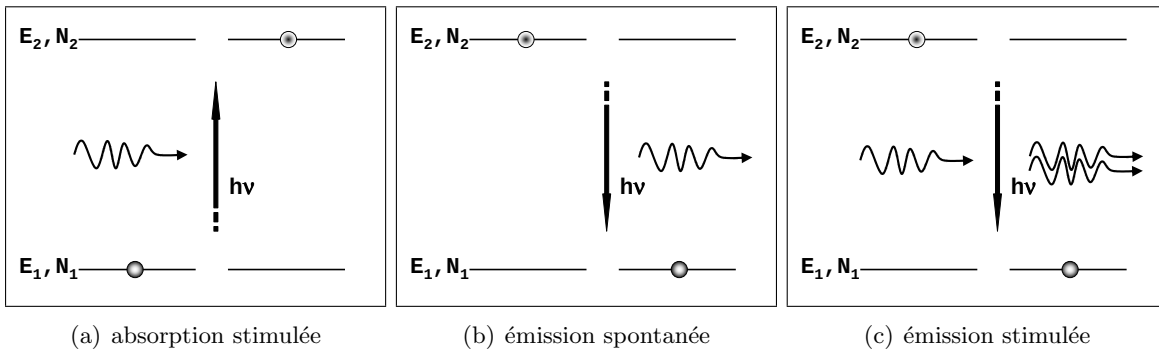


Figure 3.2. : Interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière représentée par un système à deux niveaux.

Reprenons rapidement la signification de ces trois processus :

- **cas 3.2(a) l'absorption stimulée** : un photon incident est absorbé par le milieu si son énergie $E = h\nu$ correspond à l'énergie nécessaire pour que l'électron passe de l'état E_1 à l'état E_2 , c'est-à-dire si $E = E_2 - E_1$;
- **cas 3.2(b) l'émission spontanée** : par un processus de relaxation dit « radiatif », l'électron passe du niveau excité E_2 au niveau inférieur E_1 en émettant un photon d'énergie $E = E_2 - E_1$;
- **cas 3.2(c) l'émission stimulée** : un électron dans un état E_2 , qui entre en interaction avec un photon d'énergie E , peut transiter vers le niveau E_1 en émettant un photon « clone » d'énergie E .

L'émission stimulée est à l'origine de l'effet LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Ce processus signifie qu'un milieu se trouvant dans un état excité

peut produire une lumière spatialement et temporellement cohérente. Le tout étant d'arriver à obtenir la matière dans cet état excité : c'est ce que l'on appelle l'inversion de population réalisée grâce au **pompage**.

J. P. Gordon, H. J. Zeiger et C. H. Townes mirent ainsi au point une émission stimulée à partir de la molécule d'ammoniac, le tout premier MASER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Puis, c'est en conjuguant les travaux d'A. Kastler sur le pompage optique avec ceux plus anciens de C. Fabry et A. Pérot sur l'interférométrie que A. L. Schawlow et C. H. Townes obtiennent les conditions d'une émission cohérente de lumière qu'ils publient en 1957. Cela les amènera à définir le schéma type d'un laser en 1958.

En 1960, le premier laser voit le jour, à partir d'un pompage optique d'un cristal de rubis. C'est cette image du laser qui reste encore essentiellement gravée pour le grand public. Pourtant, cette découverte a donné naissance à de multiples et incessantes évolutions de la forme de ceux-ci. Avec tout d'abord les lasers à gaz He-Ne de A. Javan [44], puis CO₂ de C. K. N. Patel [45] ; les lasers produits à partir d'un cristal de Nd :YAG, les lasers à semi-conducteur, etc. Il n'est bien sûr pas ici question d'en faire une liste exhaustive et je renvoie le lecteur par exemple vers la référence [46] au chapitre de J-P Pocholle pour l'historique de la création des lasers.

3.1.2. L'amplificateur optique

Comme nous l'avons vu précédemment, l'effet laser est basé sur l'utilisation de l'émission stimulée dans un milieu optique dans un état d'**inversion de population**. Pour reprendre le modèle des deux niveaux de la figure 3.2, il faut donc que pour une population globale de N atomes, le nombre d'atomes dans le niveau d'énergie E_2 , c'est-à-dire N_2 , soit plus important que le nombre d'atomes N_1 dans l'état E_1 . Cependant, nous voyons bien que le processus d'absorption stimulée va aller à l'encontre de cet état d'inversion de population. Il faut donc arriver à maîtriser la dynamique des populations.

À l'équilibre thermodynamique, la population des niveaux suit la loi de Boltzmann. Les populations des niveaux sont reliées par :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2-E_1)/K_B T} \quad (3.1)$$

Bilan des processus en concurrence

- **l'émission spontanée** : dans le processus d'émission spontanée, si l'on stoppait l'excitation, on constaterait que le nombre d'atomes excités décroîtrait suivant une loi exponentielle et suivant un taux d'émission spontanée τ qui est l'inverse du coefficient d'Einstein A_{21} . Ce coefficient d'Einstein, qui exprime donc la probabilité de transition spontanée du niveau 2 vers le niveau 1, s'exprime en s⁻¹. La population du niveau varie

de la quantité $dN_{2_{sp}}$ pendant l'intervalle de temps dt comme :

$$dN_{2_{sp}} = -A_{21} N_2 dt \quad (3.2)$$

Dans le même temps, le niveau 1 se peuple de la même variation, tel que :

$$dN_{1_{sp}} = +A_{21} N_2 dt \quad (3.3)$$

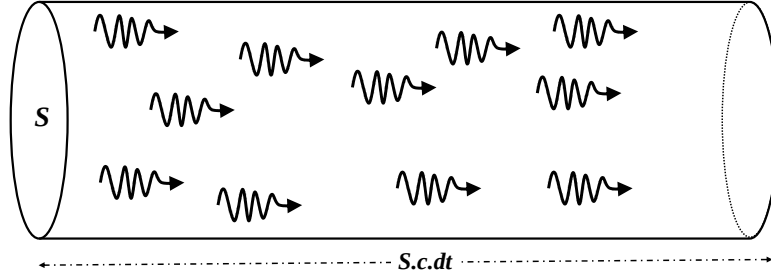


Figure 3.3. : Les photons traversant S dans une direction perpendiculaire à sa surface parcourent la distance $c dt$ pendant le temps dt . Ils occupent le volume $S.c.dt$.

Les photons créés occupent le volume $S c dt$ ce qui, par unité de surface et de temps, donne le flux de photons, noté $\mathcal{J}$. La contribution de la variation du flux par l'émission spontanée est donc :

$$d\mathcal{J}_{sp} = A_{21} N_2 c dt \quad (3.4)$$

- **l'absorption stimulée** : l'émission stimulée dépend du flux de photon $\mathcal{J}$, avec un coefficient de probabilité, appelé section efficace, noté $\sigma_{12}(\nu)$, qui est propre au milieu. $\sigma_{12}(\nu) \mathcal{J}$ représente la probabilité d'absorption stimulée (en s^{-1}). Ainsi, on a :

$$dN_{2_{abs}} = +\sigma_{12}(\nu) \mathcal{J} N_1 dt \quad (3.5)$$

$$dN_{1_{abs}} = -\sigma_{12}(\nu) \mathcal{J} N_1 dt \quad (3.6)$$

$$d\mathcal{J}_{abs} = -\sigma_{12}(\nu) \mathcal{J} N_1 c dt \quad (3.7)$$

- **l'émission stimulée** : de la même manière que pour l'absorption stimulée, nous pouvons écrire que la probabilité d'émission stimulée est égale à $\sigma_{21}(\nu) \mathcal{J}$ (où $\sigma_{21}(\nu)$ est la section efficace stimulée). Dans ce cas :

$$dN_{2_{st}} = -\sigma_{21}(\nu) \mathcal{J} N_2 dt \quad (3.8)$$

$$dN_{1st} = +\sigma_{21}(\nu) \mathcal{J} N_2 dt \quad (3.9)$$

$$d\mathcal{J}_{st} = \sigma_{21}(\nu) \mathcal{J} N_2 c dt \quad (3.10)$$

Le bilan des photons induits d'un milieu optique est donc le suivant (avec $\sigma_{21} = \sigma_{12} = \sigma$) :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\sigma(\nu) \mathcal{J} (N_2 - N_1) \quad (3.11)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma(\nu) \mathcal{J} (N_2 - N_1) \quad (3.12)$$

$$\frac{d\mathcal{J}}{dt} = c\sigma(\nu) \mathcal{J} (N_2 - N_1) \quad (3.13)$$

Si le milieu est dans un état d'équilibre, dans ce cas $N_1 > N_2$ (à cause de la population naturelle des niveaux) et $\frac{d\mathcal{J}}{dt} < 0$. Le milieu est donc globalement absorbant. Au contraire, lorsque la **différence de population** ($N_2 - N_1$) est > 0 - et donc qu'il y a inversion de population - le milieu devient amplificateur.

Nous avons expliqué que cette inversion de population s'obtenait grâce au pompage. Dans notre système d'équations, celui-ci est introduit par un terme d'accroissement de la population du niveau N_2 , par un taux de pompage W (nombre de transitions par seconde), de la manière suivante ⁽¹⁾ :

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{pomp} = W \quad (3.14)$$

À cela s'ajoute les processus de relaxation autres que radiatifs (par collision, phonon...) qui vont à l'encontre directe du processus de population. Nous le prendrons en compte à travers un temps de relaxation qui tend à diminuer la durée de vie moyenne dans le niveau.

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{relax} = -\frac{1}{\tau_{relax}} \quad (3.15)$$

Le bilan de tous ces processus peut s'écrire comme suit :

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} N_2 \\ N_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sigma J - \frac{1}{\tau_{relax}} + W & \sigma J \\ \sigma J & -\sigma J \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_2 \\ N_1 \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

Le système à deux niveaux nous a permis d'établir de façon simple le bilan des différents processus en concurrence lors de l'établissement de l'amplification optique. En réalité, le cas des deux niveaux ne permet pas de représenter les lasers. Nous avons dit en effet que la probabilité d'émission stimulée est égale à la probabilité d'absorption stimulée. Donc, il est

⁽¹⁾ En réalité, beaucoup de processus de pompage ne sont pas sélectifs et la population des niveaux inférieurs est aussi augmentée, mais dans une moindre mesure. Nous ne considérerons ici que le pompage du niveau qui sert à obtenir l'inversion de population et donc $W_{N_1} \approx 0$.

impossible en pompant une seule transition atomique d'obtenir une inversion de population $N_2 > N_1$ (au maximum $N_1 = N_2$); c'est pourquoi nous sommes amenés à considérer des systèmes à 3 ou 4 niveaux qui permettent de mieux décrire les lasers.

Cas du système à 4 niveaux

La représentation d'un laser à 4 niveaux est présentée sur la figure 3.4.

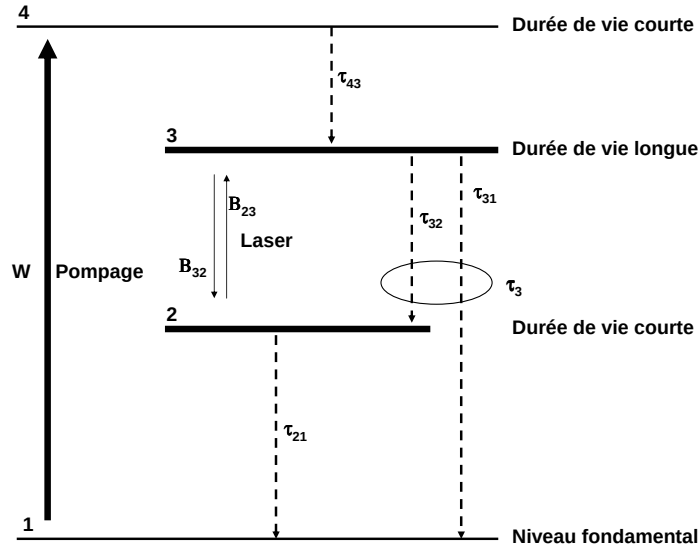


Figure 3.4. : Représentation d'un laser à 4 niveaux (par exemple les lasers à gaz CO_2 et He-Ne).

- Le pompage est effectué à un taux de transfert par unité de temps noté W .
- Le niveau 3 possède une durée de vie très courte exprimée par un taux de relaxation, toutes causes confondues, noté τ_{43} . Notons que nous ne tenons pas compte ici de la transition $4 \rightarrow 1$ que nous considérons peu probable donc de durée de vie très longue devant $4 \rightarrow 3$.
- l'inversion de population a lieu entre le niveau 3 et le niveau 2. L'interaction rayonnement-matière est exprimée à l'aide des coefficients d'Einstein B_{23} et B_{32} (avec $B_{23} = B_{32}$ si l'on considère que les niveaux 2 et 3 possèdent la même dégénérescence) [47]. Par rapport à la notation utilisée lors du modèle à deux niveaux, on peut dire que :

$$\sigma_{23} = \sigma_{32} = \sigma \quad \text{et que} \quad \sigma \mathcal{J} = B_{32} \rho(\nu) \quad (3.17)$$

$\rho(\nu)$ est l'expression de la densité spectrale du champ électromagnétique. Le niveau 3 possède également deux taux de relaxation, τ_{32} et τ_{31} (vers le niveau 1), liés par la relation $\tau_3^{-1} = \tau_{32}^{-1} + \tau_{31}^{-1}$.

- Enfin, le niveau 2 possède un taux de relaxation très rapide τ_{21} .

Le système d'équations couplées peut ainsi se mettre sous la forme :

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} N_4 \\ N_3 \\ N_2 \\ N_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\tau_{43}} & 0 & 0 & W \\ \frac{1}{\tau_{43}} & -B_{32}\rho(\nu) - \frac{1}{\tau_{32}} - \frac{1}{\tau_{31}} & B_{32}\rho(\nu) & 0 \\ 0 & B_{32}\rho(\nu) + \frac{1}{\tau_{32}} & -B_{32}\rho(\nu) - \frac{1}{\tau_{21}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\tau_{31}} & \frac{1}{\tau_{21}} & -W \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_4 \\ N_3 \\ N_2 \\ N_1 \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

Avec la condition de la conservation de la population totale :

$$N_T = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 \quad (3.19)$$

L'équation 3.18 couplée avec la condition de conservation (équation 3.19) nous conduit à l'expression de l'inversion de population (en état stationnaire et en absence de rayonnement ($\frac{d(N_2-N_1)}{dt} = 0$, $\rho(\nu) = 0$)) suivante [46, 47] :

$$(N_3 - N_2) \approx \frac{N_T \cdot W \cdot \tau_{32}}{1 + W \tau_{32}} \quad (3.20)$$

L'avantage d'un tel système est que l'inversion de population ne possède pas de seuil. Ainsi, dès qu'il y a pompage, il y a inversion de population. L'inversion y est également plus rapide que dans les lasers à trois niveaux ⁽²⁾ (voir figure 3.5 : sur cette figure et dans la suite du manuscrit, l'inversion de population entre les niveaux laser est désignée par la variable D). Cela est dû au fait que le niveau bas de la transition laser n'est pas le niveau fondamental et est donc quasiment vide, puisque chaque atome dans l'état E_2 transite presque instantanément dans le niveau 1.

En réalité, le laser possède bien un seuil, mais dans le cas du laser à 4 niveaux, celui-ci est conditionné par les réflexions, absorptions, transmissions des miroirs, de la cavité résonnante.

3.2. La cavité résonnante

3.2.1. Influence sur le flux de photons

L'inversion de population à elle seule ne suffit pas à obtenir un laser. Pour que le système puisse osciller (création régulière de photons), il faut avoir une contre-réaction. Celle-ci est obtenue à l'aide de la cavité résonnante qui réinjecte les photons créés par l'inversion de population dans le milieu amplificateur. Cet état d'oscillation se traduit par une augmentation

⁽²⁾ Dans les lasers à trois niveaux, l'inversion de population suit l'évolution suivante :

$$(N_2 - N_1) \approx \frac{N_T \cdot (W \tau_{32} - 1)}{1 + W \tau_{32}} \quad (3.21)$$

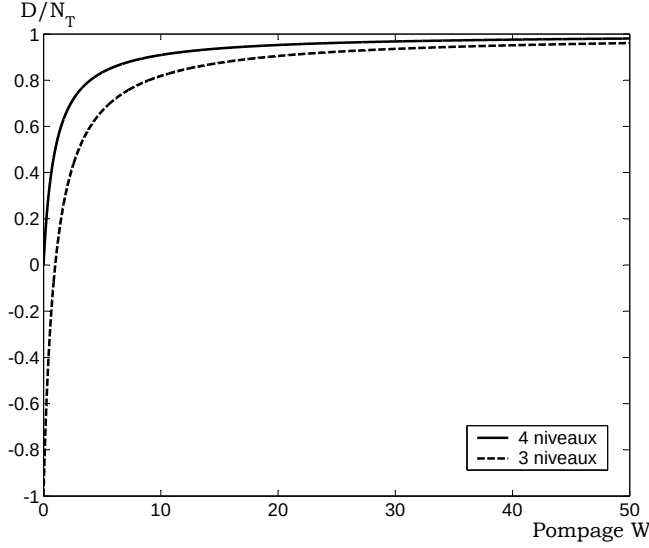


Figure 3.5. : Comparaison de l'évolution de l'inversion de population réduite en fonction du pompage et du type de laser (3 ou 4 niveaux). Le laser à 4 niveaux est plus efficace puisque son inversion de population est nulle au départ et qu'il converge plus rapidement vers la valeur finale de l'inversion de population.

du flux de photons par unité de longueur (voir équation 3.22 calculée par un coefficient de gain , $\gamma(\nu)$ (en m^{-1}) qui dépend de l'inversion de population par l'équation 3.23).

$$\mathcal{J}(z) = \mathcal{J}(0) \exp(\gamma(\nu) \cdot z) \quad (3.22)$$

$$\gamma(\nu) = \frac{1}{\mathcal{J}(z)} \cdot \frac{d\mathcal{J}(z)}{dz} = D\sigma(\nu) \quad (3.23)$$

On voit bien ici que dans le cas des lasers à 4 niveaux, puisque l'inversion de population ne possède pas de seuil, le gain idéal n'en possède pas non plus. C'est la cavité qui détermine la condition au seuil puisqu'une partie des photons est perdue soit par absorption, soit par transmission, soit par dispersion. Toutes ces pertes sont prises en compte à l'aide d'un coefficient de perte α_p que l'on considère constant. Ce coefficient est la somme des pertes non volontaires (absorption, dispersion) α_s et des pertes dues à la partie transmise par le miroir de sortie α_m .

Le seuil de fonctionnement du laser est alors atteint dès lors que le gain est égal aux pertes. Il est d'usage de tenir compte des pertes optiques à l'aide du facteur de confinement Γ [47] qui représente la proportion du champ électromagnétique effectivement présente dans le milieu amplificateur de longueur d .

$$\Gamma = \frac{\int_{-d/2}^{+d/2} E^2 dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} E^2 dz} \quad (3.24)$$

Dans ce cas :

$$\alpha_p = \frac{1}{\Gamma} \cdot (\alpha_s + \alpha_m) \quad (3.25)$$

On peut montrer que le coefficient de perte par les miroirs est égal à

$$\alpha_m = \frac{1}{l} \cdot \ln \left(\frac{1}{R_e R_s} \right) \quad (3.26)$$

l est la longueur de la cavité résonnante et R_e et R_s désignent respectivement la valeur de la réflectance du miroir d'entrée et de sortie.

Au final, le gain au seuil est égal à :

$$\gamma_{seuil} = \frac{1}{\Gamma} \cdot \left(\alpha_s + \frac{1}{l} \cdot \ln \left(\frac{1}{R_e R_s} \right) \right) \quad (3.27)$$

3.2.2. Influence sur l'émission spectrale

La cavité, nous venons de le voir, permet d'atteindre l'état d'oscillation nécessaire pour atteindre l'émission laser. Elle a également une conséquence directe sur l'émission spectrale du laser puisqu'elle fait intervenir, tout comme nous l'avons vu avec le Fabry-Pérot, une condition sur la phase du champ électromagnétique. Ainsi, par interférence constructive et destructive, l'émission du laser dans l'espace des fréquences représente un peigne dont les modes sont régulièrement espacés d'une valeur $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2 \cdot n \cdot l} \quad (3.28)$$

Cette émission multimode est pondérée par la courbe de gain. Ainsi, l'émission spectrale d'un laser Fabry-Pérot est de la forme générale présentée sur la figure 3.6.

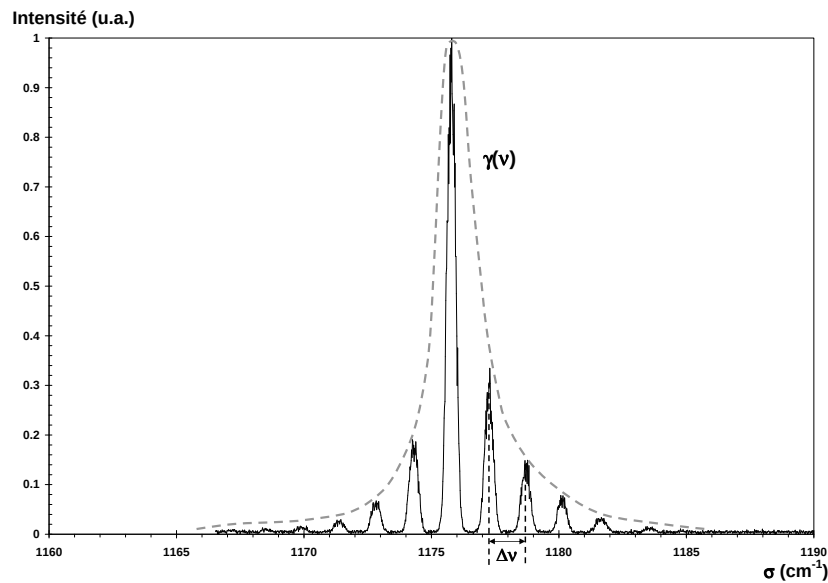


Figure 3.6. : Laser à cascade quantique N119aL1 possédant un fonctionnement multimode longitudinal.

3.2.3. Améliorations possibles de la cavité

Comme nous venons de le voir, les lasers possèdent de manière naturelle un caractère multimode longitudinal. Ils peuvent être monomodes par endroits (c'est par exemple le cas du laser QCL N119aL1 que nous présenterons par la suite), mais, en général, cela reste sur un domaine très court. Or, pour faire de la spectroscopie par laser accordable, il est indispensable que le laser soit monomode. Il existe plusieurs méthodes envisageables pour rendre un laser monomode :

- tout d'abord, on peut réduire la longueur de la cavité l de façon à ce que les modes soient suffisamment écartés pour qu'un seul puisse être contenu dans la courbe de gain ;
- une autre méthode, utilisée sur des lasers solides, consiste à coupler deux cavités (méthode C³ pour *cleaved-coupled-cavity*) de façon à ajouter une nouvelle condition de résonance. Dans ce cas, il n'y a qu'une seule fréquence qui réponde à la fois à tous les critères de résonance et le laser est monomode. En pratique cette méthode est limitée par la dérive en température [47] ;
- une autre méthode, encore, consiste à appliquer une sélection de mode par un dispositif à « contre-réaction répartie ». Il existe deux types de contre-réaction :
 - la première dite *Distributed Bragg Reflector* (DBR) consiste à remplacer le miroir de sortie par un réseau de Bragg disposé parallèlement au plan de jonction, donc perpendiculairement à l'axe de croissance. Le réseau agit alors comme un miroir sélectif puisque seuls les photons dont la longueur d'onde correspond à un multiple du pas du réseau de Bragg seront réfléchis ($\lambda = \frac{2\Lambda}{m}$ où Λ est le pas du réseau et m un entier),
 - la seconde, la rétroaction distribuée, consiste à créer une variation d'indice périodique le long de la zone active. La longueur d'onde est sélectionnée en choisissant une période du réseau de sorte que le pas corresponde à une demi-longueur d'onde avec la formule suivante :

$$\lambda = 2 \cdot n \cdot \Lambda \tag{3.29}$$

dans laquelle n désigne l'indice du guide d'onde. Un tel dispositif est appelé en anglais *Distributed Feedback* (DFB) [48]. Les lasers commerciaux de chez Alpes Lasers que nous avons utilisés en sont tous équipés.

3.3. Les sources lasers dans l'infrarouge

3.3.1. Laser à gaz

Dans les lasers à gaz, le milieu amplificateur est un gaz, ou mélange de gaz, contenu dans un tube que l'on vient exciter par une décharge électrique. L'excitation est généralement

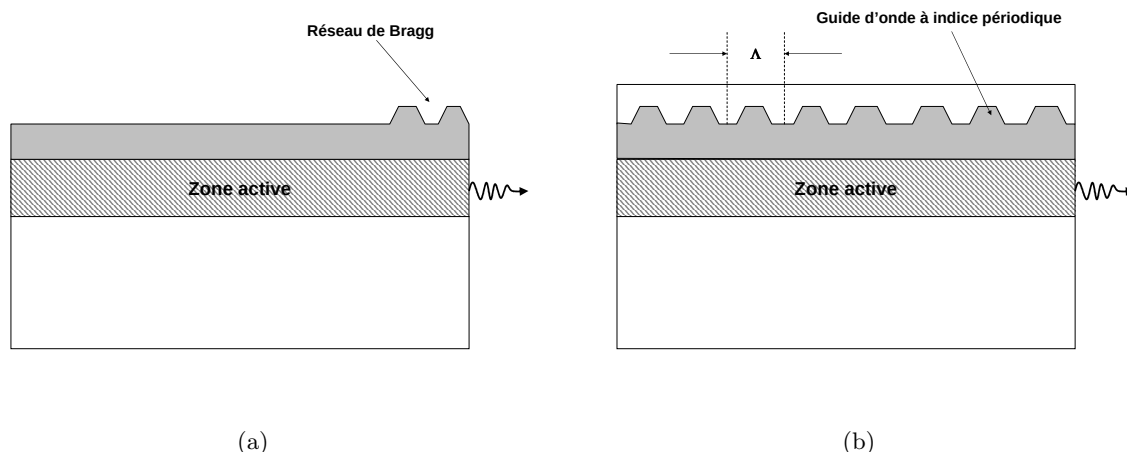


Figure 3.7. : Laser à contre-réaction répartie. (a) Un réseau de Bragg est déposé afin de procéder à une réflexion sélective des rayonnements lumineux. (b) Laser à rétroaction distribuée (une variation périodique d'indice est créée le long de la zone active).

alors suffisante pour créer une inversion de population des niveaux ro-vibrationnels de la molécule et donc, avoir des lasers émettant dans l'infrarouge. K. Patel propose en 1964 [45] un laser CO_2 basé sur ce principe. C'est le premier laser à émettre dans l'infrarouge pour un rayonnement à $10,64 \mu\text{m}$.

L'un des principaux avantages de ces lasers est leur puissance qui peut atteindre des valeurs de $100\,000 \text{ W}$. Ce laser est disponible pour des longueurs d'onde allant de 9 à $11,4 \mu\text{m}$, mais uniquement par valeurs discrètes puisque l'on ne fait varier leur émission qu'en passant d'une transition ro-vibrationnelle à une autre.

3.3.2. Diode laser à semi-conducteurs

Dans les lasers à semi-conducteurs, les atomes sont liés entre eux sous forme d'un réseau cristallin. Cela se traduit dans le diagramme des énergies par des transitions possibles des électrons entre des bandes permises. L'occupation de ces bandes est décrite selon la probabilité d'occupation de Fermi Dirac et, pour des températures supérieures à 0 K , les électrons se répartissent entre deux bandes : la bande inférieure dite « **B**ande de **V**alence » (BV) et la bande immédiatement supérieure dite « **B**ande de **C**onduction » (BC). La différence d'énergie E_g entre ces deux niveaux définit la largeur du *gap* du semi-conducteur, c'est-à-dire la largeur de la transition où peut avoir lieu l'effet laser par recombinaison électron-trou. La valeur de ce *gap* dépend de la composition de l'alliage du semi-conducteur. Il est ainsi possible d'obtenir différentes gammes de fréquences suivant la technologie (la gamme $1,3 - 1,5 \mu\text{m}$ des diodes de télécommunication, la gamme $2\text{-}3 \mu\text{m}$ de laser en GaSb) en jouant sur la nature de la composition atomique du matériau ainsi que sur la proportion de ces alliages.

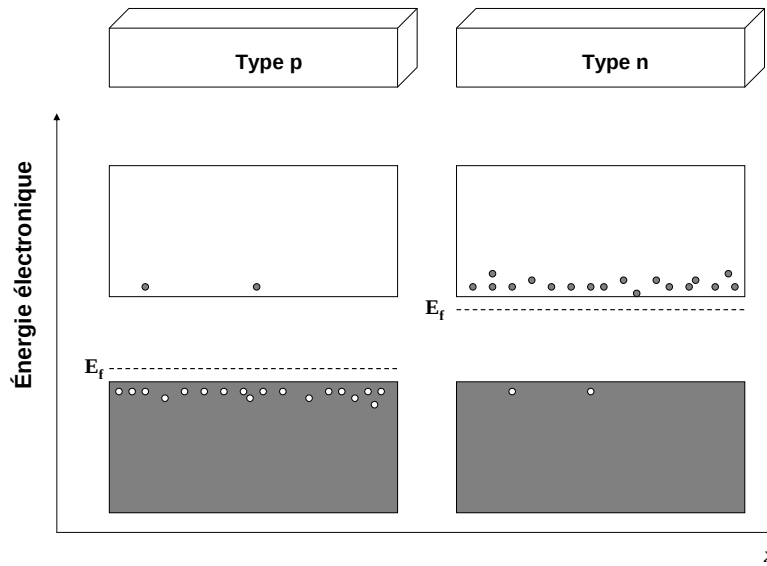


Figure 3.8. : Influence du dopage d'un semi-conducteur sur la position du niveau de Fermi.

À l'état naturel, le niveau de Fermi qui traduit l'occupation des niveaux se situe juste entre la bande de valence et la bande de conduction. C'est en modifiant les caractéristiques de ce niveau ainsi que l'allure générale des bandes d'énergie que l'on obtient l'inversion de population nécessaire pour obtenir un milieu amplificateur. Cette modification est obtenue en créant une homojonction de type PN, c'est-à-dire que le semi-conducteur est composé de l'assemblage de deux semi-conducteurs de dopage inverse n et p. Le dopage signifie que le semi-conducteur possède, au sein de son réseau cristallin, une petite quantité d'atomes « parasites » (comme du silicium dans un réseau de GaAs) qui vont se substituer aux atomes intrinsèques par hybridation en libérant ou en capturant des électrons [49]. Si l'impureté donne des électrons, le dopage est de type n ; au contraire, si l'impureté capture des électrons, elle est de type p et les lacunes restantes se comportent alors comme des porteurs que nous appellerons « trous ». Un matériau dopé ne possède plus un niveau de Fermi centré, mais légèrement au-dessus ou au-dessous suivant le dopage. C'est en rassemblant ces deux types de dopage que l'on obtient l'homojonction. Dans le diagramme des énergies, cet assemblage se traduit par une modification du profil des bandes d'énergie autorisées afin de conserver un niveau de Fermi continu comme le montre la figure 3.8. Entre les deux jonctions se situe une zone désertée de tout porteur à cause de l'existence d'une forte différence de potentiel ce qui empêche la recombinaison électron-trou. Les porteurs possèdent alors chacun leur propre niveau de Fermi et non plus un niveau unique. C'est en appliquant une polarisation sur cette homojonction que l'on obtient véritablement l'inversion de population avec une configuration d'un laser à 4 niveaux comme le montre la figure 3.9. En effet, cela provoque à la fois une

injection d'électrons dans la bande de conduction et une baisse de la barrière de potentiel, donc des conditions idéales pour une inversion de population.

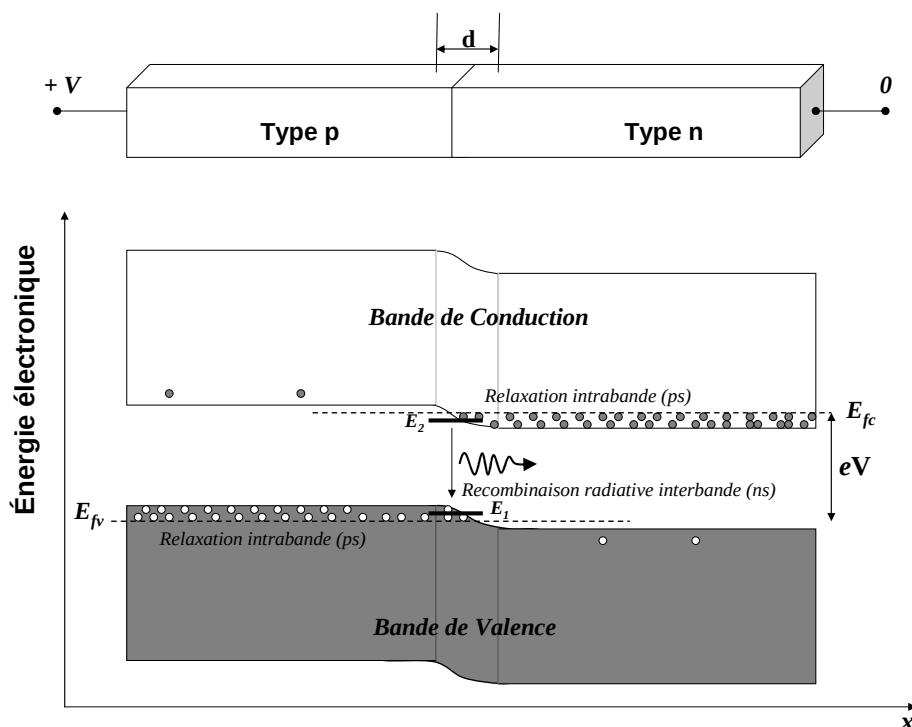


Figure 3.9. : Diagramme des énergies de l'amplificateur laser d'une diode laser à homojonction [47]. Ce diagramme correspond au modèle d'un laser à 4 niveaux E_{fc} , E_2 , E_1 , E_{fv} .

Le reste du laser reste habituel, le milieu amplificateur est placé dans une cavité résonnante (ou constitue lui-même la cavité résonnante par clivage du matériau) qui permet d'obtenir réellement l'amplification de photons.

Ce type de laser bénéficie d'un recul technologique de nombreuses années ce qui les rend très performants. On peut citer par exemple comme évolution, les diodes laser à puits quantiques [50, 51] qui permettent d'obtenir à la fois un confinement optique et un confinement de porteur de grande qualité en différenciant des zones servant de guide d'onde et des zones actives à l'aide de couches successives de semi-conducteurs.

Malgré tout, de par leur dépendance du *gap*, les fréquences d'émission possibles restent limitées et les zones de fenêtres atmosphériques avec les raies de grandes intensités ne sont pas accessibles. Cependant, dans le domaine du moyen et lointain infrarouge, un nouveau type de laser est maintenant disponible : les lasers à cascade quantique.

Les lasers à cascade quantique

4.1. Principe

Tout comme les diodes laser à semi-conducteurs classiques, la composition chimique des lasers à cascade quantique (QCL, *Quantum Cascade Laser*) est un alliage ternaire d'alcalino-terreux et d'éléments de transition de la colonne V du tableau périodique des éléments. La différence fondamentale réside dans la disposition et l'agencement de ces semi-conducteurs. Contrairement au laser à jonction pn , pour lesquels l'amplification optique réside dans le phénomène de recombinaison électron-trou entre la bande de valence et de conduction au travers d'un *gap* d'énergie dont la valeur est fixée par l'alliage du matériau, les lasers à cascade quantique, eux, exploitent les transitions électroniques entre sous-bandes de la bande de conduction (transition intrabande). Ainsi, le laser est qualifié d'unipolaire puisqu'il n'utilise qu'un seul type de porteur, l'électron.

La technique consiste à déposer par épitaxie par jet moléculaire ou par dépôt chimique de composé organique en phase gazeuse, des couches minces de semi-conducteurs [52]. La déposition se fait en contrôlant la composition et l'épaisseur du semi-conducteur, avec des couches déposées à une précision voisine de la monocouche atomique, de façon à créer artificiellement une succession de puits quantiques. Comme ces monocouches ultraminces (ou puits quantiques) sont de l'ordre de la longueur d'onde de De Broglie de l'électron (de l'ordre du nanomètre), elles restreignent le mouvement de l'électron dans le plan perpendiculaire au plan des couches.

À cause de cet effet, appelé confinement quantique, l'électron ne peut perdre de l'énergie que par sauts discrets, ce qu'il fait en émettant un photon (émission spontanée inter sous-bande). Ensuite, l'électron a la possibilité de passer d'un puits quantique à un autre par effet tunnel, où il lui sera à nouveau possible de transiter verticalement en créant une fois de plus un photon. Il est donc faisable, de cette façon, par « chutes » de potentiels successives d'un puits à l'autre, de lui faire créer plusieurs photons ; d'où le terme de laser à cascade quantique.

4.2. Structure physique du composant et conséquences dans les niveaux d'énergie

4.2.1. Structure originelle

Les méthodes de dépôt de couches minces de semi-conducteurs par épitaxie (bien maîtrisées depuis les années 70), par jet moléculaire MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) ou en phase vapeur à partir d'organométalliques MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*), permettent de réaliser des couches monocristallines de très grande qualité avec une très bonne maîtrise de l'épaisseur et de la pureté cristallographique [53, 54]. La figure 4.1 représente la structure par MBE du QCL réalisé par J. Faist et al. telle qu'ils l'ont présentée dans leur publication de 1994 [55]. La structure comporte 25 étages pour un total de 500 couches. Chaque étage de la « zone active » est constituée de deux **régions** bien distinctes : une région dite « d'injection » composée d'un superréseau d'alliage du type GaInAs/AlInAs dopé n (par impureté de silicium) et une région dite « active » constituée de trois puits de GaInAs de 0,8, 3,5 et 2,8 nm séparés par des barrières de AlInAs.

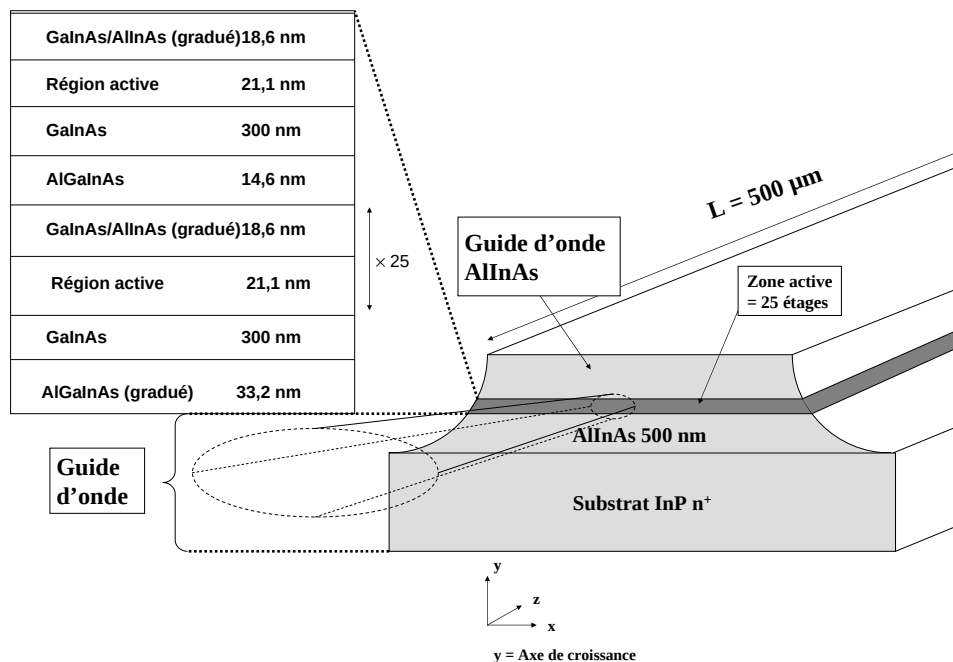


Figure 4.1. : Structure du premier QCL développé par Faist *et al.* [55].

Sur le diagramme des énergies, le minimum de la bande de conduction en l'absence de polarisation, présente une structure en dents de scie. Lorsqu'une tension est imposée aux bornes du composant, la structure prend la forme en escalier présentée sur la figure 4.2. On

y reconnaît les deux régions évoquées précédemment :

- la région d’injection, sous l’effet d’une certaine valeur de la polarisation, forme un superréseau (en pointillé sur la figure) qui sert à l’injection des porteurs dans la région suivante ;
- la région composée de trois puits quantiques forme la région active. Elle équivaut à un amplificateur laser à quatre niveaux. La transition laser s’effectue diagonalement entre le niveau 3 et le niveau 2. L’inversion de population est réalisée par l’injection du superréseau (qui forme donc le niveau 4) avec des taux de transfert vers le niveau 3 très courts (0,2 ps), tandis que le niveau 2 est vidé par relaxation par phonon dans le niveau 1 ($\tau_{21} = 0,6$ ps) qui se vide lui-même dans la région à multipuits quantiques suivantes par effet tunnel. La durée de vie relativement longue du niveau 3 (4,3 ps) assure l’inversion de population.

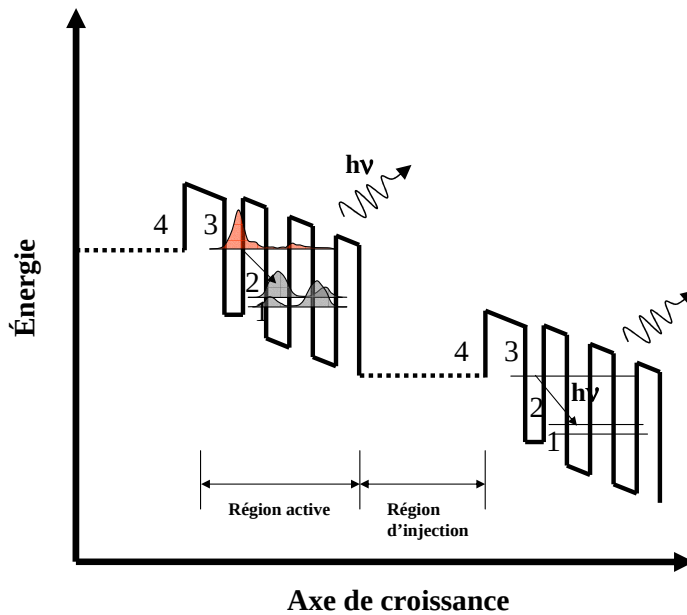


Figure 4.2. : Diagramme d’énergie d’une structure de laser à cascade quantique.

Le motif étant répété 25 fois dans la structure, un même électron injecté en entrée peut créer plusieurs photons et le rendement quantique peut donc être supérieur à 1. Cette idée de mécanisme de transport avait été proposée théoriquement 25 ans plus tôt par Kazarinov et Suris [56], mais n’avait jamais abouti, jusqu’à Faist *et al.*, à la production d’un tel laser.

4.2.2. Amélioration de la région active

Les performances de ce premier laser restaient limitées. Le laser fonctionnait en effet à température cryogénique et uniquement en régime pulsé. La puissance au pic n’était que de 8 mW contre les 50 mW actuels dans la plupart des QCL pulsés.

Pour augmenter le gain et diminuer le courant seuil, il faut pouvoir optimiser l’injection et

diminuer les processus non désirés dans la zone active. Dans le schéma originel, le principal problème résidait dans la difficulté de relaxation du niveau inférieur de la transition. De plus, la configuration était telle qu'une partie des électrons, plutôt que de transiter vers le niveau 2 en émettant un photon, avait tendance à s'échapper vers le continuum (ce qui explique le courant de seuil important).

Pour remédier à ces problèmes, J. Faist propose en 1994 [57] un nouveau modèle de la structure en n'utilisant plus que 2 puits quantiques pour la région active. Cette structure est montrée sur la figure 4.3. Dans cette structure, l'effet superréseau est exploité au maximum. La région d'injection est formée de puits quantiques dont l'épaisseur a été choisie de façon à aligner leurs niveaux d'énergie fondamentaux sous l'effet de la polarisation et qui forment deux minibandes (une dans la bande de conduction et l'autre dans le continuum). La zone d'injection intervient alors de trois façons :

1. La minibande de la région active injecte les porteurs comme précédemment, car la minibande est couplée au niveau 4 par effet tunnel ;
2. La région d'injection empêche la fuite par effet tunnel des électrons puisque l'énergie du niveau 3 correspond cette fois-ci à la minibande interdite de cette zone d'injection ;
3. En même temps la région d'injection de droite sert à dépeupler rapidement les deux niveaux inférieurs afin de diminuer au maximum la durée de vie des électrons dans le niveau 2.

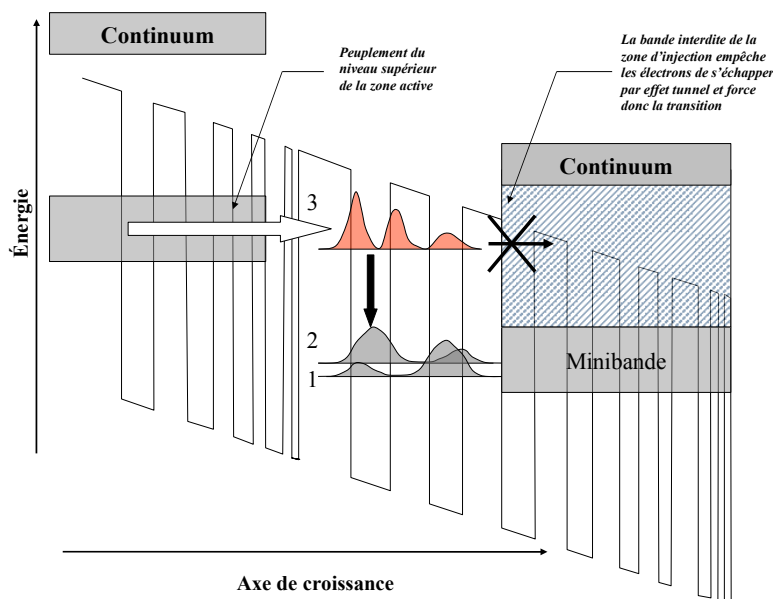


Figure 4.3. : QCL à transition verticale.

Dans la région active, la transition se produit alors verticalement entre le niveau 3 et le niveau 2. Une fois dans le niveau 2, l'électron peut soit passer par effet tunnel dans la

minibande suivante, soit transiter vers le niveau 1 en libérant une partie de son énergie sous forme de phonons. Le niveau se dépeuple par effet tunnel dans la minibande du superréseau suivant. C'est à partir de cette même structure que J. Faist *et al.* démontrent l'année suivante la première émission d'un QCL en régime continu (*Continuous Wave*) à température cryogénique [58].

Dès lors, l'évolution s'accélère et en 1997 est publié le premier laser à cascade quantique pulsé équipé d'un dispositif DFB et fonctionnant à température ambiante [59]. À l'heure actuelle, deux types de structures sont utilisés dans les lasers commerciaux de chez Alpes Lasers que nous avons utilisés. La première structure, dite à double phonons optiques a permis de développer des lasers à température ambiante et pour certains en régime continu. Cette structure, représentée sur la figure 4.4, avait été proposée pour la première fois par Hofstetter [60] en 2000. La deuxième structure est une structure dite de *bound-to-continuum* [61], dans laquelle il n'existe plus de niveaux discrets dans la région active. À la place, les électrons admettent des bandes d'énergie comme dans la région d'injection. L'émission de photons s'effectue alors cette fois-ci lorsque l'électron passe d'une minibande à la minibande suivante (voir figure 4.5).

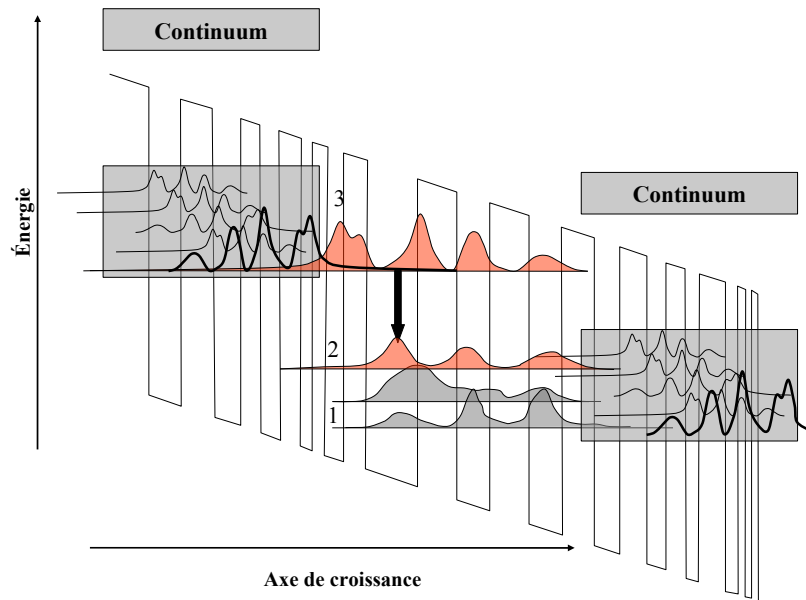


Figure 4.4. : Structure d'un QCL à deux phonons optiques. Le niveau 1 comporte en réalité deux niveaux, les électrons provenant du niveau 2 peuvent tomber dans le niveau 1 le plus bas par création de deux phonons successifs. Ceci a pour effet de réduire considérablement les temps de relaxation.

Ces techniques ont permis de réduire considérablement la perte de porteurs. Le courant seuil est donc moins important et la chaleur générée s'en trouve également réduite.

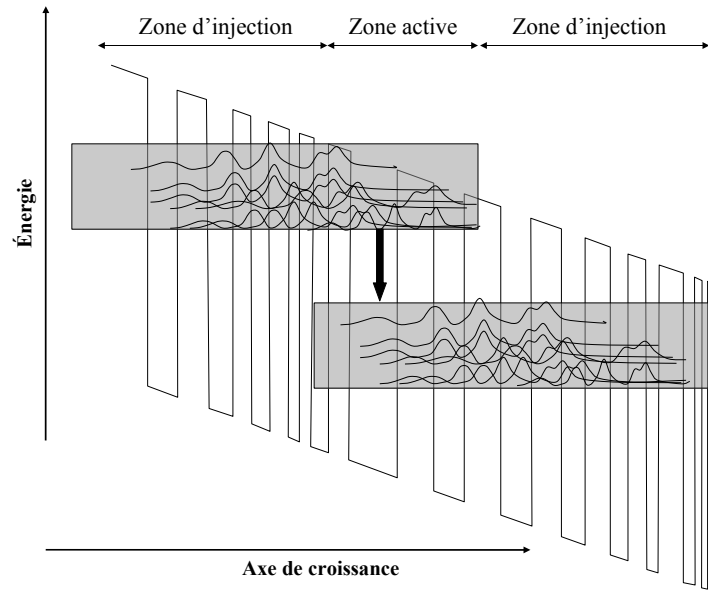


Figure 4.5. : QCL *bound-to-continuum* dont la transition radiative s'effectue entre deux minibandes.

4.2.3. Limite de l'effet cascade

On pourrait penser que pour augmenter la puissance des QCL il suffirait d'en augmenter le nombre d'étages. Un électron effectuerait d'autant plus de transitions qu'il y aurait d'étages en plus et créerait donc plus de photons. Cependant, comme nous l'avons vu, il existe un problème de dissipation thermique. C. Gmachl décrit l'optimisation des étages dans les QCL [62]. Par rapport à la puissance dissipée, le nombre d'étages optimal se trouve autour de 25.

4.3. Aspects techniques du composant à notre échelle

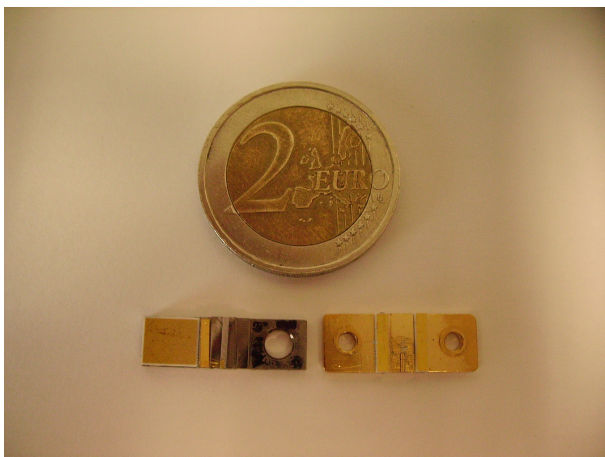


Figure 4.6. : Photographie de deux lasers à cascade quantique utilisés pour les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. Le QCL de gauche est un prototype des laboratoires Thalès, celui de droite est un laser commercial de chez Alpes Lasers.

À notre échelle, le composant se présente en général sous la forme d'une puce électronique.

La figure 4.6 présente deux QCL que j'ai utilisés au cours de mes travaux de thèse. Le QCL de gauche est le laser N119aL1 présenté dans la suite de ce manuscrit. Le QCL de droite est le laser sb709up de chez Alpes Lasers.

On qualifie le laser de *up* ou de *down* suivant la convention suivante : le laser est placé face à nous avec le sens d'émission vers la droite. Le laser qui est alimenté par le contact du haut est qualifié de *up* celui qui est alimenté par le contact du bas est qualifié de *down*. Le composant, en lui-même ne représente qu'une toute petite partie de cette puce. Il est posé sur une embase en céramique et ce sont des contacts en céramique recouverts d'une fine couche d'or qui assurent l'apport en courant par l'intermédiaire de fils d'or. La figure 4.7 reprend les aspects techniques du composant en partant de notre échelle jusqu'à l'échelle où les monocouches commencent à être visibles.

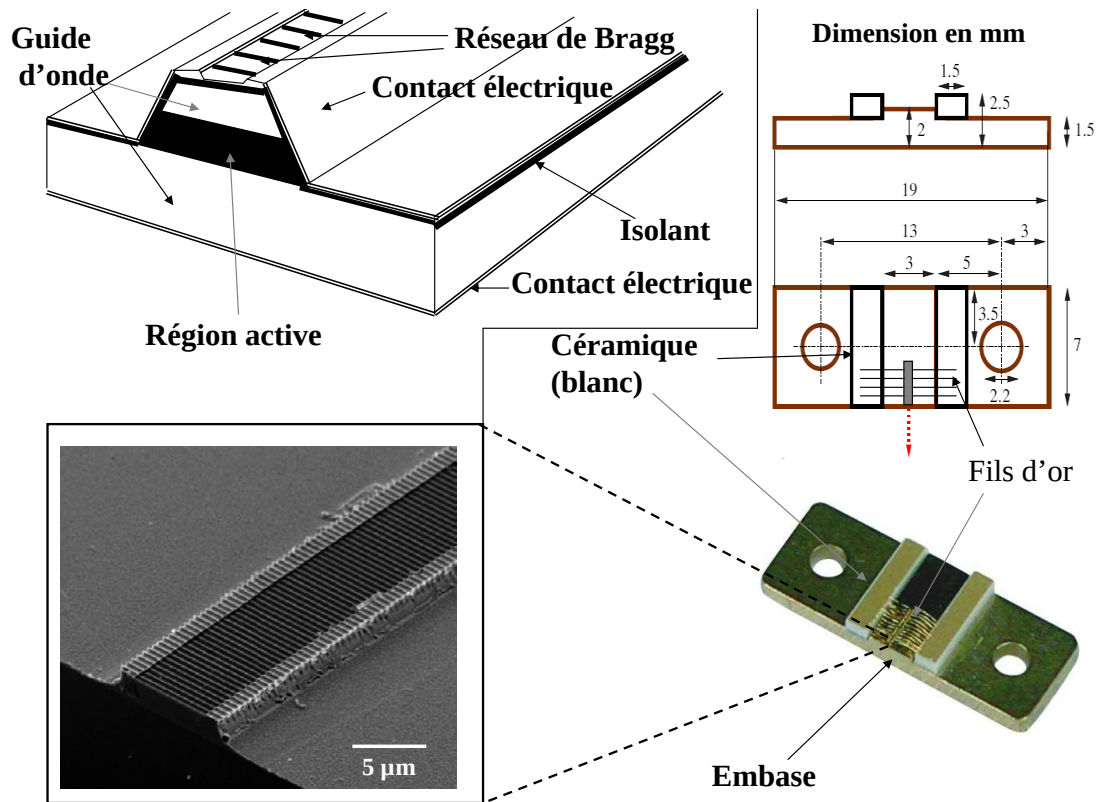


Figure 4.7. : Aspect technique du QCL à différentes échelles

4.3.1. Faisceau laser des QCL

Le faisceau laser des QCL est extrêmement divergent [63, 64]. Alpes Lasers donne une divergence typique de 60° pour la direction verticale et de 10 à 20° pour la direction

horizontale. Ainsi, il est indispensable d'utiliser un dispositif de très grande ouverture numérique pour récupérer le maximum du faisceau. Nous utilisons en général une lentille en ZnSe asphérique de courte focale.

4.3.2. L'accord des QCL en courant et en température

Dans les QCL, l'indice de réfraction ne dépend pas de la densité des porteurs puisqu'il s'agit de transition intrabande. Ainsi, il n'existe pratiquement pas d'accord possible du laser avec le courant. L'accord s'effectue uniquement avec la température. Nous avons vu que la sélection d'un mode de la cavité était possible dans les semi-conducteurs solides grâce au dispositif dit DFB. La longueur d'onde choisie dépend de l'indice du guide noté n_{eff} . Or cet indice ne dépend que de la température, ce qui explique pourquoi la variation de longueur d'onde des QCL ne dépend que de ce paramètre [65, 66]. La variation en longueur d'onde est directement liée au coefficient de variation d'indice suivant la formule (donnée Alpes Lasers) :

$$k = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = \frac{1}{n_{eff}} \cdot \frac{\Delta n_{eff}}{\Delta T} \approx 6.10^{-5} K^{-1} \quad (4.1)$$

dans laquelle ΔT désigne la différence de température entre le substrat (T_{sub}) et la région active T_{act} (T_{act} équivaut à T_{sub} auquel il faut rajouter la dissipation par effet Joule) . Dès lors, il existe deux moyens d'opérer une variation de λ (voir figure 4.8) :

- soit par variation de la température de substrat T_{sub} au cours d'une rampe de température. Dans ce cas $\Delta T = \Delta T_{sub}$ au cours de la rampe ;
- soit en faisant varier le courant injecté dans le QCL, ce qui a pour effet de changer la température de la région active. Dans ce cas $\Delta T = \Delta T_{act} \propto \Delta I$.

4.4. Conclusion

Nous avons vu tout au long de ce chapitre que les QCL avaient révolutionné le domaine des lasers à semi-conducteurs. Leur évolution a été très rapide et encore à l'heure actuelle ils ne cessent de s'améliorer. L'idée d'utiliser des puits quantiques s'est développée sous d'autres formes comme les lasers intersous-bande à fontaine quantique et l'idée s'est même étendue à la détection photonique avec le développement des premiers détecteurs à cascade quantique [67, 68]. Il existe deux manières distinctes d'utiliser les lasers à cascade quantique : en régime pulsé et en régime continu. Nous avons vu que la chaleur générée pose un problème de dissipation thermique au sein de ces lasers [69, 70]. Au début de ma thèse, seul un petit nombre de QCL pouvait fonctionner en CW à température ambiante, et même s'il y en a de plus en plus de disponibles (il est même possible maintenant de demander un développement de lasers pour une longueur d'onde précise), les longueurs d'onde accessibles avec des QCL CW RT restent limitées.

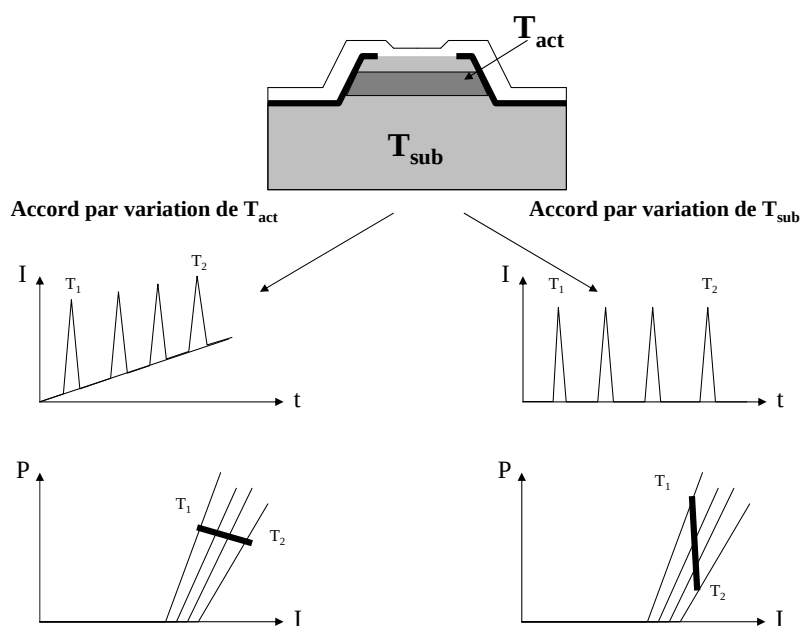


Figure 4.8. : Deux possibilités sont offertes pour faire varier la longueur d'onde des QCL. La première consiste à imposer un léger changement du courant injecté (Bias-T) de façon à opérer un changement de la température de la région active. Le laser change alors de longueur d'onde sans changement apparent de la puissance, mais la variation reste limitée. L'autre solution consiste à changer la température du substrat ; il n'y a alors pas de changement du courant. L'accord est bien meilleur que dans le cas de la rampe en courant, mais la puissance s'en trouve fortement diminuée.

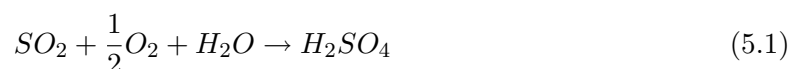
Spectrométrie du SO₂ par QCL CW accordable

Le travail présenté dans ce chapitre concerne l'utilisation d'un QCL en régime continu (le laser Thales N119aL1) pour l'étude de la molécule de dioxyde de soufre. Le régime continu était la méthode utilisée dans le laboratoire lorsque j'y suis arrivé et cette étude m'a permis de me familiariser avec les QCL, notamment pour ce qui est de leur application à la spectrométrie.

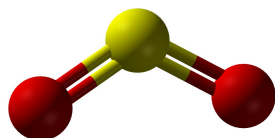
Cette étude m'a permis d'avoir suffisamment de recul pour pouvoir aborder le cas des QCL en régime pulsé et de comparer les deux méthodes.

5.1. Introduction

Le dioxyde de soufre SO₂ est un composé gazeux émis dans l'atmosphère lors de la combustion de produits soufrés : biomasse, pétrole, charbon, ou bien encore lors d'éruptions volcaniques. Il s'oxyde progressivement dans l'atmosphère et conduit, en présence d'eau, à l'acide sulfurique (voir équation bilan 5.1). C'est cet aérosol qui est essentiellement responsable des pluies acides [71].



D'un point de vue expérimental, ce gaz demande une grande précaution lors de sa manipulation puisqu'il est très irritant pour les voies respiratoires.



La figure ci-contre est une représentation schématique de la molécule de SO₂. Celle-ci appartient au groupe C_{2v} et elle a fait l'objet de nombreuses études [24, 72] puisqu'on la sait responsable des pluies acides depuis plus de 50 ans. De ce fait, on trouve une grande quantité de données spectroscopiques dans la base HITRAN. SO₂ possède 3 bandes fondamentales (voir figure 5.1) :

- la bande ν_1 , centrée sur 1151 cm⁻¹ ;
- la bande ν_2 que nous n'utilisons pas, car elle est centrée sur 518 cm⁻¹, soit en dehors du moyen IR ;

- la bande ν_3 , centrée sur 1362 cm^{-1} est plus intense que la bande ν_1 , mais interfère avec les absorptions de l'eau.

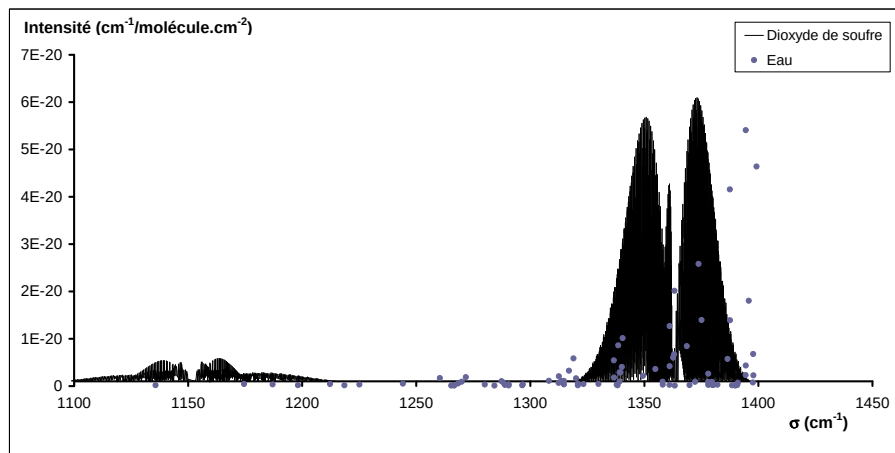


Figure 5.1. :
Bandes ν_1 et ν_3 de la molécule de SO_2 et transitions d'eau qui interfèrent.

C'est en raison de la faible absorption d'eau dans cette région que nous étudions plutôt la bande ν_1 [73, 74, 75, 76].

5.2. Principe du montage

La figure 5.2 est une photographie du montage optique que nous avons utilisé pour faire les mesures spectroscopiques de la molécule de SO_2 avec un QCL alimenté en continu. Nous voyons bien les deux voies de mesure B et C de la spectrométrie directe telle que nous l'avons présentée dans la chapitre 2. Pour l'enregistrement de ces spectres, nous avons utilisé une cuve simple passage de 19,76 cm de long. Pour enregistrer les franges, nous utilisons un Fabry-Pérot sphérique avec un intervalle spectral libre de $0,010\text{ cm}^{-1}$ possédant une très grande finesse. Les deux faisceaux sont focalisés sur des détecteurs de type photovoltaïque dont les signaux ont été amplifiés. Ces détecteurs sont refroidis à l'azote liquide et possèdent une autonomie d'environ 8 heures.

L'acquisition est réalisée à l'aide d'une carte d'acquisition **National Instruments** au format PCMCIA possédant une résolution de 16 bits. Celle-ci est commandée par un programme développé sous **Labview** par Vincent Parpillon. Il permet d'acquérir simultanément la voie spectre, la voie Fabry-Pérot, ainsi que la mesure de la température du laser (voir figure 5.3).

5.2.1. Le QCL Thalès N119aL1

Le laser utilisé pour cette étude est un QCL Fabry-Pérot émettant autour de $9\text{ }\mu\text{m}$. Ce laser étant un prototype, nous n'avions pas de connaissances plus précises de sa zone d'émission. Lors de mon DEA, j'avais donc effectué sa caractérisation spectrale préalable. J'avais alors pu déterminer, à l'aide d'un monochromateur de type Czerny-Turner (voir figure 5.2), des

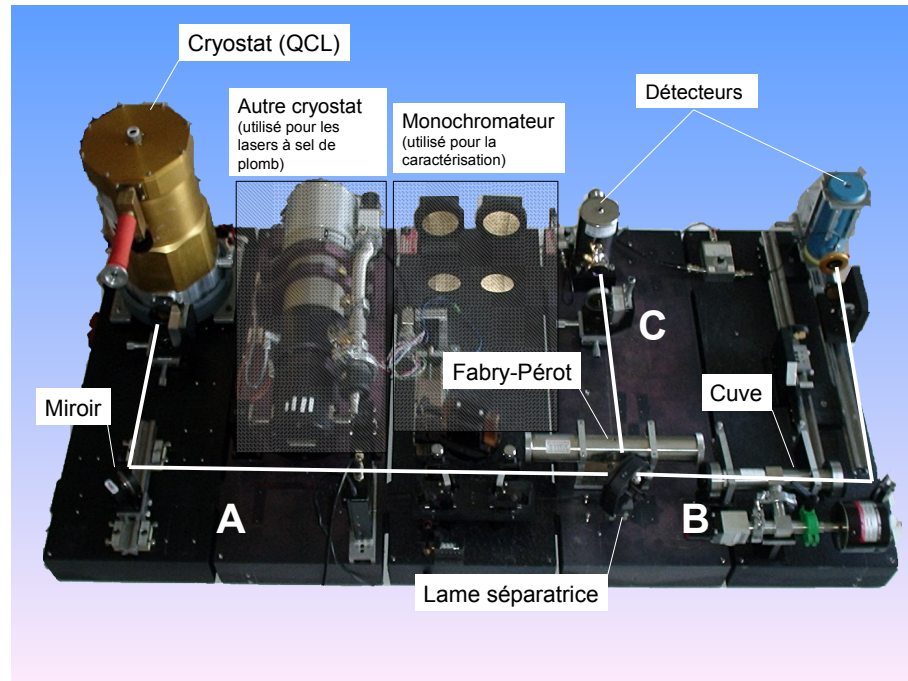


Figure 5.2. : Photographie du montage.

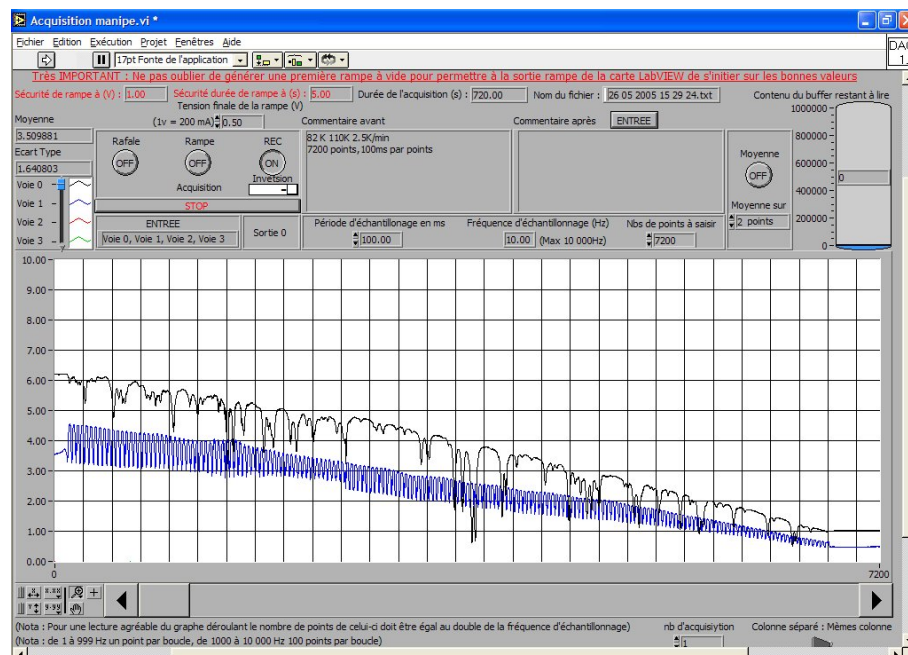


Figure 5.3. : Capture d'écran montrant la face avant du logiciel développé sous Labview pour effectuer l'acquisition.

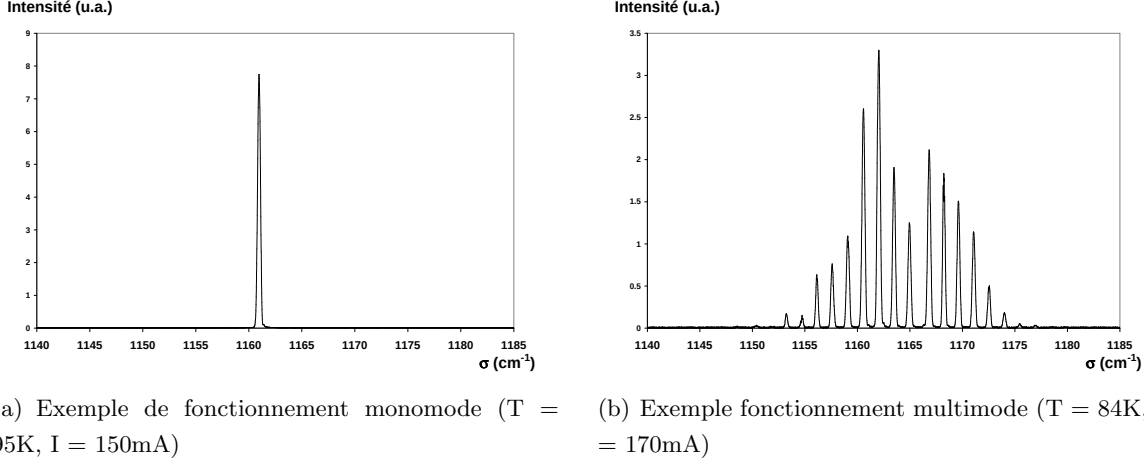


Figure 5.4. : Exemples de points de fonctionnement du laser enregistrés avec le monochromateur.

points de fonctionnement où le laser émettait de façon monomode et les longueurs d'onde correspondantes (voir figure 5.4).

Pour des raisons de dissipation thermique, le QCL est placé dans un cryostat (visible sur la photographie de la figure 5.2 dont le principe est repris dans la figure 5.5). Ce type de cryostat a été développé et amélioré au cours de ces dernières années au laboratoire. Pour cette application, je n'ai effectué aucun changement notable et je renvoie donc le lecteur aux manuscrits de thèses de Damien Weidmann [77], Lilian Joly [78] et Agnès Grossel [79] pour les détails techniques. Toutefois, voici en quelques mots le principe : le QCL est placé à l'intérieur d'une chambre, portée à un vide poussé ($\approx 10^{-5}$ mbar), sur un support de cuivre. Un réservoir à azote liquide fournit, à travers une zone tampon et une tresse, l'apport en froid au support de cuivre. La température est mesurée à l'aide de deux sondes PT1000 placées au plus près de chaque côté du laser. Le dispositif permet d'obtenir une température minimale autour de 80 K. Pour effectuer l'accord en température, un réchauffeur est fixé sur le support de cuivre et permet d'augmenter la température jusqu'à 200 K.

5.2.2. L'asservissement de la température

La régulation de la température est assurée par un contrôleur de température *Lakeshore modèle 340*. Ce dernier utilise une mesure de type « 4 fils » pour déterminer la température des sondes PT1000. L'asservissement de la température est ensuite assuré par une régulation de type PID. La quantité de courant injecté dans le réchauffeur est calculée suivant la formule suivante :

$$i(t) = \underbrace{K_P e(t)}_P + \underbrace{K_I \int e(t) \cdot dt}_I + \underbrace{K_D \cdot \frac{de(t)}{dt}}_D \quad (5.2)$$

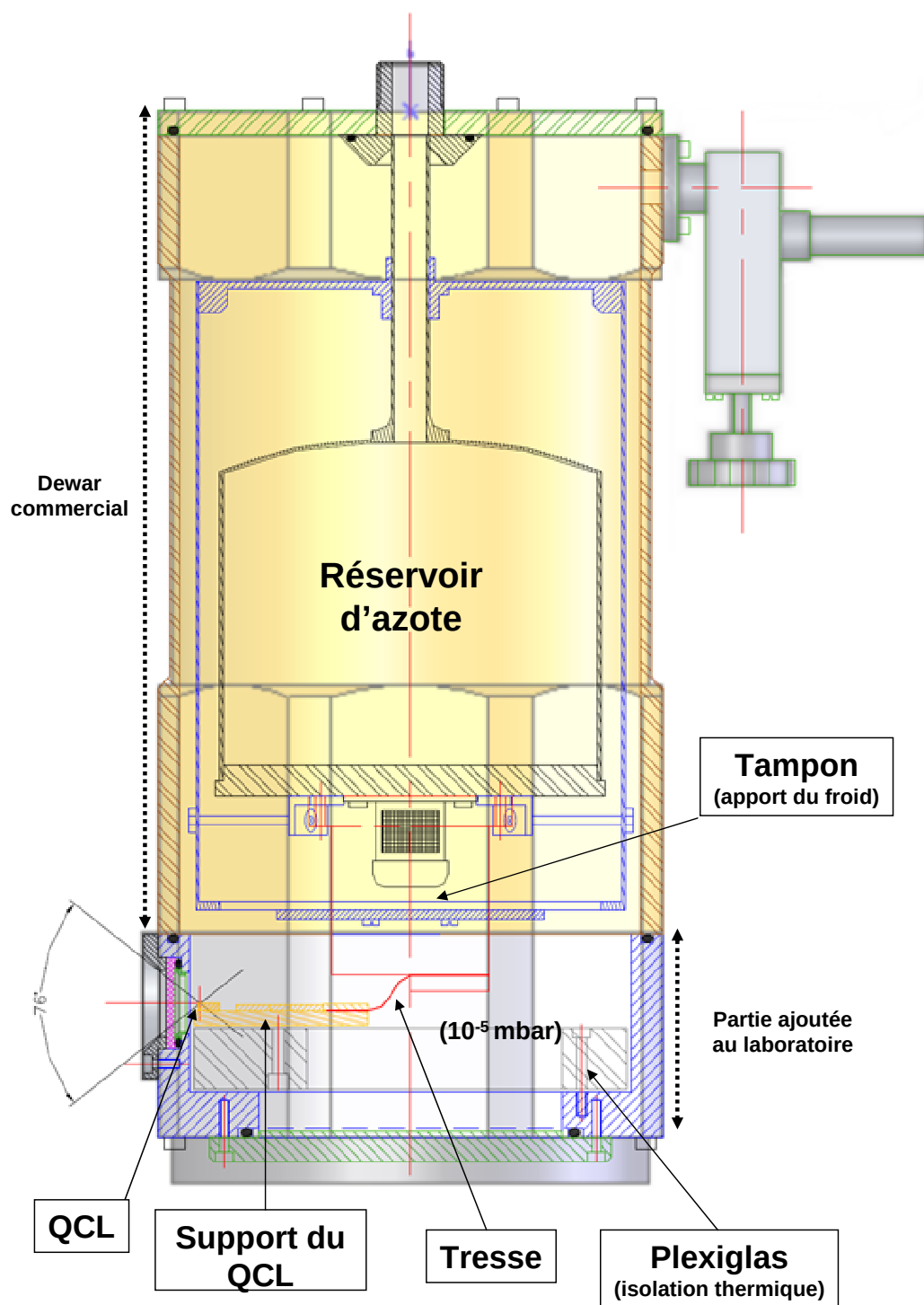


Figure 5.5. : Coupe du cryostat.

Dans cette formule $e(t)$ est l'erreur calculée par la différence entre la température de consigne et la température mesurée. L'ensemble de l'algorithme de régulation tend, bien sûr, à obtenir une valeur la plus faible possible de e .

La partie P de la formule provoque un ajustement par correction linéaire d'un facteur K_p directement proportionnel à cette erreur. Plus K_p est grand, plus la température de consigne va être rapidement atteinte. Cet ajustement est très dépendant de l'inertie du système. Ainsi, si K_p est trop grand, la valeur de consigne sera certes vite atteinte, mais le système va se mettre à osciller. Si la valeur est trop faible, le système va lentement se stabiliser à une valeur inférieure de la température de consigne. Dans les deux cas, il existe un écart systématique entre la température de consigne et la température finale. Cette erreur, appelée erreur statique, peut être corrigée à l'aide du correcteur « intégrale ».

Le correcteur « intégrale » agit à partir du calcul de l'intégrale de l'erreur en partant du début du processus. De ce fait, il garde en mémoire les erreurs passées et ne cesse donc de croître jusqu'à ce que l'erreur soit nulle. Dans ce cas, le calcul de l'intégrale devient constant et la température se stabilise sur la consigne. Dans les faits, ce système devient légèrement oscillant. Pour empêcher ces oscillations, on utilise une compensation de type dérivée D.

Cette compensation D est effectuée en tenant compte cette fois, non plus simplement de l'amplitude de l'erreur e , mais aussi de son évolution par le calcul de sa dérivée. Cette évolution est directement contrée par le facteur K_D .

Ce contrôleur assure une stabilité en température de $\pm 0,005$ K. Il permet également de réaliser des rampes de température de très grande précision.

5.2.3. L'alimentation du QCL

L'alimentation en courant du QCL est assurée par un générateur possédant une haute *compliance*, car l'impédance des QCL lorsqu'ils émettent est très faible. Pour l'alimentation, nous avons utilisé un contrôleur de courant de type ILX-3744. Cette alimentation est capable de fournir un courant 2 A et nous permet d'avoir une stabilité du courant de $50 \mu A$ et une précision sur la commande de 0,05 %. On peut également, par l'intermédiaire d'une entrée externe, appliquer une rampe de courant à l'aide d'un générateur de fonction par exemple. La sécurité du QCL y est également assurée avec la possibilité d'imposer des valeurs limites du courant.

5.3. Résultats, observations et analyses sur la bande à $9 \mu m$ du SO_2

Nous avons procédé à l'enregistrement de raies de SO_2 dans une région autour de 1161 cm^{-1} pour les différentes zones où le laser est monomode. Chaque zone spectrale a été enregistrée pour plusieurs valeurs de la pression entre 1 et 4 mbar (pression mesurée à l'aide de tête de

baratron MKS 10 Torr avec une incertitude de 0,5 %). Les enregistrements ont été effectués en procédant à des rampes de température de 85 à 120 K (en environ 2 minutes) pour différentes valeurs du courant. Le spectre représenté sur la figure 5.6 est un exemple obtenu après avoir inversé et redressé le spectre. Il est comparé avec la base de données HITRAN. Sur cette figure nous voyons que certaines des raies observées sont absentes de la base de données. Celles-ci ne peuvent être attribuées à d'autres gaz puisque nous avons effectué les enregistrements avec un gaz pur (Pureté $\geq 99,98$ %). Nous remarquons également que certaines intensités semblent mal évaluées dans HITRAN.

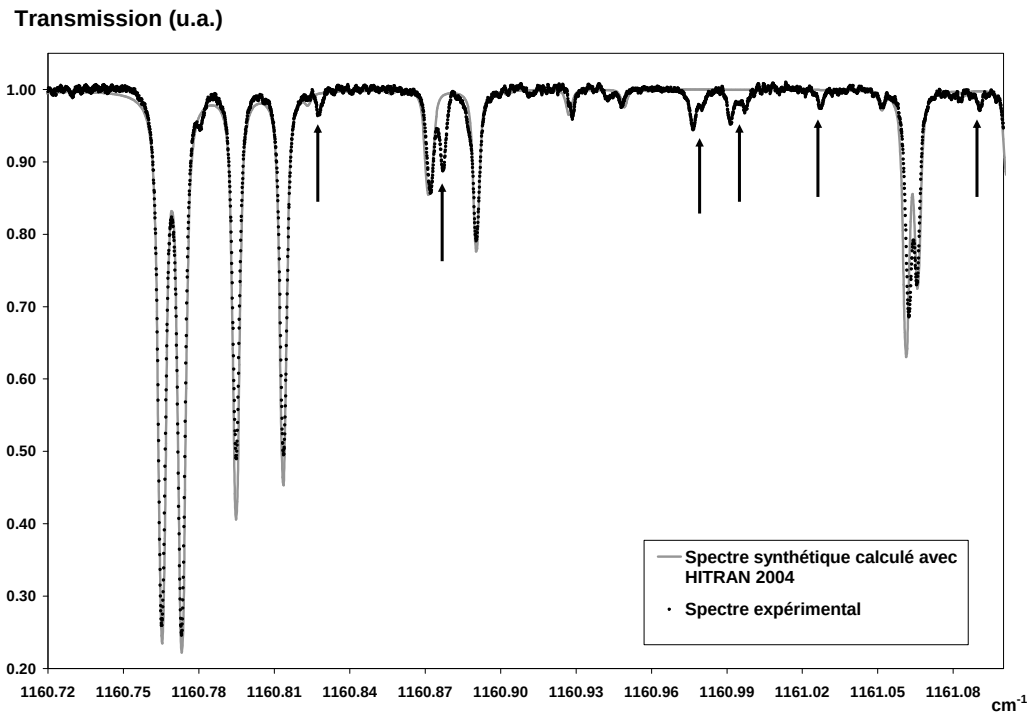


Figure 5.6. : Exemple de spectre expérimental de SO₂ obtenu après procédure d'inversion. Les flèches indiquent les positions de raies (ou groupe de raies) dont la présence n'est pas connue dans HITRAN.

Ces observations vont dans le même sens que celles que nous avons faites lors d'enregistrement de spectres de SO₂ autour de 1090 cm⁻¹[73]. Nous avons alors montré que certains de ces désaccords étaient dus à la présence de raie de la bande ν_1 de l'isotope ³⁴SO₂ non prise en compte dans HITRAN. D'autres ont pu être attribués à la bande chaude $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ du ³²SO₂.

Un nouveau calcul de la zone spectrale avait alors été effectué par Alain Barbe en utilisant la démarche suivante :

1. Pour la bande ν_1 du ³²SO₂ : les constantes de l'Hamiltonien ont été prises de Flaud *et al.* [80] et les valeurs des moments de transition de [72].

2. Pour le calcul de la bande $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ du $^{32}\text{SO}_2$: les constantes de l'Hamiltonien ont été obtenues par [75] après analyse de spectre de transformée de Fourier dans cette région. Les moments de transition, eux, viennent de Chu *et al.* [72].
3. Pour la bande ν_1 du $^{34}\text{SO}_2$: les constantes de l'Hamiltonien viennent de [75] et les intensités ont été déterminées à partir des moments de transitions donnés par [72] en utilisant une valeur de $Z(^{32}\text{SO}_2) = 6373$ à 296 K [72].

Toutes les transitions ont été obtenues en utilisant le programme GIP développé par S. Tashkun et V. Tyuterev. Un total de 37 436 transitions ont pu être ainsi calculées puis remises au format HITRAN (les intensités ont notamment été recalculées en fonction de l'abondance isotopique naturelle) de façon à pouvoir être directement réutilisées par nos programmes d'inversion.

Ce calcul a pu être utilisé pour notre zone d'émission. Chaque spectre est traité en suivant la procédure décrite dans le chapitre 2. Les spectres sont ensuite ajustés avec un profil de Voigt afin de déterminer les paramètres spectroscopiques. Au cours de ce procédé, nous ajustons également la position des raies afin de minimiser le résidu. Notons que cet ajustement de la position a pour but essentiel de bien centrer les raies d'absorption, car il n'est pas possible de connaître la valeur absolue des positions par spectrométrie d'absorption directe. Nous avons pu ainsi déterminer précisément les paramètres spectroscopiques de 47 raies entre 1160 et 1162,5 cm^{-1} . La figure 5.7 montre un exemple de zone spectrale où le désaccord entre HITRAN et notre nouveau calcul est assez important. Le nouveau calcul montre un très bon accord avec le spectre expérimental (voir également la figure 5.8). Le tableau 5.1 rapporte les résultats obtenus par ce travail.

Nous avons également rapporté dans la figure 5.9 l'évolution du coefficient d'auto-élargissement en fonction du K_a'' en y faisant figurer les valeurs que nous avons obtenues lors de nos précédents travaux et ceux trouvés dans d'autres références. Globalement, on peut voir que le coefficient diminue avec le K_a'' ce qui confirme les prédictions de Tejwani pour les bandes de type B [81].

Les mesures effectuées avec ce QCL ont permis de compléter l'étude de la zone spectrale précédemment effectuée avec un QCL Alpes Laser [73]. Cette étude a donné lieu à la première partie d'une publication [83], la seconde partie faisant l'objet du chapitre 10 de ce manuscrit.

5.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré combien les QCL pouvaient être un outils puissant dans la détermination des paramètres spectroscopiques des molécules. Ceux-ci possèdent notamment une largeur spectrale suffisamment fine [84] pour réaliser des enregistrements de raies à très faible pression.

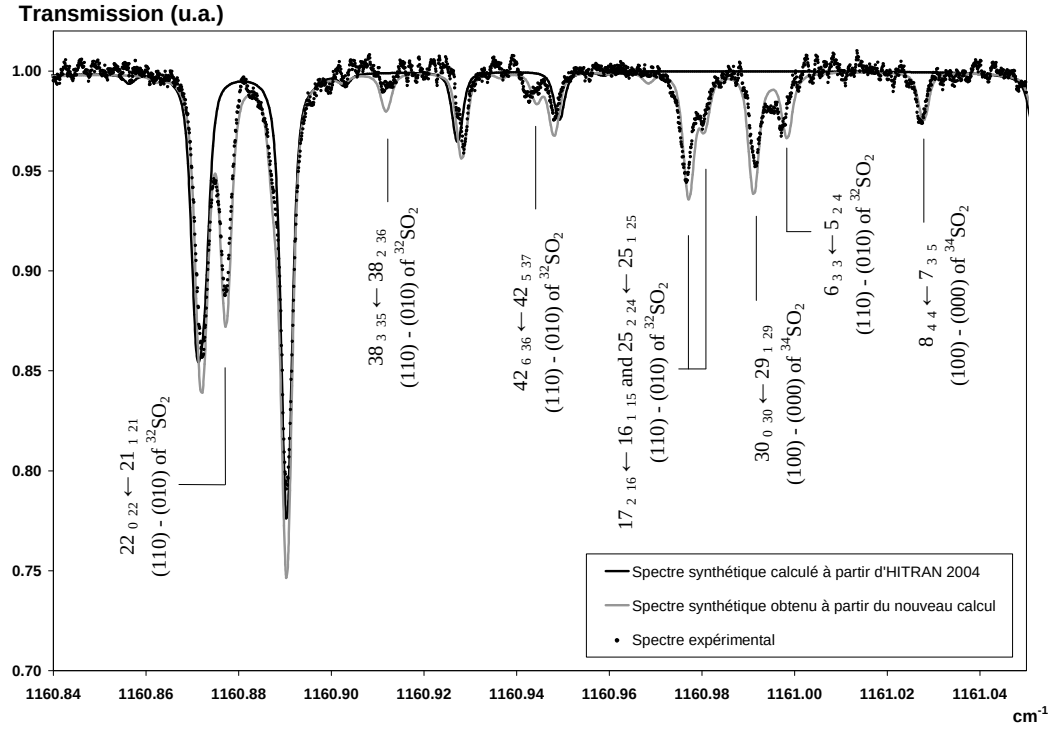


Figure 5.7. : Exemple de spectre ajusté et comparaison entre la base de données HITRAN et le nouveau calcul.

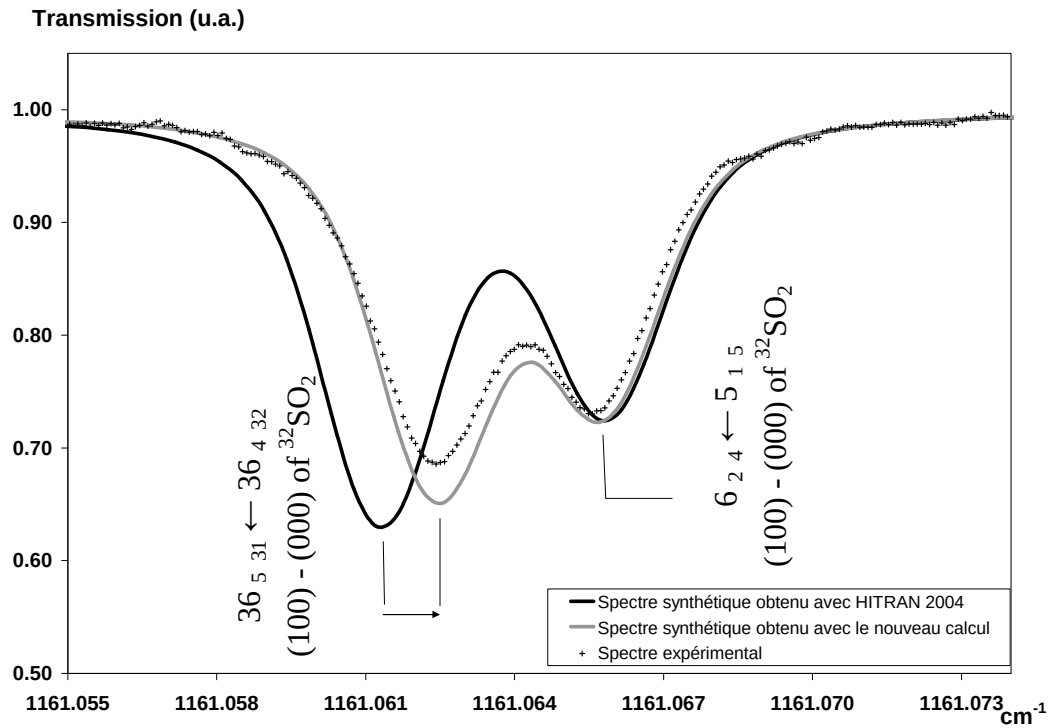


Figure 5.8. : Détail sur l'étude d'un doublet.

Deuxième partie

	Attribution						Sigma (cm ⁻¹)		(C-H)/C	S ^a			(E-H)/E (E-C)/E		γ ^b	(E-H)/E
Bande	J'	K' _a	K' _c	J''	K'' _a	K'' _c	HIT	Calc.	(mK)	HIT	Calc.	Exp.	(%)	(%)	Exp.	(%)
100←000	46	5	41	46	4	42	1159,97038	1159,96966	-0,7	6,005	5,39	5,18±0,13	-14	-4	0,449±0,022	13
100←000	8	3	5	8	2	6	1160,00479	1160,00468	-0,1	21,87	19,9	17,6±0,2	-19	-11	0,424±0,009	8
100←000	26	4	22	26	3	23	1160,01232	1160,01305	0,7	33,35	30,2	27,3±0,4	-18	-9	0,444±0,006	12
100←000	32	3	29	32	2	30	1160,07238	1160,07237	0,0	21,84	19,8	17,8±0,4	-18	-10	0,453±0,022	14
100←000	6	3	3	6	2	4	1160,15370	1160,15354	-0,2	16,05	14,6	13,5±0,3	-16	-8	0,458±0,015	15
100←000	3	3	1	3	2	2	1160,25600	1160,25579	-0,2	5,182	4,72	4,79±0,28	-7	+2	0,518±0,053	25
100←000	11	3	9	11	2	10	1160,28047	1160,28044	0,0	27,92	25,4	23,5±0,5	-16	-8	0,456±0,013	14
100←000	38	5	33	38	4	34	1160,33063	1160,33162	1,0	14,51	13,1	11,2±0,3	-23	-15	0,394±0,017	1
100←000	13	3	11	13	2	12	1160,37916	1160,37920	0,0	30,71	27,9	25,1±0,6	-18	-10	0,448±0,011	13
100←000	17	2	16	17	1	17	1160,39178	1160,39190	0,1	21,19	19,2	17,7±0,6	-17	-8	0,429±0,009	9
100←000	22	2	20	21	3	19	1160,47444	1160,47465	0,2	15,83	17,1	14,6±0,6	-8	-14	0,463±0,040	16
110←010	21	1	21	20	0	20		1160,48102			4,78	4,16±0,23		-13	0,424±0,069	
100←000	20	1	19	20	0	20	1160,49214	1160,49228	0,1	19,25	17,5	15,6±0,8	-19	-11	0,442±0,042	12
100←000	26	2	24	26	1	25	1160,50369	1160,50382	0,1	24,97	22,6	19,5±0,7	-22	-14	0,419±0,034	7
100←000	40	4	36	40	3	37	1160,51913	1160,51853	-0,6	11,29	10,2	9,03±0,47	-20	-11	0,442±0,033	12
100←000	15	3	13	15	2	14	1160,54635	1160,54645	0,1	32,21	29,2	26,4±0,7	-18	-10	0,454±0,023	14
100←000	7	2	6	6	1	5	1160,69478	1160,69473	-0,1	15,18	14,6	13,2±0,8	-13	-10	0,427±0,045	9
100←000	24	4	20	24	3	21	1160,70276	1160,70338	0,6	33,96	30,7	27,6±0,6	-19	-10	0,449±0,022	13
100←000	15	1	15	14	0	14	1160,76538	1160,76547	0,1	51,97	53,3	47,0±0,6	-10	-12	0,418±0,016	7
100←000	16	0	16	15	1	15	1160,77323	1160,77333	0,1	53,67	55,4	48,9±0,7	-9	-12	0,425±0,018	8
100←000	17	3	15	17	2	16	1160,79482	1160,79498	0,2	32,44	29,4	26,7±0,7	-18	-9	0,459±0,019	15
100←000	18	1	17	17	2	16	1160,81354	1160,81374	0,2	28,75	30,1	26,3±0,7	-8	-12	0,453±0,020	14
110←010	22	0	22	21	1	21		1160,87725			4,78	3,82±0,23		-20	0,367±0,056	
100←000	28	3	25	27	4	24	1160,89036	1160,89035	0,0	9,325	10,5	8,45±0,36	-9	-20	0,465±0,034	16
100←000	36	5	31	36	4	32	1161,06130	1161,06242	1,1	16,57	14,9	12,9±0,7	-22	-14	0,426±0,034	8
100←000	6	2	4	5	1	5	1161,06585	1161,06578	-0,1	10,91	10,4	9,48±0,49	-13	-9	0,412±0,045	7
100←000	19	3	17	19	2	18	1161,13375	1161,13396	0,2	31,52	28,5	25,4±0,7	-19	-11	0,447±0,013	13
100←000	19	2	18	19	1	19	1161,22073	1161,22087	0,1	19,5	17,6	15,4±0,4	-21	-13	0,410±0,012	5
100←000	18	7	11	19	7	14	1161,24215	1161,24183	-0,3	5,195	3,98	4,09±0,32	-21	+3	0,523±0,059	25
100←000	34	3	31	34	2	32	1161,28710	1161,28687	-0,2	17,17	15,4	13,6±0,4	-21	-11	0,456±0,019	14
100←000	22	4	18	22	3	19	1161,38793	1161,38842	0,5	34,16	30,8	27,7±0,4	-19	-10	0,440±0,010	11
110←010	23	1	23	23	0	22		1161,49485			4,75	3,91±0,49		-18	0,563±0,197	
100←000	9	2	8	8	1	7	1161,54505	1161,54505	0,0	17,97	17,5	15,9±0,3	-12	-9	0,410±0,005	5
100←000	42	4	38	42	3	39	1161,65198	1161,65098	-1,0	8,447	7,55	6,67±0,09	-21	-12	0,446±0,013	13
100←000	46	6	40	46	5	41	1161,68330	1161,68444	1,1	5,422	4,83	4,37±0,28	-19	-10	0,479±0,067	19
100←000	17	1	17	16	0	16	1161,73466	1161,73477	0,1	55,79	57,8	51,4±0,7	-8	-11	0,420±0,030	7
100←000	22	1	21	22	0	22	1161,74360	1161,74373	0,1	16,87	15,2	14,1±0,3	-17	-8	0,453±0,040	14
100←000	28	2	26	28	1	27	1161,81462	1161,81467	0,0	20,66	18,6	16,6±0,4	-20	-11	0,471±0,050	17
100←000	34	5	29	34	4	30	1161,91597	1161,91711	1,1	18,56	16,6	14,9±0,3	-20	-10	0,455±0,016	14
100←000	20	4	16	20	3	17	1162,00275	1162,00310	0,3	34,00	30,6	27,9±0,6	-18	-9	0,453±0,013	14
100←000	23	3	21	23	2	22	1162,09784	1162,09809	0,3	27,12	24,4	22,2±0,3	-18	-9	0,464±0,003	16
100←000	21	2	20	21	1	21	1162,10699	1162,10714	0,2	17,58	15,8	14,6±0,2	-17	-8	0,451±0,003	13
100←000	3	3	1	2	2	0	1162,16805	1162,16784	-0,2	14,65	13,6	12,6±0,1	-14	-7	0,455±0,002	14
100←000	11	2	10	10	1	9	1162,29675	1162,29680	0,1	20,85	20,6	18,3±0,2	-12	-11	0,421±0,006	7
100←000	20	1	19	19	2	18	1162,37067	1162,37088	0,1	32,21	34,1	29,4±0,3	-9	-14	0,453±0,007	14
100←000	24	2	22	23	3	21	1162,39820	1162,39839	0,2	17,1	18,6	15,8±0,3	-7	-15	0,459±0,020	15

HIT - HITRAN, Calc. - nouveau calcul, Exp. - Résultat expérimental

^a en (10⁻²²cm⁻¹/(molécule cm⁻²))

^b en (cm⁻¹/atm), la valeur de HITRAN est constante et égale à 0,39

Tab. 5.1. : Paramètres spectroscopiques mesurés et comparaison avec les données HITRAN.

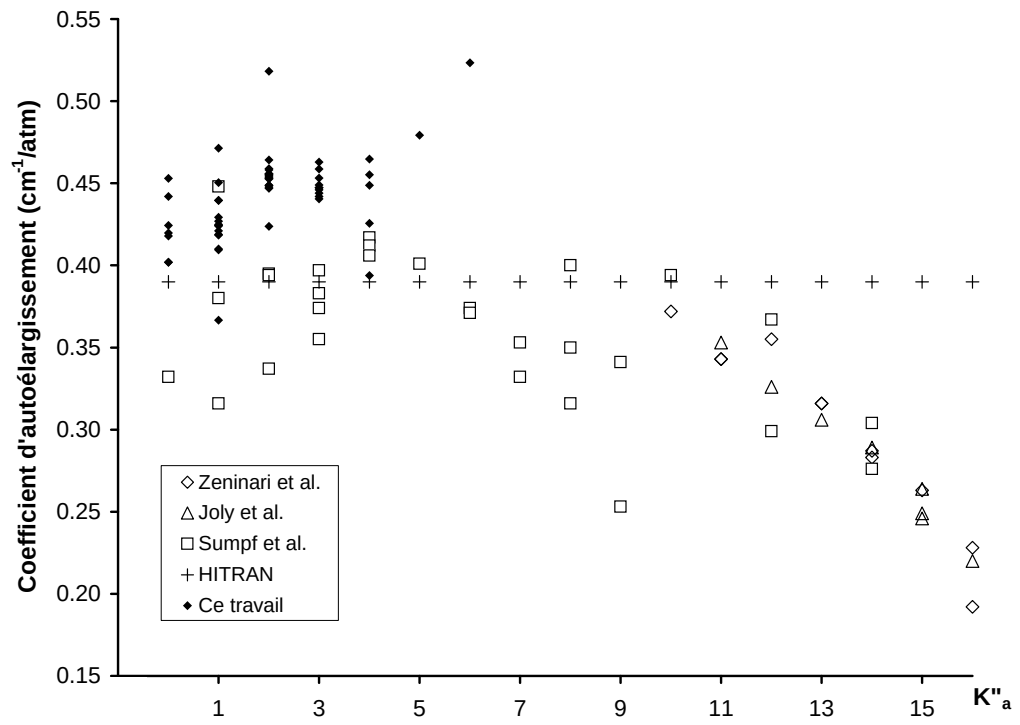


Figure 5.9. : Dépendance suivant le nombre quantique Ka'' du γ_{self} pour la bande ν_1 du $^{32}\text{SO}_2$. Les références citées sont dans l'ordre pour Zéninari *et al.* [73], Joly *et al.* [76], Stumpf *et al.* [74] et HITRAN [82].

Il existe cependant un problème important dans l'utilisation des QCL CW. En effet, ceux-ci sont techniquement difficiles à réaliser puisqu'ils demandent une étude plus complexe des phénomènes de dissipation thermique et de ce fait, il en existe beaucoup moins qu'en régime pulsé. Lorsque j'ai débuté ma thèse (novembre 2005), les QCL pulsés apparaissaient comme un bon complément puisqu'ils couvraient une grande partie de la fenêtre atmosphérique et avaient l'avantage de fonctionner, pour la plupart, à température ambiante. C'est pourquoi le laboratoire s'est tourné vers l'utilisation des QCL en régime pulsé qui est tout l'objet de la suite de ce manuscrit.

Troisième partie .

**Commande des QCL par impulsions
courtes**

L'impulsion est définie comme la variation brusque d'une grandeur physique (tension, intensité électrique) avec retour à l'état initial servant de support d'information. Dans un premier temps, nous allons définir un certain nombre de notions nous permettant de décrire une impulsion. Il convient, pour cela, de mettre en place quelques définitions que nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit. Ces appellations ont été, pour la plupart, empruntées à la terminologie de l'électronique.

Nous commencerons par mettre en place le vocabulaire utilisé pour décrire les impulsions (quel que soit leur type ...) comme, par exemple, le signal en sortie d'un détecteur. Puis, nous passerons au cas plus spécifique de l'impulsion lumineuse.

6.1. L'impulsion électrique

La fonction « porte » est une première représentation de l'impulsion (voir figure 6.1). Celle-ci est définie temporellement par rapport à une horloge de référence, le *trigger*. C'est cette source de déclenchement qui nous sert à synchroniser tous les appareils sur l'impulsion. Entre le *trigger* et l'impulsion d'alimentation, il peut exister un retard (soit introduit volontairement, soit existant par un phénomène naturel). Finalement, nous avons à notre disposition trois principaux paramètres pour décrire l'impulsion :

- la largeur temporelle (*width* en anglais) que nous noterons W ;
- la hauteur (intensité ou tension d'alimentation) ;
- la période de répétition (notée τ) qui correspond à la fréquence de répétition f_r .

Nous pouvons définir également à partir de ces paramètres le rapport cyclique (*duty cycle* en anglais), que nous noterons dc , défini comme la largeur de l'impulsion exprimée en pourcentage de la période :

$$dc(\%) = \frac{W}{\tau} \times 100 \quad \text{ou} \quad W \times f_r \times 100 \quad (6.1)$$

Cependant, cette première représentation de l'impulsion reste trop simpliste. Il est nécessaire de prendre en compte un certain nombre de données supplémentaires pour décrire au mieux les impulsions. La figure(6.2) en est une représentation plus réaliste. Nous y voyons

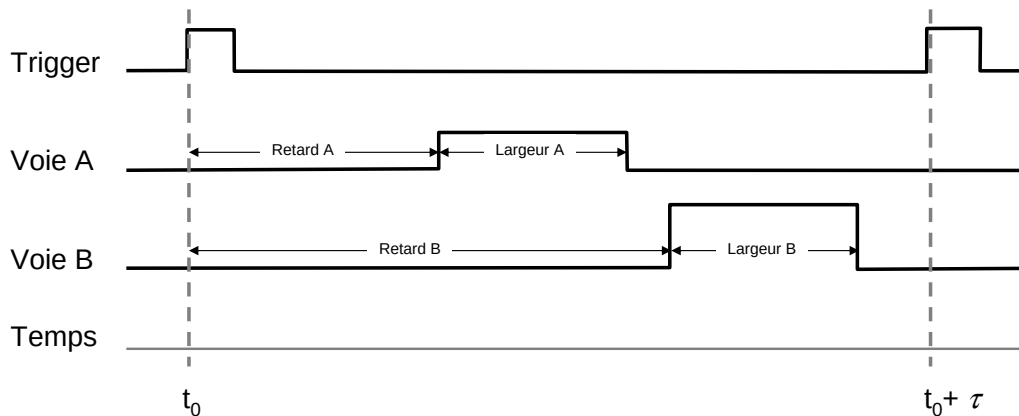


Figure 6.1. : Impulsion de commande

figurer quelques paramètres qui permettent de mieux décrire les phénomènes physiques de la création d’une impulsion.

Tout d’abord, la création du signal n’est pas immédiate, elle est nécessairement précédée d’un « temps de montée » (le front montant de l’impulsion) (*rise time* en anglais noté t_r) puisqu’aucun phénomène physique, aussi rapide fût-il, n’est instantané. De même, le retour à zéro est précédé d’un temps de descente (front descendant de l’impulsion) (*fall time* en anglais que nous noterons t_f).

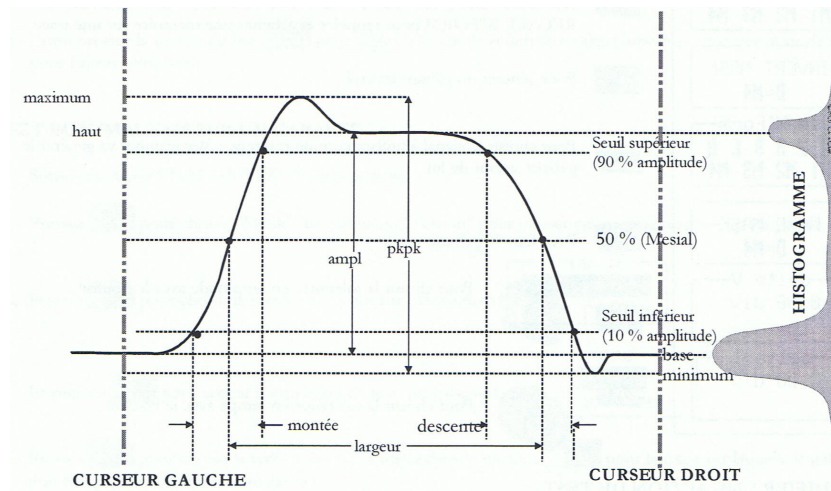
Nous distinguerons également la valeur maximale qui traduit la plus haute valeur de la grandeur considérée, ainsi que la valeur minimale de cette même grandeur. Celles-ci nous permettent de définir la valeur crête à crête de la grandeur (*Peak to peak* en anglais que nous noterons *pkpk*) qui est égal au *maximum* – *minimum*.

Les valeurs *top* et *base*, quant à elles, représentent les espérances mathématiques de notre grandeur respectivement pour la valeur 1 et la valeur 0. La différence *top* – *base* donne l’amplitude du signal (noté *ampl*).

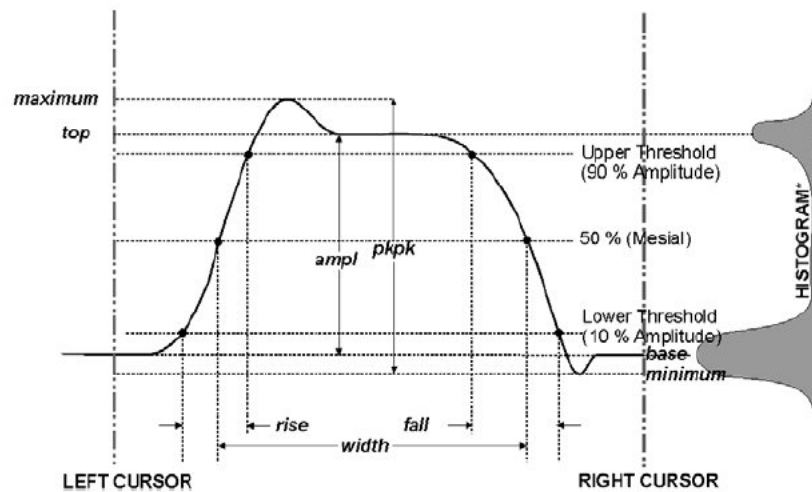
La prise en compte d’une valeur du seuil du bas (10 % de la valeur du *top*) et du seuil du haut (90 % du *top*) permet de définir le début et la fin des temps de montée et de descente.

Enfin, la largeur du signal (*width*) est définie à l’aide de la valeur moyenne du signal (50 % du *top*).

L’exemple de l’impulsion électrique (figure 6.3), enregistrée lors de tests sur l’alimentation des QCL, nous montre bien l’importance d’utiliser ces paramètres pour avoir une description précise des phénomènes observés (Nous pouvons voir par exemple ici que les temps de montée et de descente sont importants ; cela est dû à la nature des sondes utilisées pour effectuer la mesure).



(a) Description en français



(b) Description en anglais

Figure 6.2. : Schéma d'une impulsion plus réaliste.

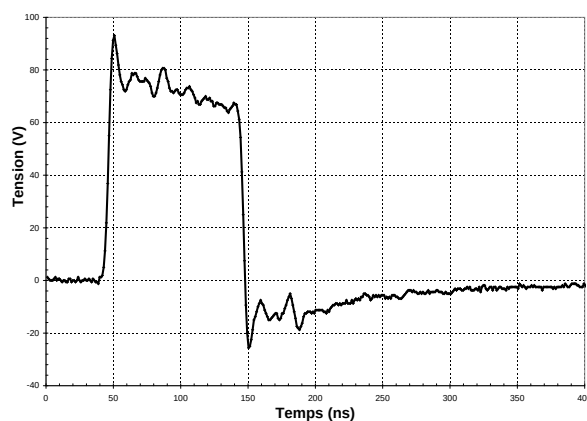


Figure 6.3. : Enregistrement d'une impulsion électrique.

6.2. L'impulsion lumineuse

La description d'une impulsion lumineuse nanoseconde peut tout à fait se faire à l'aide des outils présentés dans le paragraphe précédent. Cette impulsion possède en effet une largeur temporelle (W), ainsi qu'une amplitude de signal correspondant à son intensité. Cette intensité lumineuse possède un maximum, un minimum, une valeur crête à crête, etc. C'est son **caractère temporel**.

Mais une impulsion lumineuse comporte une information supplémentaire de grand intérêt pour la spectroscopie, c'est son **caractère fréquentiel**. En effet, une impulsion lumineuse est un signal composé d'une succession d'ondes lumineuses comportant chacune une certaine longueur d'onde d'émission. Ce sont ces deux informations qu'il faut prendre en compte simultanément pour comprendre ce qu'est une impulsion lumineuse. Pour cela, la représentation bivariable permet de comprendre graphiquement, et sans avoir à rentrer dans le formalisme de la représentation temps-fréquence, à la fois la dépendance en temps et en fréquence du signal [85, 86].

Ainsi, un signal dont l'amplitude varie temporellement, mais dont la fréquence reste fixe et monochromatique, pourra être représenté par la figure 6.4(a).

Si le signal possède, en plus de sa variation temporelle, une dépendance en fréquence, il sera schématisé par la figure 6.4(b). Un tel signal est dit « chirpé », c'est-à-dire qu'il possède une dérive en fréquence. Ici la dérive est linéaire et est caractérisée par le paramètre de *chirp* égal à la pente α . Le Fabry-Pérot est un excellent outil pour déterminer cette valeur du *chirp*.

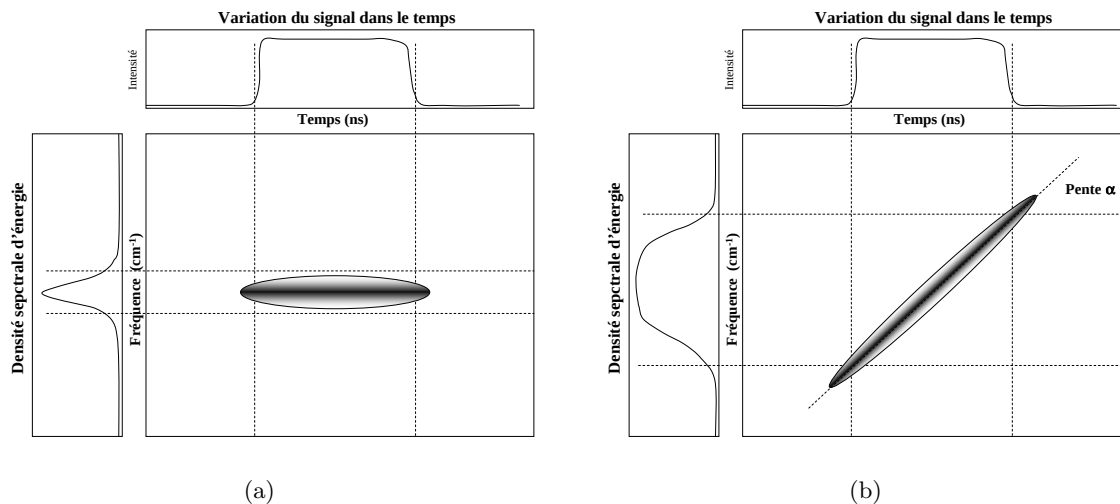


Figure 6.4. : Représentation bivariable des impulsions. (a) L'impulsion possède une émission monochromatique fixe. (b) L'impulsion possède une émission monochromatique linéairement variable au cours de temps (l'impulsion est dite « chirpée »).

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter la technique permettant d'obtenir des spectres d'absorption directe à partir des lasers commerciaux de chez Alpes Lasers travaillant en mode pulsé. Nous verrons alors que la méthode dans sa généralité est assez proche de l'enregistrement d'un spectre avec un QCL CW. Dans un premier temps, nous présenterons les différents éléments du montage expérimentale ainsi que leurs rôles respectifs puis, dans un second temps, nous présenterons le principe de la commande du laser en régime pulsé ; nous finirons ce chapitre par une présentation de notre technique d'acquisition.

7.1. Montage expérimental

La figure 7.1 représente le principe général d'un montage permettant d'enregistrer des spectres d'absorption directe par la technique dite *pulse to pulse*.

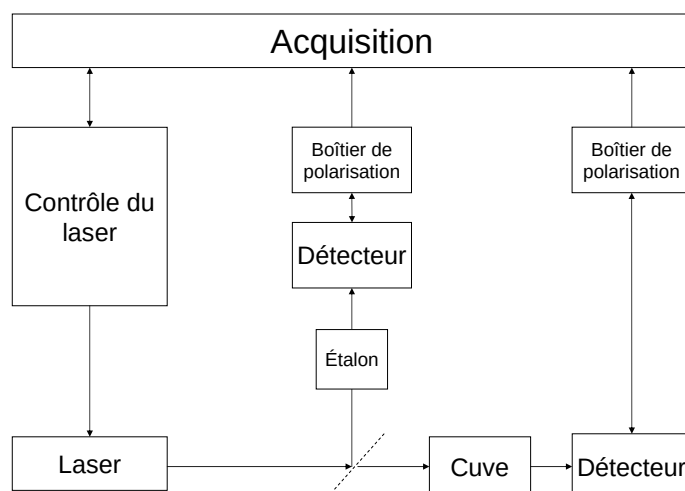


Figure 7.1. : Schéma général d'un montage d'absorption directe en *pulse to pulse*.

Tout comme dans l'absorption directe en régime continu, le faisceau laser est séparé en deux voies. L'une permet d'enregistrer les franges d'un étalon en Ge, établissant ainsi une échelle

en fréquence, et l'autre permet d'enregistrer l'absorption du faisceau à travers une couche de gaz contenue dans une cuve. La variation en fréquence du laser de manière régulière rend ainsi possible le balayage d'une ou plusieurs raies d'absorption du gaz. La seule spécificité dans ce cas est que le faisceau laser n'est pas continu. Ainsi, tous les appareils doivent être synchronisés pour suivre le parcours d'une impulsion sur la voie cuve ainsi que sur la voie Fabry-Pérot. Une première impulsion sera donc enregistrée pour un point de fonctionnement du laser spécifique correspondant à une fréquence σ_1 ; puis, le point de fonctionnement du laser est modifié (nous verrons comment dans la suite de ce chapitre) pour que le laser émette sur une fréquence σ_2 ; nous enregistrons alors cette nouvelle impulsion et, d'impulsion en impulsion, nous reconstituons le spectre. C'est pourquoi cette technique est appelée *pulse to pulse* ou encore « interpulse ».

7.2. Les QCL de chez Alpes Lasers

La structure en puits quantique des lasers Alpes Lasers est réalisée à l'aide de succession de dépôt de couche d'InGaAs et d'AlInAs sur une base d'InP. Le tout est placé dans une cavité Fabry-Pérot sur laquelle a été déposée une structure DFB. Le composant est placé dans le LLH (pour *Laboratory Laser Housing*), représenté schématiquement par la figure 7.2, qui assure à la fois l'arrivée de l'alimentation du laser (amené par le *copper grid*) et l'apport en chaleur ou en froid (assuré par un module Peltier). Le boîtier reste dans l'ensemble peu encombrant ($10 \times 5 \times 3,5$ cm) ce qui est très appréciable pour envisager des mesures transportables.

7.3. La commande du laser

Tout comme dans le cas d'un laser alimenté en continu on distingue les deux commandes suivantes :

- l'alimentation en courant/tension ;
- le contrôle de température.

À chaque couple température/tension (T,U) correspond, tout comme dans le cas des lasers en continu, un point de fonctionnement. Le laser est accordable avec l'un et l'autre des paramètres. Cependant, le taux d'accord reste bien plus important avec la température qu'avec le courant ($\tau_T = 0,6 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ($\Delta T_{max} = 20 \text{ K}$) tandis que $\tau_U = 0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ ($\Delta V_{max} = 0,8 \text{ V}$)), ce qui permet, avec un balayage en température de couvrir une zone bien plus étendue.

7.3.1. Le contrôle de la température

La température est asservie par un montage à effet Peltier utilisant un circuit d'eau (eau du robinet). Le régulateur de température permet d'atteindre une plage de température

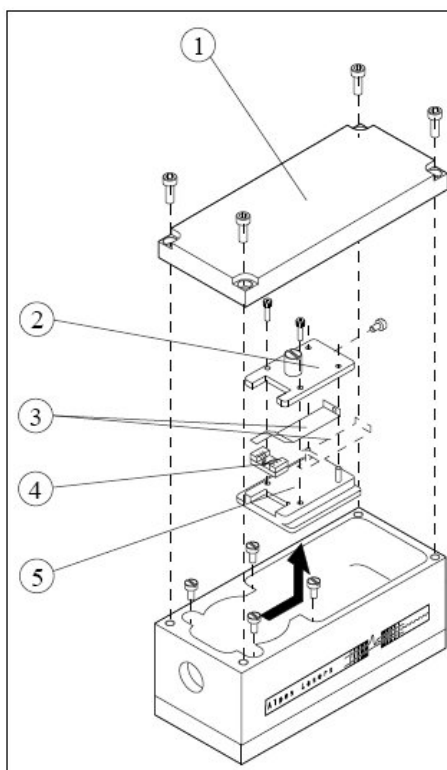


Figure 7.2. : Schéma du Boîtier LLH [87]

① Couvercle, ② Maintien du laser, ③ Contact de cuivre doré apportant le courant ; positionné à gauche ou à droite suivant si le laser est de type *UP* ou *DOWN*, ④ QCL, ⑤ Support du laser.

comprise entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui reste autour de la température ambiante d'où le terme de laser RT (*room temperature*). La commande du Peltier est assurée par un contrôleur de température ILX LDT-5980. Comme tous les lasers à cascade quantique, il est préférable de les faire fonctionner à faible température ; on a ainsi plus de puissance et une meilleure stabilité, puisqu'une meilleure dissipation thermique. Cependant, la température de l'eau en sortie du robinet étant autour de $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($11\text{ }^{\circ}\text{C}$ en hiver, $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ en été) il est parfois difficile d'atteindre une température de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, car nous sommes, dans ce cas, dans les limites du Peltier (courant maximum acceptable de 5 A). Le contrôleur ILX, contrairement au Lakeshore (voir chapitre 5 sur le QCL Thalès en CW), ne permet pas de faire des rampes de température. Nous avons dû trouver une solution alternative, en commandant le contrôleur par port GPIB à l'aide du programme réalisé sous Labview. Cette méthode ne permet pas réellement de faire une rampe de température, puisqu'il n'y a pas de *feedback* de type PID à proprement parlé, mais cela permet de rentrer successivement une consigne de température. Au cours de chaque acquisition, nous enregistrons la température afin de ne chercher à interpréter les spectres uniquement dans les zones où la variation de température est linéaire. La figure 7.3 montre un exemple de rampe de température réalisée. Nous voyons alors que le début de la rampe n'est pas linéaire (à cause de l'inertie thermique du boîtier LLH). Puis, le régime linéaire s'installe jusqu'à la fin de l'acquisition. Plusieurs essais pour différentes vitesses de rampe de température nous ont montré que celle-ci devait rester inférieure à 5 K/min , car, dans le cas contraire, le contrôleur ne suit plus. Il est à noter également que pour faire une rampe efficace,

celle-ci doit se faire dans le sens opposé du retour à la température de l'eau, de façon à ce qu'il y ait toujours une résistance à l'établissement de la température. Dans le cas contraire, étant dans le sens de l'équilibre, l'établissement de la température se fait de manière plus rapide que les consignes successives et le contrôleur de température cherche alors à revenir à la température de consigne, ce qui se traduit par des oscillations.

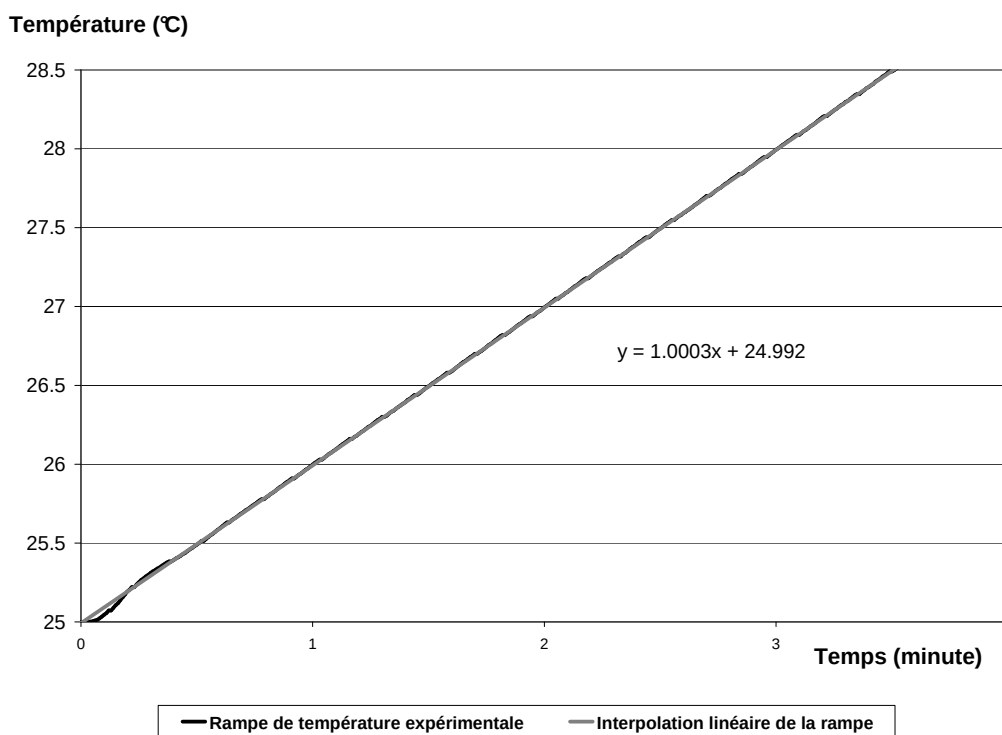


Figure 7.3. : Enregistrement de rampe de température à 1 K/min.

7.3.2. Le contrôle de l'alimentation

Celle-ci est composée d'une chaîne d'appareils permettant de passer d'une commande électrique d'impulsion à l'impulsion réellement envoyée au laser. Le diagramme de la figure 7.4 reprend le rôle de chaque appareil utilisé dans la « chaîne d'alimentation ».

Le générateur d'impulsion (BNC modèle 565) :

Dans un premier temps, nous avons besoin d'un générateur d'impulsion. Celui-ci ne sert pas directement à alimenter le laser en courant, mais détermine la largeur de l'impulsion et le taux de répétition. Il n'a donc pas besoin d'être très puissant, en revanche il doit être le plus précis possible. Il doit notamment produire des impulsions avec des temps de montée et de descente les plus courts possible. En effet, si l'impulsion de début de chaîne est déjà trop apodisée cela se retrouvera d'autant plus en fin de chaîne. Dans notre cas, nous utilisons le

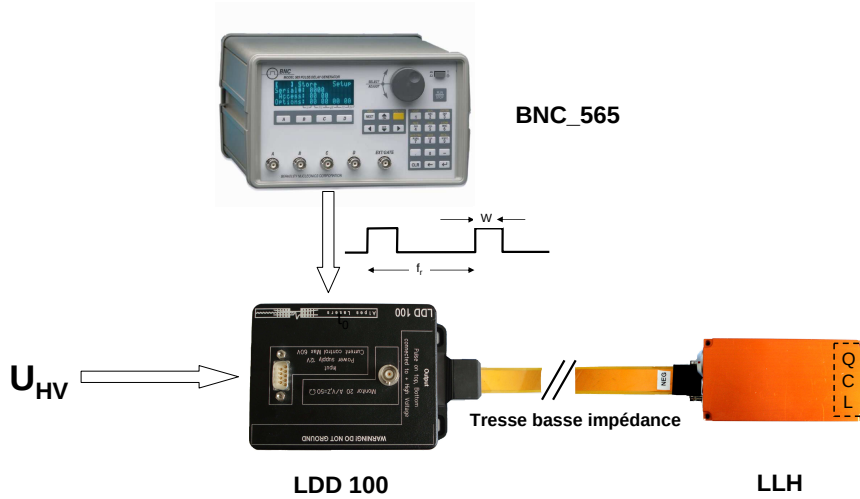


Figure 7.4. : Diagramme de la chaîne d'alimentation.

générateur d'impulsion Berkeley Nucleonics Corporation modèle 565 (BNC 565). Il y a toutefois une certaine contrainte de tension minimale pour le générateur d'impulsion.

Le LDD 100 (*Laser Diode Driver*) :

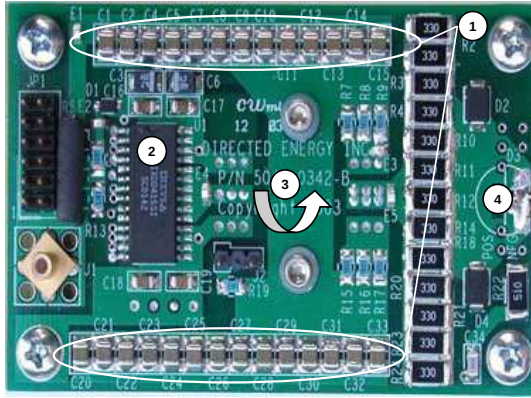
Cet appareil nous a été fourni par Alpes laser dans le *starter kit* des lasers pulsés. Le LDD applique au QCL la tension U_{HV} durant le temps défini par le BNC. Le cœur du LDD est une carte DEI PCO-7120 ⁽¹⁾ [88] (*Laser Diode Driver Module*) (voir figure 7.5). Les trois principaux éléments de cette carte sont : un MOSFET, un banc de capacités et un circuit logique de régulation.

Le principe est de charger, à l'aide d'un générateur de tension régulée U_{HV} , un banc de capacités montées en parallèle (c'est-à-dire une capacité équivalente de grande valeur et de résistance équivalente très faible). Ces capacités vont emmagasiner une grande quantité d'énergie à l'aide d'un courant moyen restant modéré et pouvoir la restituer sur un temps très court. Le circuit logique, qui reçoit la commande du générateur d'impulsion, commande le MOSFET ; cet ensemble (circuit+MOSFET) forme en quelque sorte un interrupteur logique extrêmement rapide ($\langle t_r \rangle = 8$ ns d'après les données constructeur) qui commande, comme nous allons le voir, l'injection du courant dans le QCL.

La figure 7.5(b) est une représentation simplifiée du schéma électrique de la carte DEI. On remarque en plus des éléments présents sur la photographie :

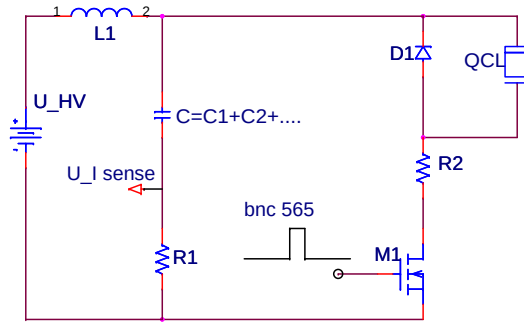
- la résistance R_1 : cette résistance de $50\ \Omega$ permet, en se plaçant à ses bornes, de visualiser la forme de l'impulsion injectée dans le laser. Le nœud correspondant à cette résistance est appelé i_{sense} puisqu'il permet, à partir de la valeur de R_1 , d'avoir une idée de la

⁽¹⁾Manuel disponible sur http://www.ixyscolorado.com/pdf/pco-7120_manual.pdf



(a) Photographie du circuit PCO-7120.

① Nombreuses capacités montées en parallèle, ② Circuit logique, ③ De l'autre côté de la carte : le MOSFET, ④ Connexions du laser (via la tresse basse impédance).



(b) Circuit DEI équivalent

Figure 7.5. : Circuit DEI.

valeur du courant injecté ;

- une bobine L_1 dont le rôle sera précisé dans la suite de ce paragraphe ;
- une diode D_1 qui empêche toute injection de courant inverse dans le laser.

Le circuit possède deux temps de fonctionnement distincts définis par le signal du BNC :

1. L'état bas, entre deux impulsions ;
2. L'état haut, correspondant au temps d'impulsion.

Fonctionnement du circuit équivalent en état bas : lorsque l'on se trouve entre deux impulsions, le MOSFET agit comme un interrupteur ouvert. Ainsi, seule la partie du circuit avec les capacités est à prendre en compte (voir figure 7.6). Nous sommes dans un temps de charge des capacités à tension constante.

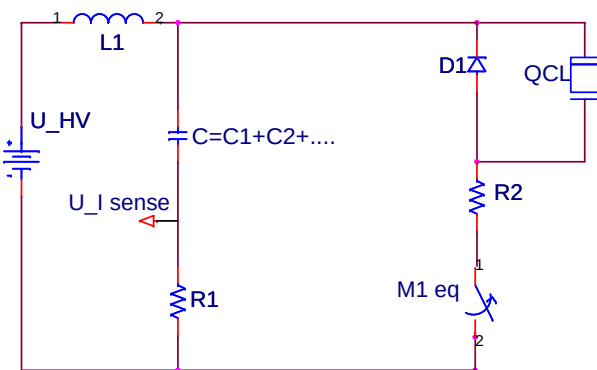


Figure 7.6. : Représentation simplifiée du circuit de commande du laser lorsque celui-ci est en état bas.

Fonctionnement du circuit équivalent en état haut : au cours de cet état (voir figure 7.7), le MOSFET agissant comme un interrupteur fermé, on applique aux bornes du QCL la tension U_{HV} . Le QCL possédant une impédance très basse, il crée un appel de courant très important mais, comme la bobine L_1 limite le temps de réponse de l'alimentation, l'alimentation ne peut pas fournir le courant nécessaire. Seules les capacités peuvent le faire et elles entrent donc dans une phase de décharge. Le temps de l'impulsion reste cependant suffisamment court pour ne pas décharger entièrement les capacités et pour que la variation de courant ne soit pas vue par l'alimentation qui conserve, de ce fait, un courant moyen constant.

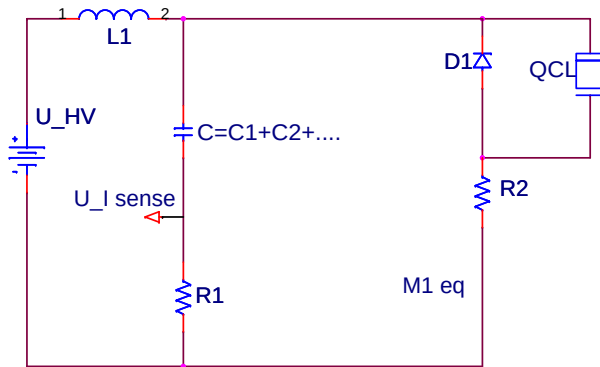


Figure 7.7. : Représentation simplifiée du circuit de commande du laser lorsque celui-ci est en état haut.

En plus de la carte DEI, le LDD 100 possède un circuit permettant d'ajouter une rampe de courant [87], encore nommée Bias-T (voir figure 7.8). Le circuit du Bias-T est composé d'un transistor qui maintient un courant dont la valeur dépend de la tension qu'il reçoit sur sa base. Ce circuit est connecté au nœud Bias-T (voir figure 7.8) de manière à ce que ce courant traverse le QCL et que celui-ci provienne de l'alimentation U_{HV} . Une bobine L_2 du circuit de Bias empêche toute variation brusque du courant lorsque le circuit DEI est en état haut. Il est à noter que, dans ce cas, un courant circule en permanence dans le QCL, c'est pourquoi celui-ci doit rester faible pour ne pas risquer d'endommager le laser. Ce courant a pour but de créer un léger Δi permettant un petit ajustement de la fréquence d'émission du laser. Dans les faits, nous n'appliquons sur la base du transistor une rampe en forme de dents de dents de scie à l'aide d'un simple générateur de fonction (GBF). Ce dispositif demande la plus grande prudence lorsqu'il est utilisé, afin de ne pas perturber les phases d'impulsions et de ne pas risquer d'envoyer un courant trop fort. Par exemple, la rampe ne doit pas dépasser une fréquence de 100 Hz et la tension appliquée sur la base du transistor est comprise entre 0,5 et 3 V ce qui est tout juste suffisant pour créer une légère modulation de la fréquence de laser comme nous le verrons dans le chapitre 13 de ce manuscrit.

7.4. Principe de la technique et de la méthode d'acquisition

La technique a été présentée pour la première fois par Namjou *et al.* [89] en 1998. Le principe est d'envoyer, à travers un échantillon gazeux, une succession d'impulsions courtes

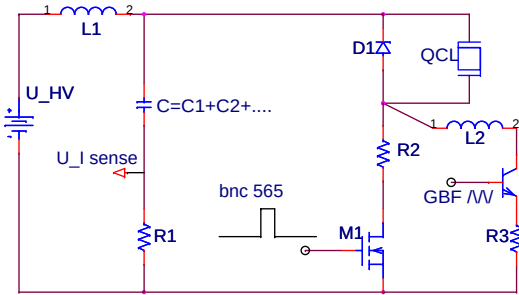


Figure 7.8. : Schéma électrique du circuit d'alimentation avec le Bias-T.

($\approx 15\text{ns}$) dont la longueur d'onde d'émission est pilotée par une rampe de courant ou de température. La figure 7.9 est une représentation générale du principe de la technique.

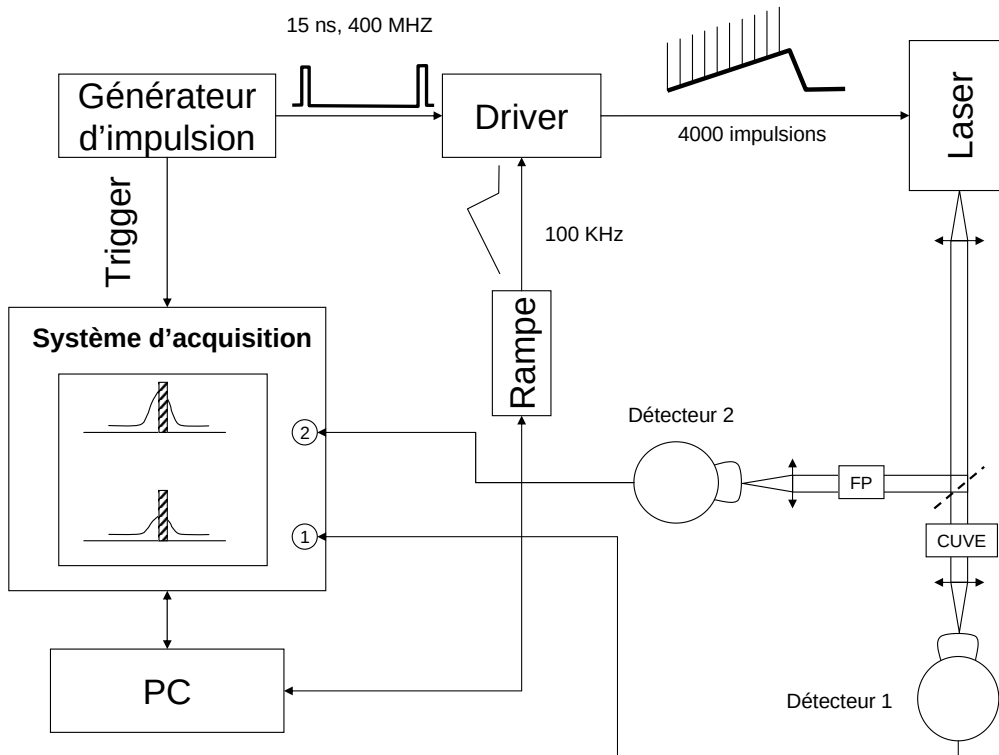


Figure 7.9. : Synoptique du principe *pulse to pulse*.

Différentes méthodes pour acquérir le signal après passage de la cuve sont envisageables. Beaucoup d'auteurs utilisent un *gated integrator* (encore connu sous le nom de *Boxcar Averager*) comme, par exemple [90, 91, 92]. Ce système permet d'intégrer le signal reçu par le détecteur durant un temps fixé. Pour pouvoir suivre le signal, le *gated integrator* est synchronisé sur la même horloge de référence que celle qui délivre les impulsions au laser. La donnée recueillie est donc proportionnelle à une densité d'énergie.

Une autre possibilité pour mesurer les impulsions est d'utiliser un système *Track and Hold* comme [93], dont le principe est assez similaire au système précédent. La différence est que cette fois-ci, le signal de sortie n'est pas le résultat de l'intégration de l'impulsion, mais correspond à une valeur prise en un point (en général le maximum) qui est maintenu dans un *buffer* le temps nécessaire à ce que la donnée soit transférée par l'acquisition. Pour être efficace, le système doit posséder une bande passante assez grande. La valeur la plus courante trouvée dans les publications se situe autour de 350 MHz.

Quel que soit l'appareil, les données extraites de l'impulsion sont ensuite envoyées à une carte d'acquisition ; celle-ci limitera alors le nombre d'échantillons par seconde, mais, avec une rampe de température, la carte DAQ que nous avons utilisée pour les enregistrements en régime continu pourrait être suffisante (200 kilos échantillons par seconde (KS/s)).

Une autre alternative, que nous avons employée, consiste à utiliser à la place du *Gated Integrator* (ou du *Track and Hold*) un oscilloscope numérique. Il est également synchronisé sur l'horloge du générateur d'impulsion. L'oscilloscope doit être aussi assez rapide pour ne pas introduire de fonction d'appareil. Celui dont nous disposons dans un premier temps au laboratoire, est un oscilloscope numérique **Lecroy Waverunner LT264M**. Il possède une bande passante de 350 MHz et une fréquence d'échantillonnage de 2 GS/s, le tout avec une résolution de 8 bits. Par rapport au calibre de temps que nous utilisons en général pour décrire l'impulsion (l'impulsion complète est décrite en 100 ns), cela signifie que nous disposons d'une profondeur mémoire de 200 pts ⁽²⁾, ce qui est suffisant pour notre étude.

Cet oscilloscope offre de nombreuses possibilités de méthode d'enregistrement. On peut, par exemple, enregistrer directement des données, comme la valeur du maximum de l'impulsion (V) ou bien encore l'aire sous l'impulsion (V.s).

Pour l'acquisition, nous avons développé un programme sous *Labview*. Il permet de piloter la rampe de température et, dans le même temps, d'acquérir les données provenant de l'oscilloscope. La figure 7.10 représente une capture d'écran du programme d'acquisition. Il permet d'enregistrer de une à quatre voies de l'oscilloscope tout en sélectionnant la donnée enregistrée (Max, Min, Ampl, Impulsion complète). On peut, par exemple, enregistrer la valeur du maximum de l'impulsion pour la voie Fabry-Pérot et enregistrer l'impulsion complète pour la voie spectre. Cette flexibilité dans le choix de la mesure à effectuer nous a permis de faire des comparaisons entre différentes méthodes d'enregistrement afin de trouver la grandeur de l'impulsion dont l'enregistrement est le plus approprié pour la spectrométrie. Cette comparaison est détaillée dans le chapitre suivant dans lequel nous utilisons cette technique pour étudier la molécule d'ammoniac.

⁽²⁾ Une fréquence d'échantillonnage de 2 GS/s signifie que l'on peut espérer au mieux avoir un point toutes les demi-nanosecondes ($1/2 \cdot 10^9 = 0,5$ ns).

Donc, sur un enregistrement de 100 ns, nous disposons de 200 pts.

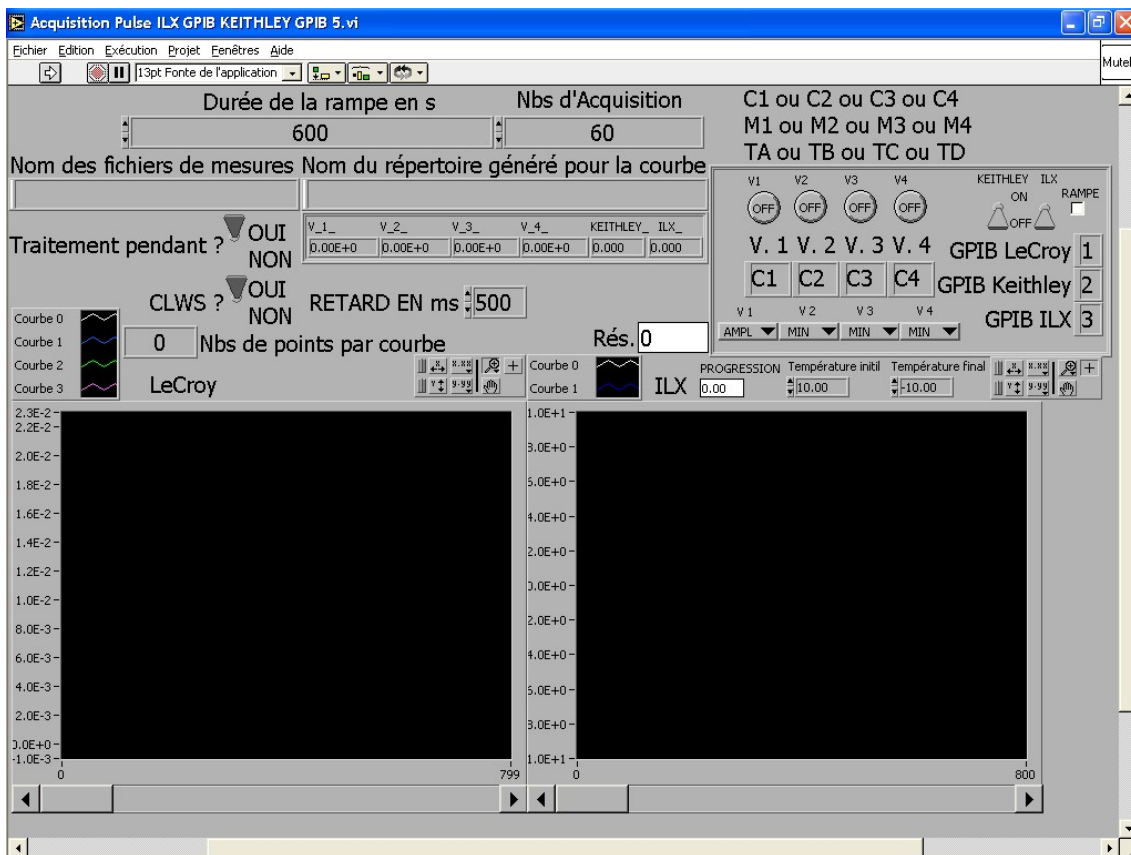


Figure 7.10. : Capture d'écran du programme d'acquisition développé sur Labview.

Spectrométrie de l'ammoniac par méthode *pulse to pulse*

8.1. Introduction

8.1.1. La molécule d'ammoniac



La molécule d'ammoniac est une molécule de symétrie C_{3v} . Les émissions d'ammoniac (NH_3) dans l'atmosphère sont issues principalement des activités agricoles (élevage et utilisation de fertilisants). L'ammoniac est le principal responsable des phénomènes d'acidification des eaux et des sols et d'eutrophisation des milieux aquatiques. Il peut provoquer une irritation des muqueuses, des yeux, de la trachée et des bronches [94]. NH_3 possède 4 bandes fondamentales :

- la bande ν_1 , centrée sur 3337 cm^{-1} (Symétrie A_1) *stretch* ;
- la bande ν_2 , centrée sur 950 cm^{-1} (Symétrie A_1) déformation ;
- la bande ν_3 , centrée sur 3444 cm^{-1} (Symétrie E) *stretch* ;
- la bande ν_4 , centrée sur 1627 cm^{-1} (Symétrie E) déformation.

Comme on peut le voir sur la figure 8.1 la bande ν_2 est bien sûr la plus intéressante puisque les intensités y sont les plus importantes et que ni le dioxyde de carbone, ni la vapeur d'eau n'interfèrent avec ces transitions.

8.1.2. Caractéristiques du QCL sb709UP

Pour l'étude de la molécule d'ammoniac, nous avons pu acquérir chez Alpes Lasers un QCL (référence : sb709UP) émettant autour de $10,34\text{ }\mu\text{m}$ (entre 967 et 970 cm^{-1}), c'est-à-dire centré sur les raies les plus intenses de la bande ν_2 . À l'heure actuelle, cette zone n'est toujours pas accessible avec des QCL CW RT. Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser sa puissance d'émission à l'aide d'un wattmètre OPHIR (modèle 10A-Cal) sur lequel le faisceau est focalisé. Cette mesure permet de se faire une idée des couples courant/température que nous allons pouvoir utiliser. Notons qu'avec un QCL en régime pulsé, la valeur mesurée correspond à une valeur moyenne. La figure 8.2 représente la mesure de cette puissance moyenne pour deux températures (à 0 et $10\text{ }^\circ\text{C}$) alors que le laser fonctionnait avec un dc de

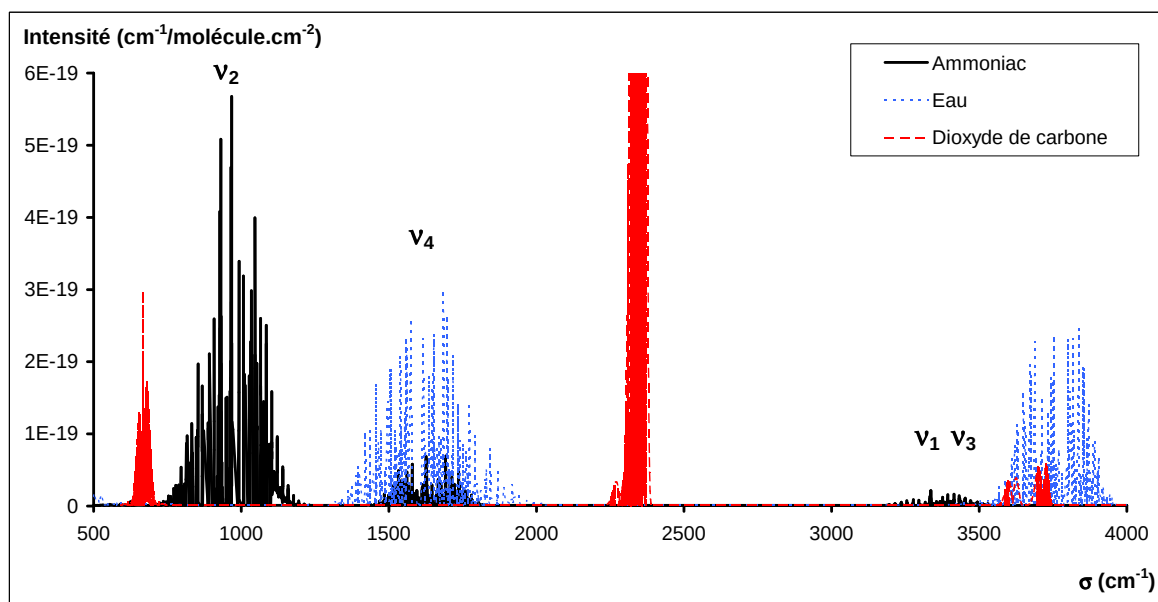


Figure 8.1. : Bandes fondamentales de l'ammoniac, de l'eau et du dioxyde de carbone.

2 % ($W = 50$ ns, $f_r = 40$ MHz). On voit par ailleurs que le laser possède un seuil autour de 8 V.

Dans le cas de la figure 8.2, si l'on utilise le laser avec un *duty cycle* de 2 %, cela veut dire que la puissance moyenne correspond à une émission sur 2 % du temps. Par exemple, pour le point de fonctionnement [0 °C, 11 V], on a une puissance de 50 mW (1 mW/0,02) au cours de l'impulsion. On voit bien là un énorme avantage du régime pulsé qui permet de fournir une énorme quantité d'énergie. On observe également que, comme tous les QCL, que la puissance diminue lorsque la température augmente.

Concernant les points de fonctionnement, Alpes Laser spécifie que le *duty cycle* ne doit pas dépasser 2 %. De plus, la longueur de l'impulsion W ne doit pas excéder 100 ns. La figure 8.3 montre donc les points de fonctionnement accessibles.

Les données fournies par Alpes Laser sont suffisamment précises et nous n'avons donc pas besoin d'utiliser le monochromateur pour connaître la zone d'émission. Un enregistrement d'un spectre à basse pression devait suffire à clairement identifier les points de fonctionnement nécessaires pour atteindre chaque raie d'absorption.

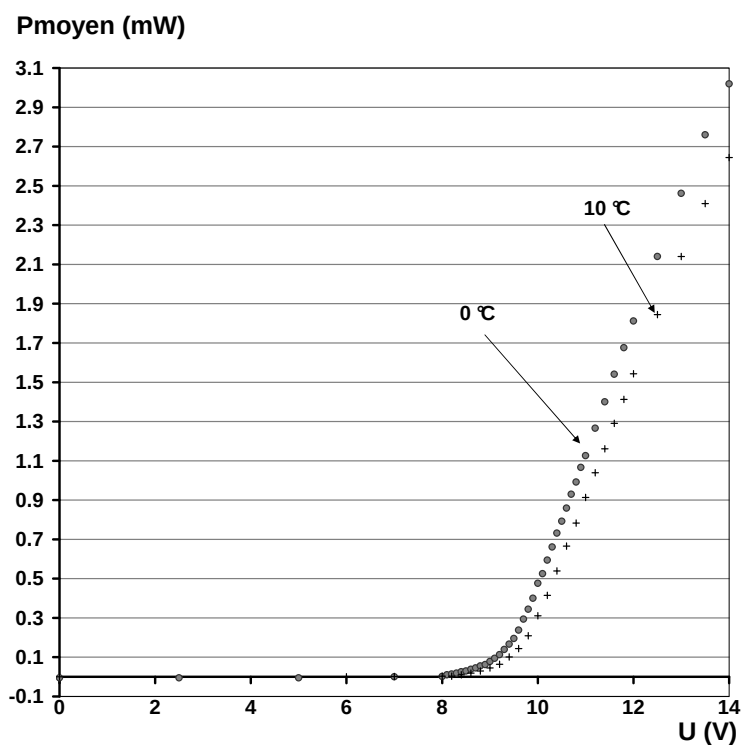


Figure 8.2. : Mesure de la puissance moyenne du laser sb709UP avec un dc de 2 %.

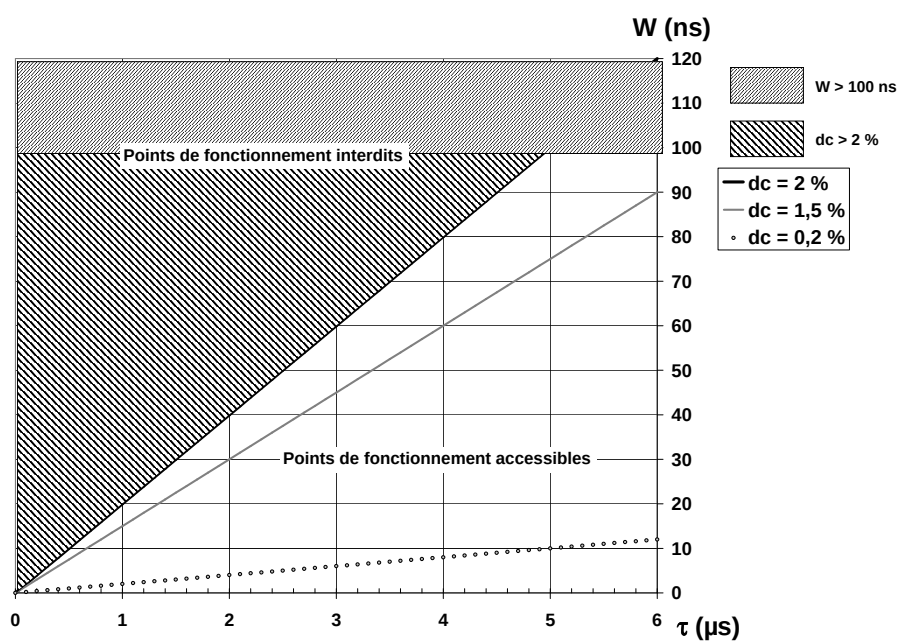


Figure 8.3. : Points de fonctionnement accessibles.

8.2. Résultats et critiques de la méthode

8.2.1. Présentation de la zone spectrale

Dans un premier temps, nous avons utilisé le laser à une consigne de 7 ns avec une répétition de $2,5 \mu\text{s}$. La figure 8.4 représente l'enregistrement d'une impulsion pour une même température et une même largeur de consigne. On voit bien que la largeur réelle est plus importante que la consigne ce qui correspond bien aux limites indiquées pour les appareils. La largeur minimale atteinte est d'environ 10 ns, mais lorsque le courant injecté dans le QCL augmente, la largeur de l'impulsion augmente également ; on voit par exemple que pour une tension de 12 V, la largeur réelle est de 17 ns.

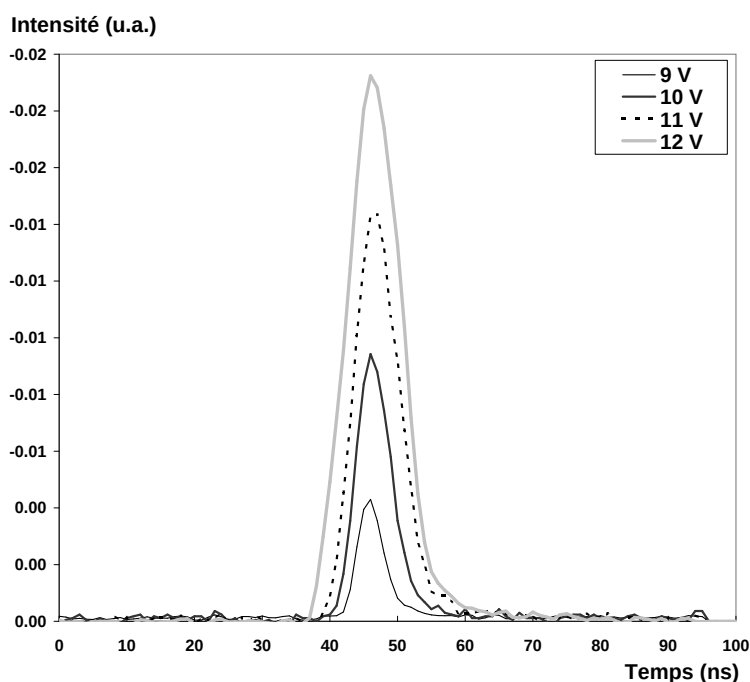


Figure 8.4. : Évolution de l'allure de l'impulsion avec la tension de consigne pour une température du laser de 26 °C et une largeur de l'impulsion de 7 ns à la commande.

Pour la reconnaissance de la zone, nous avons balayé toutes les zones accessibles en température avec un échantillon d'ammoniac d'une concentration de 100 % contenu dans une cuve de 19,76 cm de parcours pour une pression très faible (0,4 torr). Deux zones bien distinctes sont accessibles (voir figure 8.5) : une première zone, lorsque l'on descend la température en deçà de -20 °C , permet d'atteindre une raie isolée à $971,882028\text{ cm}^{-1}$ et une seconde zone, en augmentant la température au-dessus de 25 °C , permet d'atteindre une raie de plus grande intensité à $967,346340\text{ cm}^{-1}$. Pour cette étude, nous nous sommes concentrés sur la seconde zone, car elle offre la possibilité d'étudier plusieurs raies ; de plus, pour des raisons techniques de température, il est plus difficile d'atteindre la zone en deçà de -20 °C .

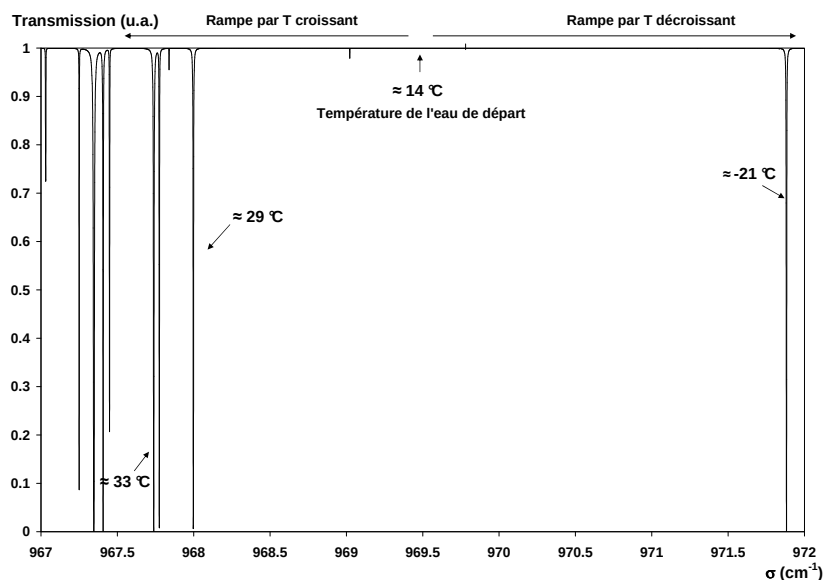


Figure 8.5. : Simulation de la zone spectrale accessible. Les températures indiquées sont les températures de consigne nécessaires pour atteindre la raie indiquée. Les flèches représentent le sens des rampes en température possibles à partir d'une eau stabilisée à 14 °C.

8.2.2. Différents tests d'enregistrement

Pour les mesures, nous avons essayé de reproduire les techniques d'acquisition du *gated integrator* ou du *track and hold*. Pour cela, nous utilisons les impulsions enregistrées successivement au cours de la rampe que nous traitons à l'aide d'un programme développé sous Matlab. Pour chaque impulsion, nous pouvons déterminer la valeur du maximum, de l'intégrale (entre des bornes que l'on peut définir) ou encore de l'amplitude (ampl.).

La figure 8.7 représente un des premiers spectres enregistrés en méthode *pulse to pulse*. Pour celui-ci, nous avons enregistré l'évolution du maximum de l'impulsion au cours de la rampe de température. Nous remarquons que les positions des raies sont bien respectées ; par contre, les intensités, les largeurs, ainsi que les formes générales ne correspondent pas du tout au spectre calculé. À la place de chaque raie, nous observons plusieurs pics successifs.

En effet, nous remarquons que chaque raie reproduit une figure de pics successifs dont l'intensité diminue progressivement jusqu'à revenir au niveau 1 de transmission. Cette observation a été faite par d'autres auteurs qui notent une asymétrie dans la fonction d'appareil sous certaines conditions ; par exemple Nelson *et al.* [95] (voir figure 8.6).

Comment expliquer ces oscillations ? Plusieurs pistes étaient alors envisageables :

- la méthode d'enregistrement : quelle grandeur décrit au mieux le spectre ?
- une fonction d'appareil (largeur du laser convoluée par bande passante du détecteur) expliquerait la reproduction du phénomène pour chaque raie, mais n'expliquerait pas vraiment la forme.

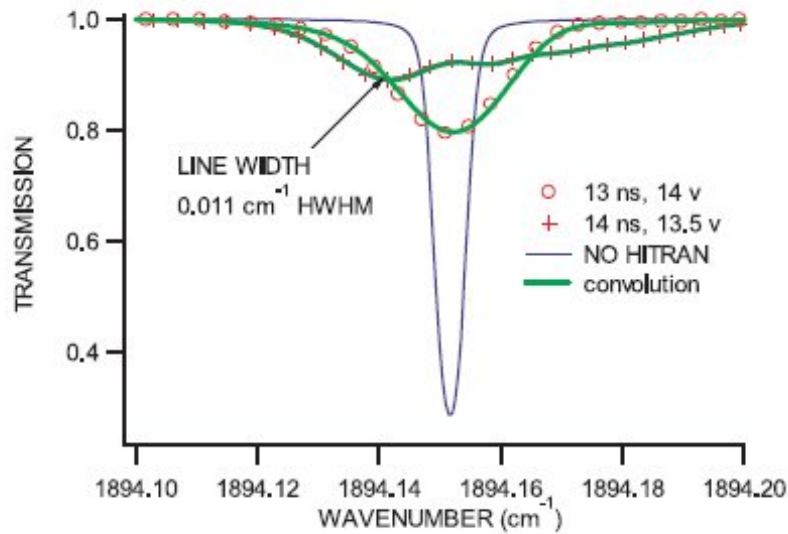


FIGURE 5 Nitric oxide transmission spectra for two laser pulser conditions. The calculated spectrum uses the NO line parameters from HITRAN at the experimental pressure (4 Torr) and temperature (296 K) with the NO column density adjusted to match the area of the experimental transmission spectrum

Figure 8.6. : Figure extraite de la publication de Nelson *et al.* [95] dans laquelle ils montrent une fonction d'appareil dissymétrique pour certaines conditions de fonctionnement du laser.

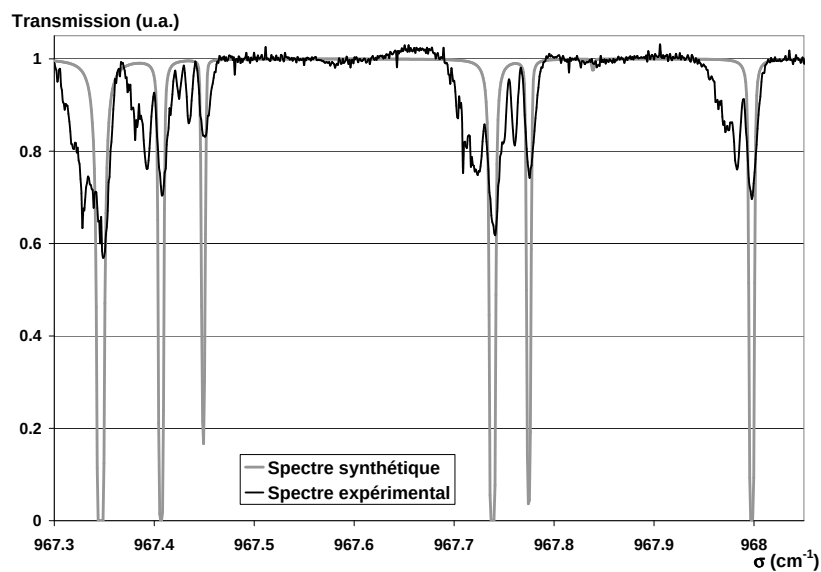


Figure 8.7. : Enregistrement d'un spectre d'ammoniac (100 %) à partir de l'évolution du maximum de l'impulsion au cours d'une rampe en température de 26 à 36 °C.

Comparaison de plusieurs méthodes d'enregistrement

Chaque impulsion à chaque température étant enregistrée au cours de la rampe, il était assez facile sous Matlab de faire différents tests d'enregistrement de spectre suivant la grandeur utilisée. La figure 8.8 montre l'étude de la raie à $967,997761\text{ cm}^{-1}$ suivant la méthode d'enregistrement. Nous ne remarquons pas de changement significatif suivant la méthode.

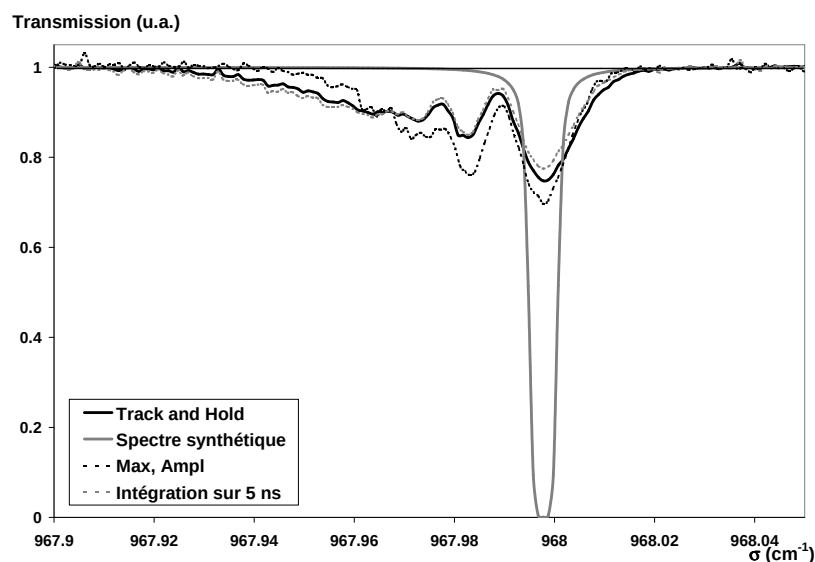


Figure 8.8. : Différents essais de méthodes d'enregistrement et conséquences dans l'allure du spectre enregistré. On notera que pour des impulsions courtes, les grandeurs amplitude et maximum de l'impulsion telles qu'elles ont été définies dans le chapitre 6 sont confondues.

Étude d'une possible fonction d'appareil

Beaucoup d'auteurs ont remarqué une diminution de la largeur de la fonction d'appareil lorsque le QCL fonctionne près du seuil [95, 96, 97, 98]. Pour vérifier s'il y a un impact, nous avons enregistré une succession de spectres pour une même rampe de température et un même échantillon de gaz (0,34 torr de NH_3 à 100 %) en changeant la tension de fonctionnement. Une partie des résultats de cette étude est présentée sur la figure 8.9. On voit une très nette diminution du phénomène de pics successifs lorsque l'on utilise le laser près de son seuil.

Cette observation, bien qu'allant dans le sens de la plupart des auteurs, ne permet pas vraiment de s'assurer qu'il s'agit d'une fonction d'appareil. Nous savons cependant que s'il s'agit de l'effet d'une fonction d'appareil, la valeur de l'intensité intégrée depuis ne doit pas être très différente de HITRAN. Pour la raie à $967,997761\text{ cm}^{-1}$, l'intensité de HITRAN est donnée pour être égale à $1,171 \cdot 10^{-19}\text{ cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$. Si l'on calcule l'intégrale du logarithme de la transmission, on calcule (voir équation de Beer Lambert 2.9) la grandeur

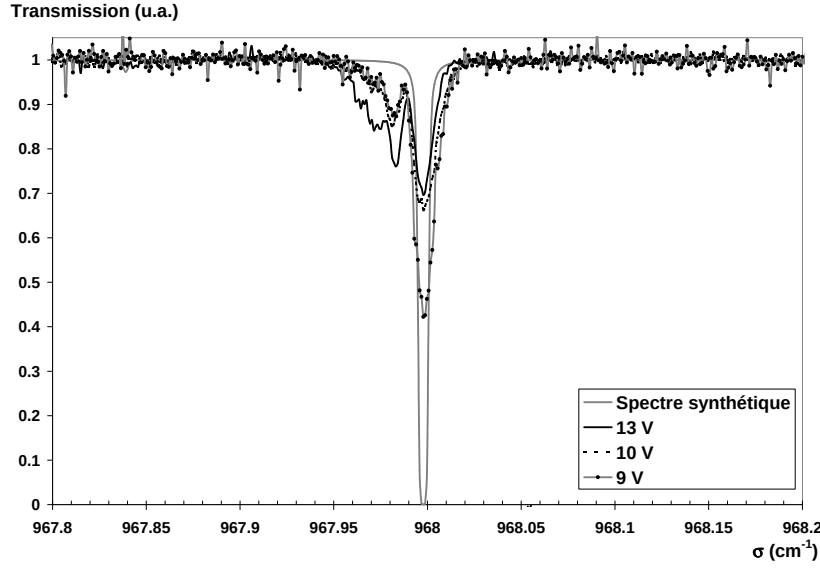


Figure 8.9. : Variation de l'allure du spectre en fonction de la tension de commande. Tous les spectres ont été obtenus à partir de l'évolution du maximum de l'impulsion.

suivante ⁽¹⁾ :

$$\int \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \int L \cdot \rho \cdot \epsilon \quad (8.1)$$

Si l'on note *Int* le résultat de cette intégrale, et sachant que $\rho = 1$ (NH₃ à 100 %) on a donc :

$$Int = L \cdot \int N(T, P) \cdot S_\nu^N(T) \cdot \Phi \quad (8.2)$$

Sachant la condition énoncée par l'équation 2.5, on arrive à :

$$S_\nu^N = \frac{Int}{L \cdot N(T, P)} \quad (8.3)$$

Avec nos conditions expérimentales ($P = 0,45$ mbar) et d'après l'équation 2.7, on peut calculer que $N(T, P) = 1,1156 \cdot 10^{-16}$ molécule/cm³. Par ailleurs, on sait que $L = 19,76$ cm.

Nous avons effectué le calcul de l'absorption pour cette raie à l'aide d'une petite routine sous Matlab (voir la figure 8.10). Nous obtenons alors une valeur de $0,0121232$ cm⁻¹ ce qui correspond à une valeur de l'intensité intégrée par molécule $S_\nu^N(T)$ de $5,4995 \cdot 10^{-20}$ cm⁻¹/molécule.cm⁻². Cette valeur est pratiquement deux fois plus petite que celle attendue par HITRAN ($1,171 \cdot 10^{-19}$ cm⁻¹/molécule.cm⁻²); une fonction d'appareil ne peut pas produire cet effet, un autre phénomène doit être à l'origine de ces observations.

⁽¹⁾Pour rappel : $\epsilon = N(T, P) \cdot S_\nu^N(T) \cdot \Phi$

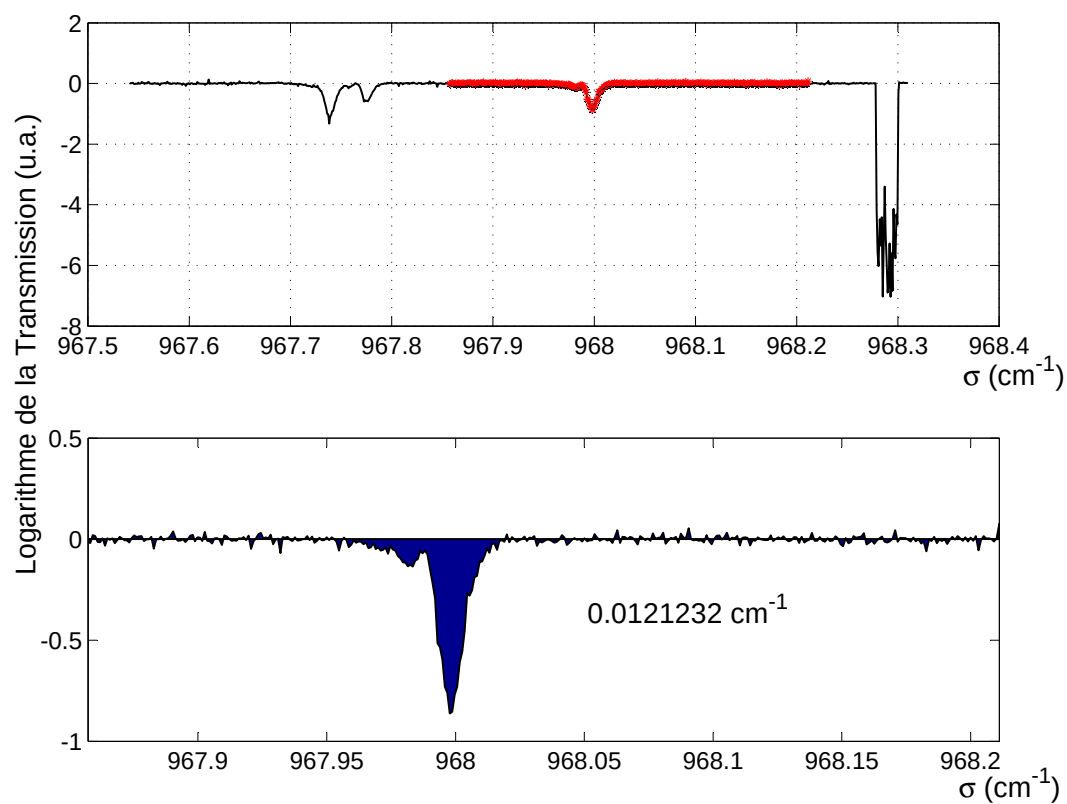


Figure 8.10. : Présentation du résultat du programme développé sous Matlab pour le calcul de l'intégrale sous la courbe. Le programme calcule dans un premier temps le logarithme de la transmission (en haut) puis l'utilisateur choisit la zone à intégrer que le programme calcule (en bas).

8.2.3. Un début de réponse

La figure 8.11 représente l'enregistrement avec cette technique d'un spectre à une pression de 6 mbar. À cette pression, il n'y a plus d'apparition de pics multiples et l'accord entre le spectre synthétique et le spectre calculé est bon. L'explication de la disparition de ces phénomènes de pics multiples a pu être identifiée par la suite comme des phénomènes de *rapid passage* ; tout ceci sera expliqué dans le chapitre 12.

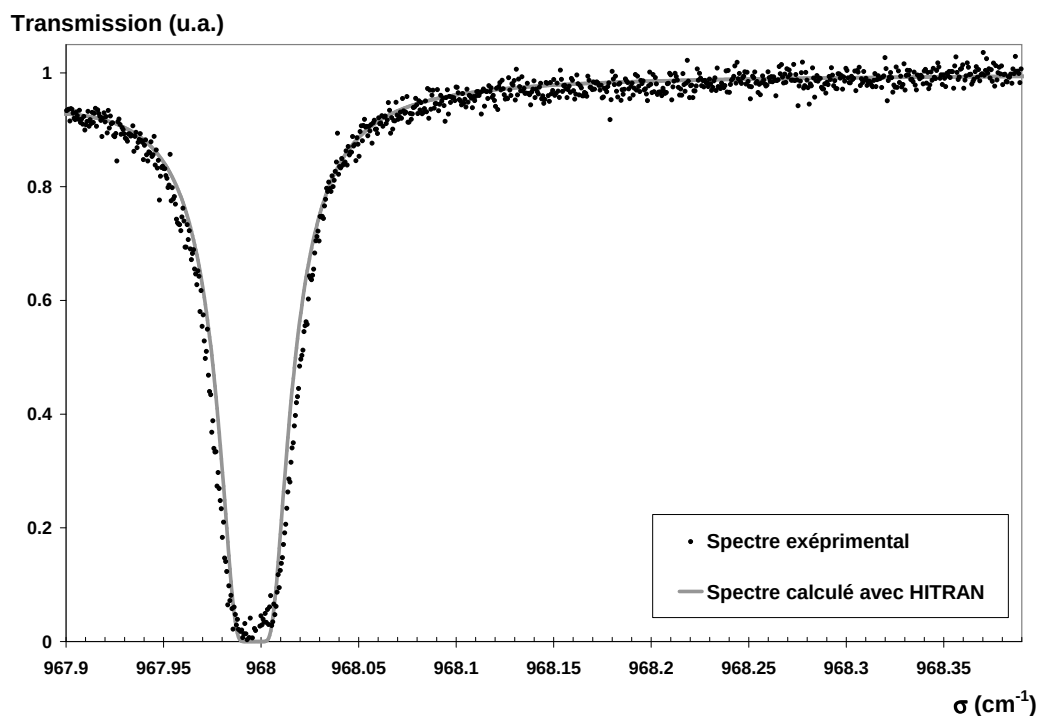


Figure 8.11. : Exemple d'un spectre enregistré par méthode *pulse to pulse* avec un échantillon de gaz pur et une pression de 6 mbar.

8.3. Essai de la méthode avec le laser THALES

Nous avons essayé d'utiliser cette méthode d'enregistrement avec le laser Thalès N119aL1. Pour l'alimentation, nous utilisons l'Agilent HP8114A qui permet d'envoyer directement l'impulsion d'alimentation dans le laser. La température, quant à elle, est régulée de la même manière que lorsque le laser fonctionnait en régime continu avec le Lakeshore modèle 340. Les détails expérimentaux seront présentés dans la prochaine partie (partie IV).

Comme pour le laser sb709UP, nous utilisons des impulsions de courte durée (≈ 20 ns) et puisque nous ne connaissons pas son comportement en régime pulsé nous analysons son émission spectrale à l'aide du monochromateur de Czerny-Turner (visible sur la photographie de la figure 5.2). Nous avons ainsi pu établir son émission spectrale pour plusieurs points de

fonctionnement en variant la température et/ou le courant d'alimentation. Malheureusement, et bien que le laser soit toujours centré autour de 1160 cm^{-1} , comme le montre la figure 8.12, nous n'avons pas trouvé de zone où le laser était monomode. Dès lors, il était impossible de procéder à l'enregistrement d'un spectre de SO_2 par méthode *pulse to pulse*.

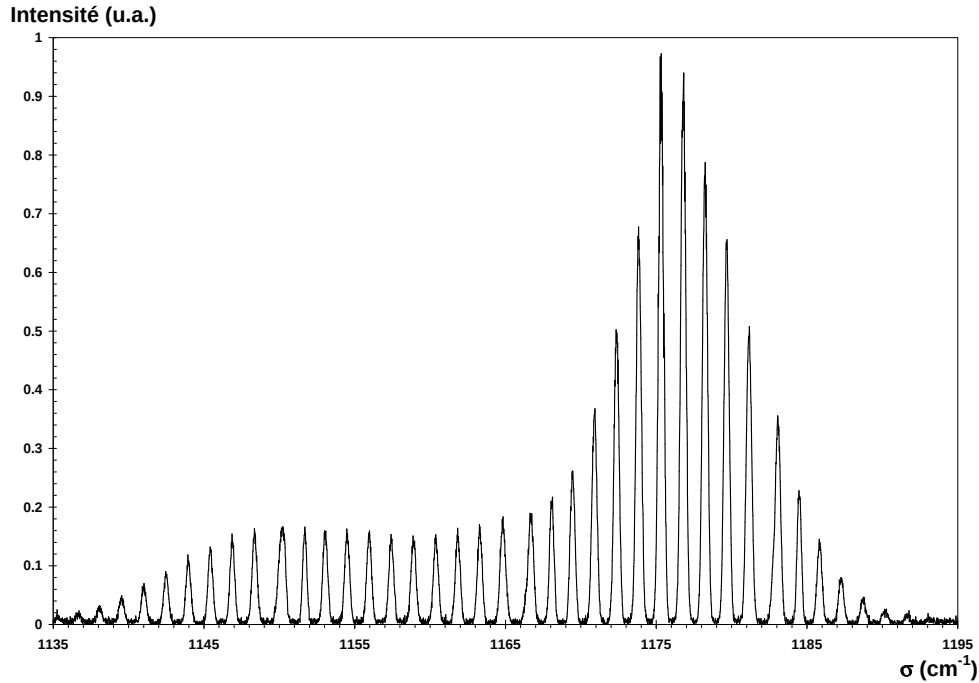


Figure 8.12. : Exemple d'un enregistrement des modes du laser Thalès N119aL1 en point fixe ($T = 95\text{K}$ et $U = 20\text{ V}$).

8.4. Conclusion

Le régime pulsé des QCL est un outil appréciable pour pouvoir travailler à température ambiante. Cela en fait des lasers dont l'encombrement est bien moins important qu'en régime continu, ce qui est fortement appréciable. On a vu que lorsque la pression est suffisamment importante, les spectres expérimentaux, bien que possédant une légère fonction d'appareil, peuvent être ajustés pour obtenir la mesure de concentration. À basse pression, en revanche, les spectres ne sont pas exploitables pour étudier les paramètres spectraux de la bande, car un phénomène, que nous avons pu identifier par la suite comme étant du "rapide passage" rend les spectres non ajustables avec la loi de Beer-Lambert. La mise en évidence du rapprochement de nos observations avec les phénomènes de *rapid passage* sera démontrée dans le chapitre 12.

Les résultats obtenus avec des QCL pulsés par la technique *pulse to pulse* n'étant pas entièrement satisfaisants, nous avons testé une autre technique, la technique « intrapulse ».

Ces résultats sont présentés dans la partie suivante.

Quatrième partie .

**Commande des QCL par impulsions
longues**

Principe de la méthode et adaptations expérimentales

9.1. Principe de la méthode

Le montage optique de cette méthode est assez similaire à celui que nous avons utilisé précédemment en impulsion courte. On a également recours ici à deux voies d'enregistrement, la voie spectre et la voie Fabry-Pérot et le schéma général d'acquisition est donc exactement identique à celui que nous avons présenté au chapitre 7 avec la figure 7.1. De plus, comme dans la technique précédente, les appareils doivent être synchronisés sur une horloge de référence afin de pouvoir suivre le signal impulsionnel. En revanche, le mode de fonctionnement est très différent. L'accord en fréquence a lieu à l'intérieur même de l'impulsion ce qui entraîne de profonds changements dans le pilotage et l'acquisition des mesures : c'est ce que nous développerons à la fin de ce chapitre.

9.1.1. *Frequency down-chirp*

Pour cette technique, on applique donc à un QCL des impulsions de grande largeur (> 100 ns). Ceci a pour conséquence de provoquer un échauffement continu de la température de la région active T_{act} du laser, car la dissipation thermique n'est pas instantanée. Or, nous avons vu qu'un changement de température entraîne un changement de la longueur d'onde d'émission au cours de l'impulsion ; c'est ce que l'on appelle *the frequency down-chirp*, la dérive en fréquence que nous avons déjà évoquée dans la présentation bivariable des impulsions lumineuses (voir chapitre 6). Si dans la technique *pulse to pulse* on cherche à limiter cet effet, dans cette technique, au contraire, on cherche à l'utiliser au maximum et donc, plus la largeur de l'impulsion sera grande, plus on pourra bénéficier de ce glissement en fréquence et balayer une large zone spectrale. On profite ensuite de ce balayage en fréquence pour enregistrer un spectre à l'intérieur même de l'impulsion. Cette idée a été utilisée en 2003 par Normand *et al.* [99] et Beyer *et al.* [100].

9.1.2. Présentation de l'instrument

La figure 9.1 montre la configuration de l'appareil développé. Comme nous l'avons dit, elle présente beaucoup de similitudes avec la méthode *pulse to pulse*. La principale différence est l'absence de génération de rampe puisque celle-ci est réalisée par le QCL lui-même. Dans cette méthode, l'acquisition enregistre obligatoirement l'impulsion complète et les détecteurs doivent être assez rapides puisque ce sont eux qui conditionnent la résolution de l'instrument comme l'expliquent Duxbury *et al.* [101]. La résolution $\Delta\nu$ est donnée par la relation :

$$\Delta\nu = \sqrt{C \cdot d\nu/dt} \quad (9.1)$$

où C est le facteur limitant (≤ 1) et $d\nu/dt$ correspond au facteur de *chirp* que nous avons appelé α lors de la présentation des impulsions chirpées.

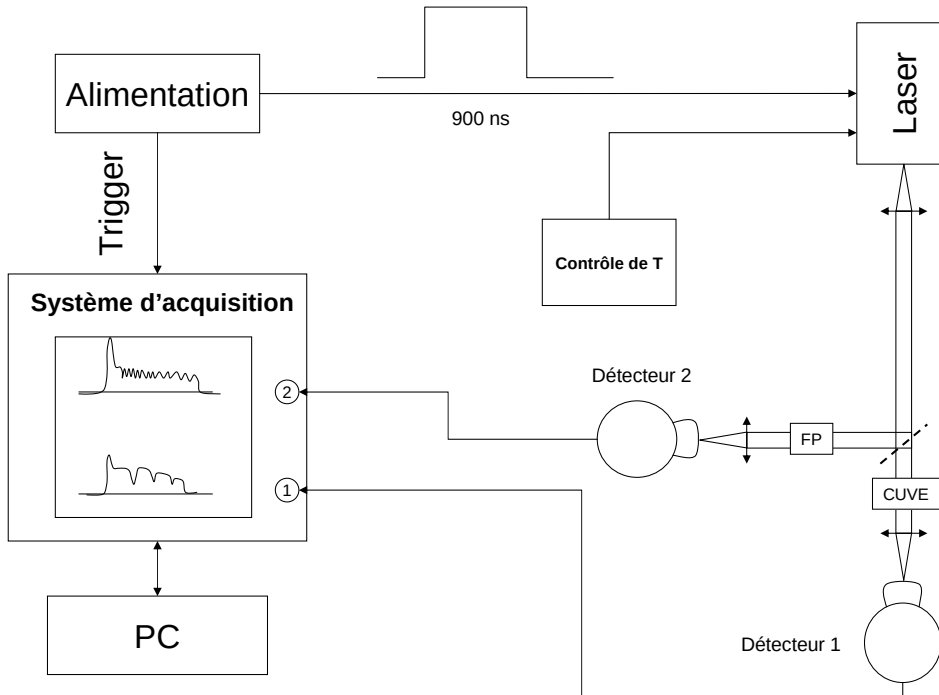


Figure 9.1. : Synoptique du montage intrapulse.

9.2. Mise en place du laser Thalès en mode pulsé

Pour cette étude, nous avons utilisé le même laser que celui utilisé pour l'étude des paramètres spectroscopiques du SO_2 (voir chapitre 5). En effet, puisqu'il fonctionne en régime continu, nous savions qu'il n'y avait aucun risque d'endommager le laser en lui appliquant des impulsions de longue durée. Nous avons remarqué auparavant que ce laser n'était pas

monomode en régime pulsé. Cela ne s'est pas avéré exact avec des impulsions longues : nous avons remarqué que le laser devenait monomode au bout d'environ 300 ns si l'on reste près du seuil.

Même en régime pulsé, ce laser doit fonctionner à température de l'azote liquide. Le cryostat que nous avons utilisé en régime continu n'était pas prévu pour cette utilisation. En régime pulsé, la basse impédance du laser requiert normalement l'utilisation d'une ligne basse impédance. Dans notre cas, il n'était pas possible de faire une traversée de type basse impédance avec le cryostat. On utilise à la place une alimentation haute tension possédant une impédance de sortie de 50Ω et l'adaptation est réalisée à l'intérieur du cryostat en plaçant une résistance d'environ 50Ω en série avec le QCL. J'ai donc procédé, dans un premier temps, à une série de tests afin de déterminer comment le système électrique du cryostat se comportait avec les impulsions. Il fallait notamment savoir si les autres voies (mesure de la température et alimentation du réchauffeur) n'étaient pas perturbées par l'impulsion. La figure 9.2 correspond à l'enregistrement simultané de l'impulsion envoyée à une résistance faisant office de QCL le temps des tests (la résistance est placée au même endroit que le QCL) et de l'une des voies des sondes de mesure de la température. Comme on peut le voir, l'impulsion ne présente pas une forme de simple porte, des oscillations apparaissent après le temps de montée et le temps de descente. La voie sonde n'est pas épargnée et subit également ces oscillations. Ces phénomènes sont assimilés à du couplage électromagnétique, c'est-à-dire que la variation brusque de courant associée à l'établissement de l'impulsion créent des hautes fréquences qui peuvent se transmettre aux autres voies par différents effets de couplage. Ces couplages peuvent être dramatiques pour les autres voies, la mesure de la température peut s'en trouver faussée et l'on risque de détériorer le réchauffeur. C'est pourquoi il est capital de bien comprendre les phénomènes en jeu afin de pouvoir trouver la meilleure solution aux problèmes. C'est le domaine de la compatibilité électromagnétique que nous présentons dans la partie suivante.

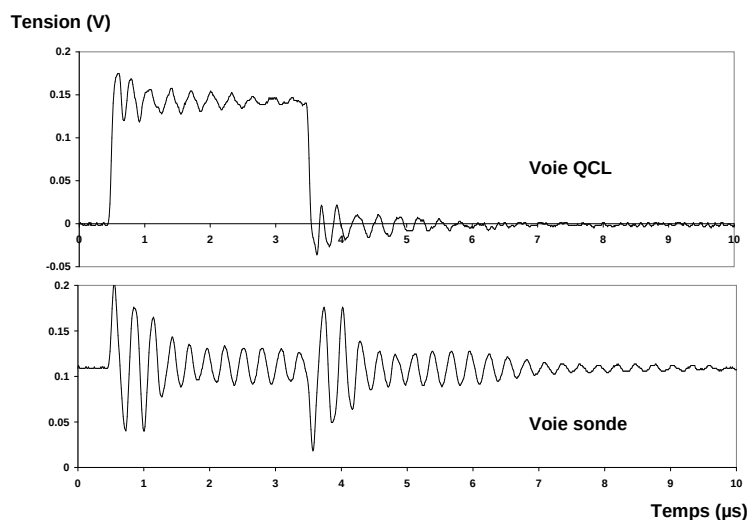


Figure 9.2. : Mise en évidence de phénomènes de couplage électromagnétique dans le cryostat au cours d'une impulsion de $3 \mu s$.

9.2.1. La compatibilité électromagnétique

La compatibilité électromagnétique (CEM) est un domaine qui recouvre tous les aspects de pollution électromagnétique dans son environnement [102]. Elle a pour but de caractériser l'aptitude d'un appareil ou d'un système à fonctionner dans son environnement électromagnétique, de façon satisfaisante et sans lui-même perturber les appareils environnants. Dans ce domaine, interviennent les notions de :

- générateur de perturbation ou source ;
- propagation de la perturbation, c'est le **couplage** ;
- l'élément qui subit la perturbation, ou victime.



On recense 3 principaux modes de couplage [103] :

Couplage par impédance commune

Ce couplage se produit lorsque les courants électriques de deux systèmes distincts empruntent un même trajet dont l'impédance n'est pas nulle. C'est par exemple le cas des retours de masse. La figure 9.3 illustre ce phénomène. Deux parties d'un circuit empruntent un câble au potentiel 0 V (fil de masse) qui possède dans les faits une petite impédance. Ainsi, le courant de retour de la première partie (source) du circuit provoque une variation du potentiel de référence de la deuxième partie du circuit (victime), puisqu'il existe aux bornes de cette impédance parasite un petit potentiel v_i . Ce phénomène est surtout observé avec les hautes fréquences pour lesquelles l'impédance d'un câble ne peut généralement plus être considérée comme nulle.

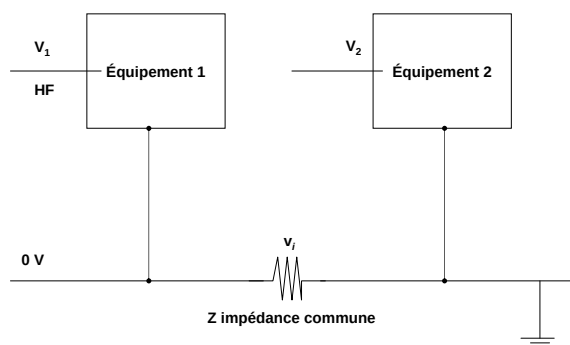
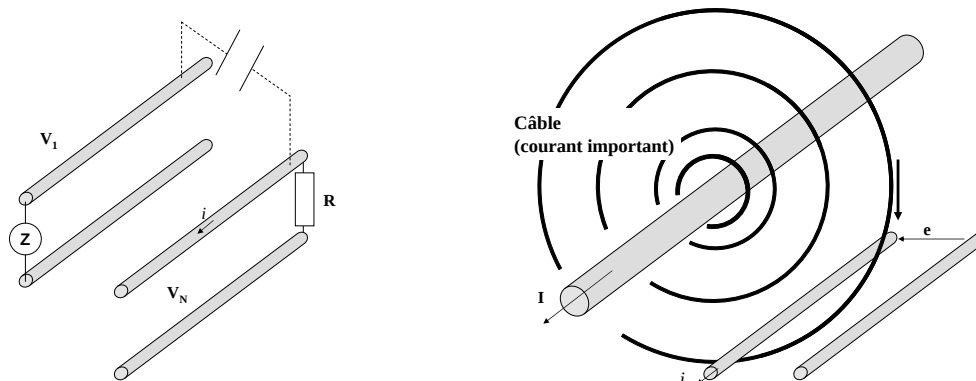


Figure 9.3. : Illustration du couplage par impédance commune. Deux équipements sont connectés à un même câble de masse. L'équipement V_1 fait circuler de la haute fréquence qui, une fois ramenée à la masse, engendre un potentiel parasite dû à l'impédance du câble de masse. Le potentiel de référence de l'équipement 2 s'en trouve modifié et le signal circulant dans l'équipement 2 est perturbé.

Couplage par diaphonie inductive ou capacitive

Ce type de couplage est aussi régulièrement appelé couplage câble à câble. Il résulte du fait que tout courant circulant dans un fil génère un champ électromagnétique qui peut être capté par les autres câbles d'un circuit. Si le champ créé est essentiellement électrique, cela revient à dire que deux conducteurs séparés par de l'air sont à deux potentiels différents ; nous avons donc l'équivalent d'une capacité, c'est donc de la diaphonie capacitive (voir figure 9.4(a)). Si, au contraire, le champ créé est essentiellement magnétique, il va induire des tensions perturbatrices dans des câbles proches (figure 9.4(b)) : c'est de la diaphonie inductive. Ce type de couplage peut également avoir lieu au sein d'un connecteur, le milieu n'étant plus de l'air, mais le semi-conducteur constitutif du connecteur. Les deux phénomènes ont souvent lieu en même temps et sont donc difficilement différenciables.



(a) **Diaphonie capacitive** : une variation brusque V_1 de tension entre deux fils génère un champ que l'on peut considérer essentiellement électrique à courte distance. Ce champ génère, par effet capacitif, une tension V_N dans d'autres fils proches. Un petit courant i va donc circuler dans les fils victimes.

(b) **Diaphonie inductive** : une variation de courant dans un câble génère un champ magnétique qui peut créer une force contre-électromotrice dans un câblage proche présentant une boucle de surface.

Figure 9.4. : Couplage câble à câble (diaphonie inductive ou capacitive).

Couplage champ à câble en mode commun ou différentiel

Ce type de couplage n'est pas très différent du couplage par diaphonie évoqué précédemment. La différence réside dans l'origine de la source qui, dans ce cas, est un champ extérieur. C'est le cas classique de l'antenne.

Solution de réduction des couplages électromagnétiques

Il est généralement très difficile de supprimer entièrement les couplages électromagnétiques. Il existe cependant quelques recettes applicables pour en réduire presque totalement les effets. Le tableau 9.1 présente quelques remèdes adaptés à chaque type de mode de couplage.

Type de couplage	Remède
Couplage par impédance commune	– liaison des chemins de câbles métalliques – utilisation de tresse plate – utilisation de filtre haute fréquence
Couplage par diaphonie capacitive ou de type champ à câble	– éloigner source/victime – plaquer les câbles victimes près des structures métalliques – ajouter des câbles de masse – blinder les câbles victimes avec un raccordement des deux côtés – filtre haute fréquence ou ferrites sur le câble victime
Couplage par diaphonie inductive	– réduction des surfaces de boucle de câblage (réduction de la taille des câbles) – torsadage des câbles de nature identique

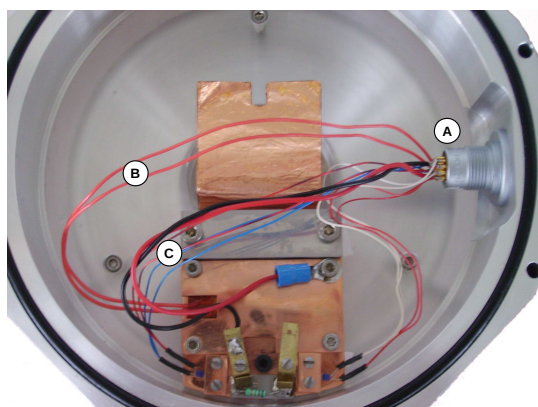
Tab. 9.1. : Remèdes correspondants à chaque type de mode de couplage [104, 105, 106].

9.2.2. Modifications apportées au cryostat

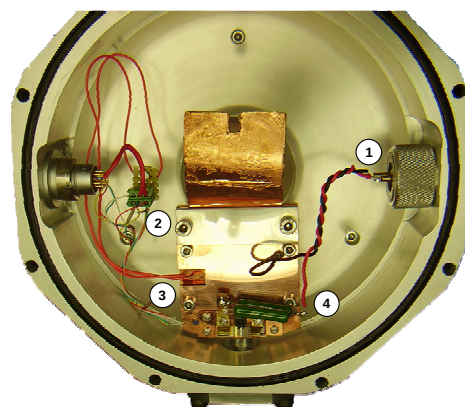
Dans notre cas, on peut difficilement envisager des couplages champ à câble, le cryostat étant naturellement blindé lorsqu'il est fermé (plusieurs centimètres de dural) et il n'y a pas d'impédance commune entre l'alimentation et les sondes. Le couplage existant est donc sans doute dû à de la diaphonie puisque l'alimentation du QCL fait passer un courant important et que tous les câbles sont proches au passage du connecteur.

Nous avons donc pris en compte les recommandations pour modifier la disposition des câblages à l'intérieur du cryostat. Pour cela, nous avons ajouté un connecteur adapté aux hautes fréquences (**Embase Fisher connectors DEE 105 A051-130**) pour séparer les câbles de l'alimentation du reste du montage. De plus, nous avons essayé de limiter au maximum les surfaces de boucles en réduisant la taille des fils du réchauffeur et de l'alimentation. Enfin, nous avons retiré une des sondes pour éviter d'avoir une sonde trop proche des câbles de

l'alimentation et les quatre fils de la sonde PT 1000 restante ont été torsadés entre eux afin de limiter les perturbations du champ magnétique créé par le passage du courant d'alimentation. La figure 9.5 montre la différence du bas du cryostat avant et après les modifications.



(a) **Bas du cryostat avant modification :** ① Un seul connecteur sert de traversée pour tous les câbles, ② Les câbles forment des boucles susceptibles de capter des rayonnements électromagnétiques par diaphonie, ③ Les câbles sont longs et non torsadés.



(b) **Bas du cryostat après modification :** ① Un nouveau connecteur a été ajouté pour la traversée de l'alimentation du laser, ② Les câbles ont été raccourcis et ne forment plus de boucles, ③ Les fils de sonde ont été torsadés, ④ Une des sondes dont les câbles étaient trop proches de l'alimentation a été retirée.

Figure 9.5. : Modifications apportées au cryostat du laser afin d'être mieux adapté aux hautes fréquences générées pendant l'impulsion.

Grâce à toutes ces modifications, la sonde ainsi que le réchauffeur ne sont plus perturbés par l'alimentation.

9.3. Système d'acquisition

9.3.1. Commande du laser

L'alimentation utilisée pour la commande du laser est un générateur de tension **Agilent 8114A** capable de délivrer directement des impulsions de haute tension. On a un contrôle direct, grâce au panneau avant de l'appareil, de la largeur de l'impulsion envoyée ainsi que de la fréquence de répétition (avec un contrôle direct de la valeur du *duty cycle*). Comme nous l'avons dit, la valeur de l'impédance du laser est très faible et nous devons procéder à une adaptation d'impédance en mettant, au plus près, une résistance de $50\ \Omega$ en série avec le laser que vous pouvez voir sur la figure 9.5(b) (composant de couleur verte). Ainsi, l'impédance de la charge équivalente (résistance + QCL) est équivalente à l'impédance d'entrée/sortie du générateur qui peut alors débiter du courant.

Le système de contrôle de la température est identique à celui que nous avons utilisé en régime continu (voir chapitre 5). Le laser est utilisé dans des conditions similaires avec une température de fonctionnement variant entre 85 et 150 K.

9.3.2. Acquisition des spectres

L'acquisition en intrapulse est finalement plus simple que celle en *pulse to pulse*, puisque l'enregistrement se fait pour un point de fonctionnement fixe du laser (la variation de longueur d'onde étant due au glissement de fréquence). L'acquisition consiste donc simplement à enregistrer simultanément le signal de la voie spectre ainsi que celui de la voie Fabry-Pérot correspondante (Fabry-Pérot sphérique d'intervalle spectral libre $0,0095 \text{ cm}^{-1}$) à l'aide de l'oscilloscope numérique Lecroy LT264M. Les détecteurs utilisés pour l'acquisition des spectres sont deux détecteurs photovoltaïques; l'un est un détecteur SAT 1391 P (Société Anonyme de Télécommunications) et l'autre un détecteur Kolmar KMPV 12-0-120 polarisé en inverse afin d'en améliorer la bande passante. L'avantage évident de cette technique est que l'acquisition est très rapide et ne demande pas une capacité de stockage importante. Nous avons donc pu réutiliser le système que nous avons développé en *pulse to pulse* qui permettait déjà d'enregistrer des impulsions à l'aide d'un oscilloscope numérique piloté par un programme sous Labview. La base de temps de l'oscilloscope est bien sûr optimisée pour avoir le plus de points utiles au cours de l'impulsion, sachant qu'il faut obligatoirement enregistrer le début de l'impulsion pour connaître le zéro électrique correspondant dans le cas d'une absorption saturante. De plus, nous avons procédé pour chaque enregistrement à la moyenne de 10 enregistrements (opération directement effectuée depuis l'oscilloscope) afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. La figure 9.6 montre un exemple d'impulsion enregistrée avec la méthode intrapulse; le début de l'impulsion sert à obtenir le zéro de transmission; l'établissement de l'impulsion dans le laser se traduit par une période transitoire suivie d'une zone d'instabilité pendant environ 400 ns. Finalement, seule la fin de l'impulsion peut être utilisée pour obtenir un spectre équivalent à un balayage de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ environ.

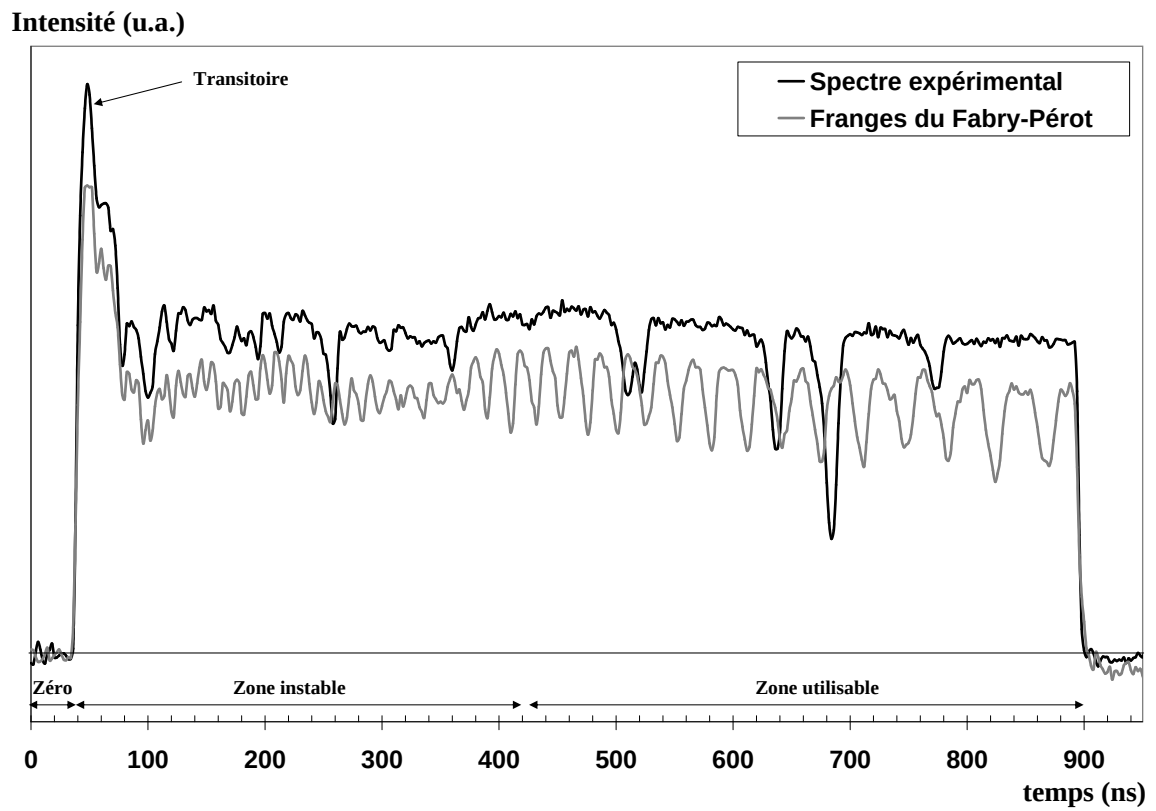


Figure 9.6. : Exemple d'impulsion enregistrée par méthode intrapulse.

CHAPITRE 10

Spectrométrie de SO₂ par intrapulse

10.1. Démarche expérimentale

Pour cette étude, nous avons procédé à des enregistrements de spectre pour différents points de fonctionnement du laser pour des pressions allant de 1 à 4 mbar de gaz pur de SO₂ (pureté $\geq 99,98\%$). La pression est mesurée avec des têtes de Baratron MKS 10 torr avec une incertitude sur la mesure de 0,5 % et le gaz est contenu dans une cuve simple passage de 19,76 cm.

Dans un premier temps, nous avons procédé à une reconnaissance de la zone spectrale, car le laser n'émet pas tout à fait à la même longueur d'onde que lorsqu'il fonctionnait en régime continu. En régime pulsé, le laser se révèle avoir une zone spectrale d'émission autour de 1164 cm^{-1} à 100 K ; cette valeur est à rapprocher de celle que nous avons trouvée en régime continu, à savoir que le laser émettait autour de 1161 cm^{-1} pour cette même température de fonctionnement. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette différence : modification de la courbe de gain du laser, vieillissement du composant, ou encore température différente de la zone active.

Pour inverser les spectres, nous utilisons toujours les programmes de B. Parvitte que nous avons déjà précédemment utilisés. La seule subtilité par rapport à l'utilisation habituelle est de s'assurer que les impulsions sont bien synchronisées ; à défaut, un point de la voie Fabry-Pérot ne correspondrait pas à un point de la voie spectre. Un retard éventuel est alors ajouté si nécessaire : cette opération est effectuée avec le même logiciel de traitement que nous avons développé pour les traitements des données des spectres d'ammoniac en méthode *pulse to pulse*.

10.2. Résultats

Nous avons traité essentiellement deux zones spectrales. Une première entre $1164 \rightarrow 1164,3\text{ cm}^{-1}$ et une seconde entre $1165,4 \rightarrow 1165,7\text{ cm}^{-1}$. Pour ces zones, nous avons procédé à l'ajustement systématique des raies de plus grande intensité, avec un profil de Voigt, afin de déduire une intensité expérimentale ainsi que le γ_{self} . Un exemple de spectre obtenu est présenté sur les figures 10.1. Il correspond à l'inversion d'impulsion au même point de

fonctionnement que celle présentée sur la figure 9.6. Nous avons également rapporté dans le tableau 10.1 l'étude des paramètres spectroscopiques obtenus pour quelques raies.

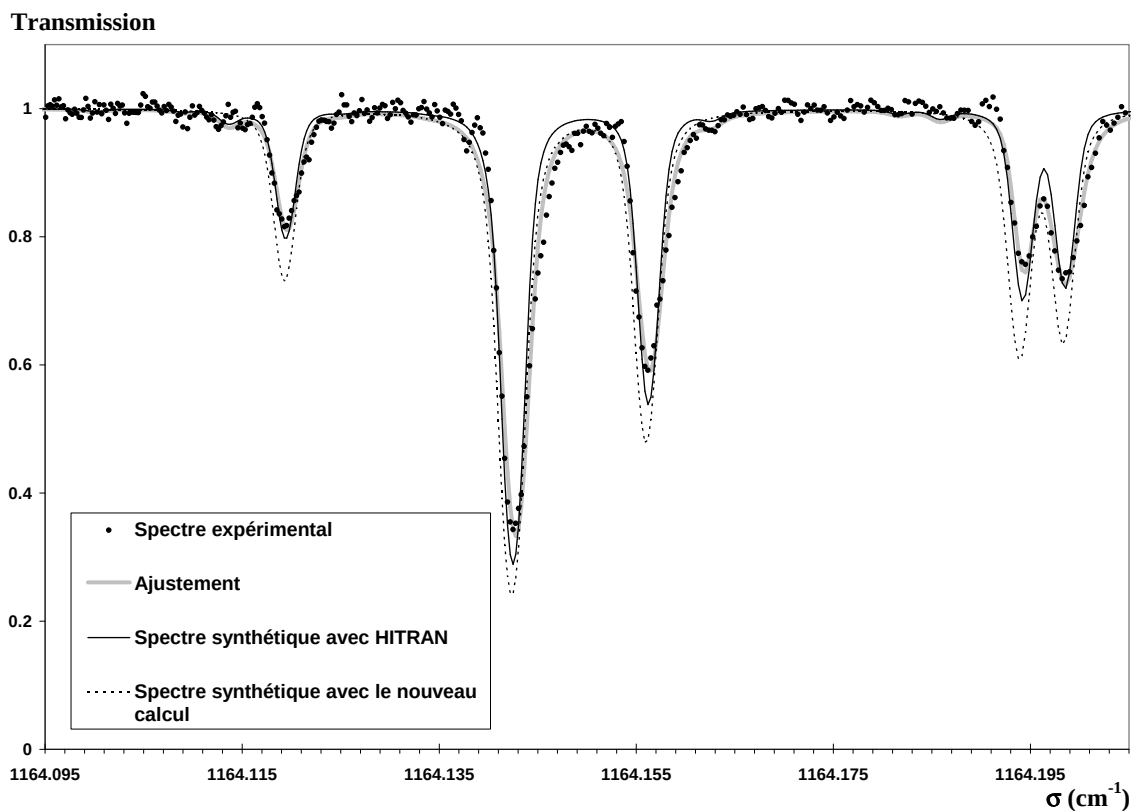


Figure 10.1. : Exemple de spectre obtenu avec la fin d'une impulsion ($P = 1,5$ mbar $T = 293$ K).

10.3. Critiques et commentaires des spectres obtenus

La remarque la plus évidente est que, comparés aux spectres enregistrés en CW, les spectres en régime pulsé sont de moins bonne qualité. Dans le tableau de données présenté ici (tableau 10.1), cela se traduit par une grande valeur de l'écart type. Les spectres laissent apparaître également un important résidu comme le montre la figure 10.2. Les résultats obtenus dans le tableau 10.1 montrent cependant que les valeurs mesurées des paramètres spectroscopiques se comportent de la même façon que pour les résultats obtenus dans la zone voisine avec le laser fonctionnant en CW.

Tous ces problèmes limitent l'étude aux raies de grandes intensités, les plus petites raies étant visibles, mais non ajustables, puisque noyées dans le bruit. À cela vient s'ajouter la limitation du système d'acquisition. On peut remarquer en effet que le nombre de points décrivant le spectre est beaucoup moins important qu'en régime continu. Cela s'explique bien

Attribution							Sigma (cm ⁻¹)		(C-H)/C	S ^a			(E-H)/E (E-C)/E		γ ^b	(E-H)/E
Bande	J'	K' _a	K' _c	J''	K'' _a	K'' _c	HIT	Calc.	(mK)	HIT	Calc.	Exp.	(%)	(%)	Exp.	(%)
100←000	26	1	25	26	0	26	1164,11931	1164,11941	0,1	12,69	11,3	10,6±0,4	-19	-6	0,608±0,190	35
100←000	22	0	22	21	1	21	1164,14236	1164,14249	0,1	58,04	61,9	56,1±2,7	-3	-10	0,542±0,059	28
100←000	31	4	28	31	3	29	1164,19388	1164,19421	0,15	19,7	17,5	10,2±0,9	93	71	0,307±0,059	27
100←000	24	5	19	24	4	20	1165,53472	1165,53515	0,1	27,98	24,8	24,8±1,7	-12	0	0,665±0,102	41
100←000	35	5	31	35	4	32	1165,58052	1165,58102	0.1	14,96	13,2	12,9±1,3	-16	-2	0,720±0,138	45
100←000	29	5	25	29	4	26	1165,60775	1165,60828	0.1	22,7	20,1	19,2±0,8	-18	-4	0,773±0,161	50

HIT - HITRAN, Calc. - nouveau calcul, Exp. - Résultat expérimental

^a en (10⁻²²cm⁻¹/(molécule cm⁻²))

^b en (cm⁻¹/atm), la valeur de HITRAN est constante et égale à 0,39

Tab. 10.1. : Paramètres spectroscopiques de la molécule de SO₂ obtenus par la technique intrapulse.

évidemment par la rapidité de l'enregistrement : les 0,1 cm⁻¹ étant balayés en moins de 400 ns. Nous avons déjà décrit dans le chapitre 7 que l'oscilloscope, compte tenu de sa profondeur mémoire, ne pouvait pas enregistrer plus d'un point par nanoseconde, ce qui veut dire que seulement 400 points décrivent les 0,1 cm⁻¹. La condition de Shannon et Nyquist reste pourtant vérifiée avec une valeur de la fréquence d'échantillonnage f_S de 1 GHz pour une valeur de la fréquence de Shannon B déterminée à l'aide d'une FFT comme étant égale à 0,1 GHz. La condition $f_S > 2B$ est donc bien vérifiée.

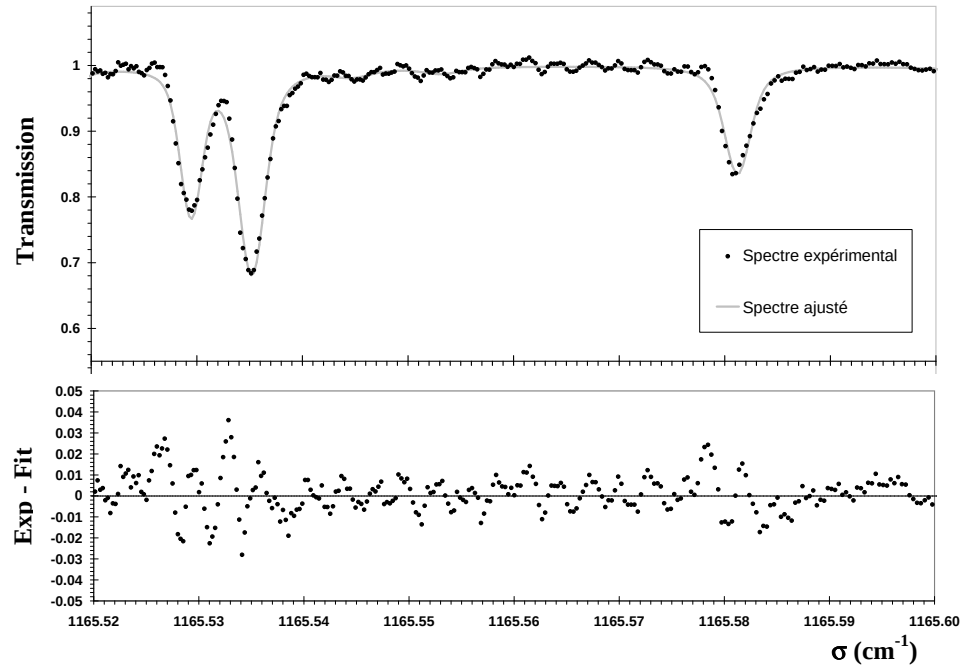


Figure 10.2. : Exemple de spectre obtenu dans la région 1165,5 cm⁻¹ et résidu correspondant.

On remarquera également que les spectres ne mettent pas en évidence l'apparition d'une fonction d'appareil. Ce qui voudrait dire que la largeur des impulsions est suffisante par rapport à la résolution du spectromètre. Nous avons dit que cette résolution pouvait être calculée par l'équation 9.1. Le taux d'accord $\alpha = d\nu/dt$ est déterminé grâce aux franges du Fabry-Pérot. La figure 10.3 montre l'évolution du taux de balayage à l'intérieur de l'impulsion en fonction du temps (donc en fonction de l'échauffement). Nous avons figuré avec la barre en points tirés le moment à partir duquel la variation se stabilise et où les spectres deviennent exploitables. Nous avons figuré également la résolution calculée à partir du *chirp* (avec $C = 0,886$). Nous voyons que dans la zone qui nous intéresse, le taux de balayage moyen est de 15 à 20 MHz/ns et que la résolution correspondante est d'environ 100 MHz. Cela signifie que nous avons une résolution d'environ $0,003 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM). La figure 10.4 montre ce qu'une telle résolution aurait comme influence sur le spectre (convolution du spectre synthétique avant ajustement par une Gaussienne de demi-largeur à mi-hauteur de $0,0015 \text{ cm}^{-1}$). La résolution de notre appareil nous semble donc bien plus petite que celle annoncée par la formule 9.1.

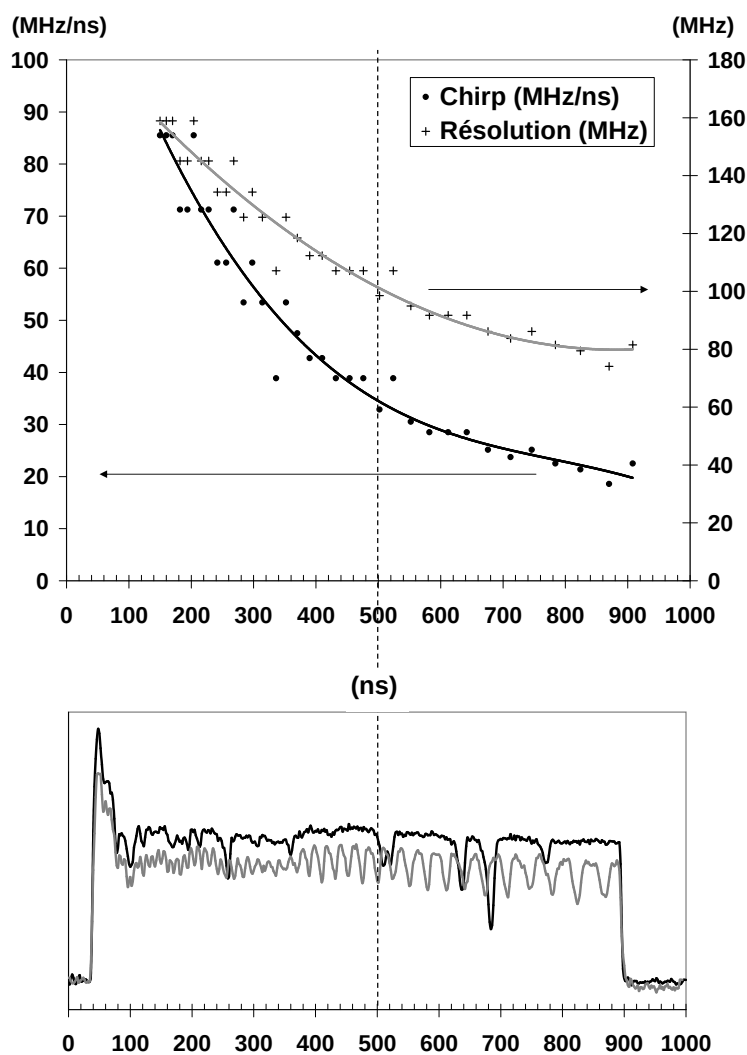


Figure 10.3. : Évaluation du *chirp* au cours de l'impulsion et résolution correspondante.

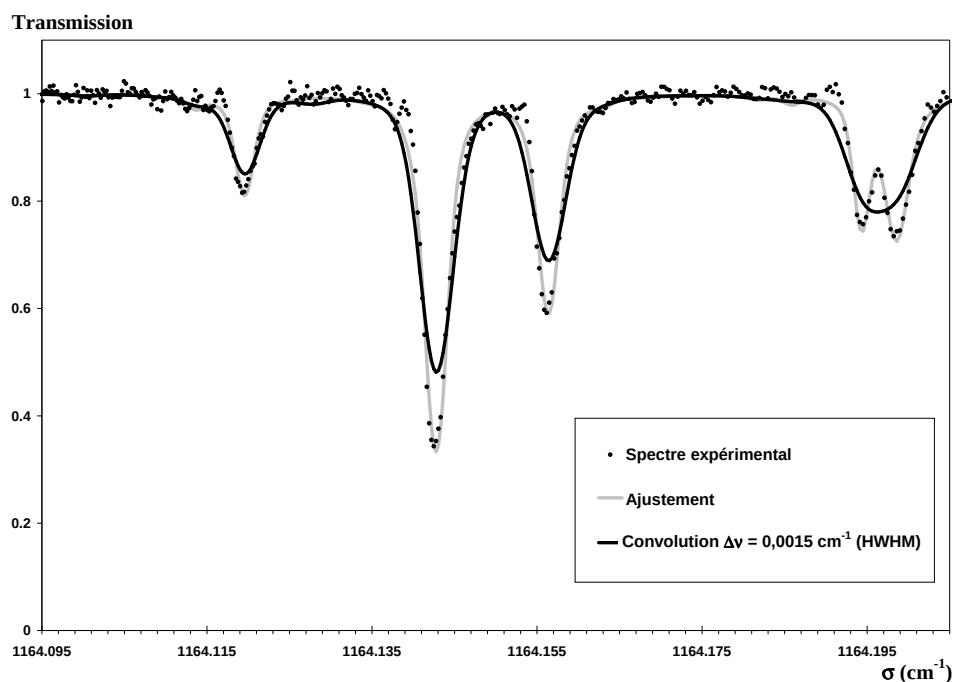


Figure 10.4. : Étude de la résolution de notre système ($P = 1,5$ mbar, $T = 293$ K, SO₂ pur). L'effet de la résolution telle qu'elle est calculée par l'équation 9.1 est montré par la convolution du spectre synthétique par une Gaussienne de demi-largeur à mi-hauteur égale à $0,0015$ cm⁻¹.

10.4. Conclusion

Une fois passées les difficultés évoquées dans le paragraphe précédent, nous pouvons dire globalement que la méthode intrapulse conserve d'énormes avantages. Nous avons montré qu'il était possible d'enregistrer très rapidement (moins d'une microseconde) un spectre de plusieurs raies qui, bien qu'étant de moins bonne qualité que les spectres enregistrés en cw (mais enregistrés en plusieurs minutes), permettent, après ajustement, de déduire plusieurs paramètres spectroscopiques. Ils ont permis par ailleurs de vérifier le bon accord entre l'expérimental et notre nouveau calcul comparé aux paramètres d'HITRAN. Ce travail a fait l'objet d'une publication [83].

Les difficultés que nous avons rencontrées au cours de cette étude ne sont pas insurmontables. En effet, le laser que nous avons utilisé ne possédant pas de contre-réaction, ce dernier ne nous a pas permis de faire des enregistrements autrement que près de son seuil (puisqu'il devenait multimode au-delà), c'est-à-dire que la puissance disponible restait globalement bien inférieure à la puissance usuelle des QCL. Ce manque de puissance s'est bien sûr fait cruellement ressentir dans la qualité des spectres avec un rapport signal sur bruit restant très petit.

Cette technique n'est cependant pas faisable avec tous les lasers. Alpes Lasers, par exemple,

préconise de ne pas dépasser une largeur de 100 ns pour ces QCL pulsés. Seuls les lasers pouvant fonctionner en régime continu ne seront pas détériorés par des impulsions trop longues. Mais, comme nous l'avons déjà dit, les QCL continus ne couvrent pas une large bande spectrale.

Notons également que, contrairement aux observations faites par Duxbury *et al.* [107, 108] en intrapulse, nous n'avons pas mis en évidence des phénomènes de *rapid passage* au cours de cette étude. Hempel *et al.*, dans leur étude de la molécule de N₂O à 6 mbar ne constatent pas non plus de phénomène de *rapid passage* [109].

L'évolution constante des QCL ainsi que des systèmes d'acquisition (nous avons pu acquérir à la suite de cette étude un oscilloscope numérique de 1 GHz de bande passante et de 10Gs/s de profondeur mémoire, c'est-à-dire permettant d'obtenir 10 fois plus de points qu'avec l'oscilloscope précédent), nous laissent présager d'un bel avenir pour cette technique de mesure des gaz polluants, notamment pour l'étude de la cinétique des gaz (puisque cette étude requière des enregistrements rapides), comme par exemple l'étude récente de Welzel *et al.* [110] ou encore lorsque l'on veut éviter les turbulences atmosphériques en *open path* [111].

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous présenterons une nouvelle méthode d'utilisation des QCL pulsés que nous avons imaginée. Cette méthode devrait pouvoir bénéficier des avantages des deux techniques précédemment exploitées.

Cinquième partie .

**Commande des QCL par impulsions de
taille intermédiaire**

Principe de la méthode et application à la molécule d'ammoniac

11.1. Configuration expérimentale

Fort de l'expérience acquise avec la détection par méthode intrapulse, nous avons abordé la détection de la molécule d'ammoniac que nous avons entrepris par méthode *pulse to pulse* sous un nouveau regard. Deux questions importantes sont mises en avant :

1. Est-il vraiment judicieux d'enregistrer des spectres à partir d'impulsions courtes alors que d'après les observations faites en intrapulse le début de l'impulsion correspond à un transitoire où l'émission du laser est instable ?
2. Les détecteurs que nous avons utilisés en interpulse sont-ils suffisamment rapides ?

Nous avons donc modifié le montage précédent (interpulse voir chapitre 7) en remplaçant le détecteur de la voie spectre par un détecteur photovoltaïque SAT 1903 N de grande bande passante (1,5 GHz) lorsqu'on lui applique une polarisation en inverse. Le détecteur est placé dans un cryostat du même type que celui que nous avons utilisé pour le QCL Thalès ce qui nous permet une grande autonomie (≈ 24 h) et un meilleur niveau de bruit (la température du détecteur étant vraiment très proche de l'azote liquide). Le détecteur Kolmar précédemment utilisé pour la voie spectre est maintenant utilisé pour la voie Fabry-Pérot, il est également polarisé et nous avons ajouté un amplificateur trans-impédance (Femto current amplifier HCA-400M-5K-C) possédant une bande passante de 400 MHz et un gain de 5 kV/A. Nous avons également fait l'acquisition d'un nouvel oscilloscope numérique Lecroy Waverunner 104 Xi qui possède, non seulement une bande passante plus importante que le précédent oscilloscope (1GHz), mais aussi une plus grande profondeur mémoire (10 GS/s).

L'idée générale de cette méthode est d'utiliser des impulsions de durée intermédiaire (≈ 70 ns) et d'enregistrer un point à un retard fixé à l'intérieur de l'impulsion. On fait alors varier la fréquence moyenne d'émission de l'impulsion à l'aide d'une rampe en température. La figure 11.1 présente le principe du montage.

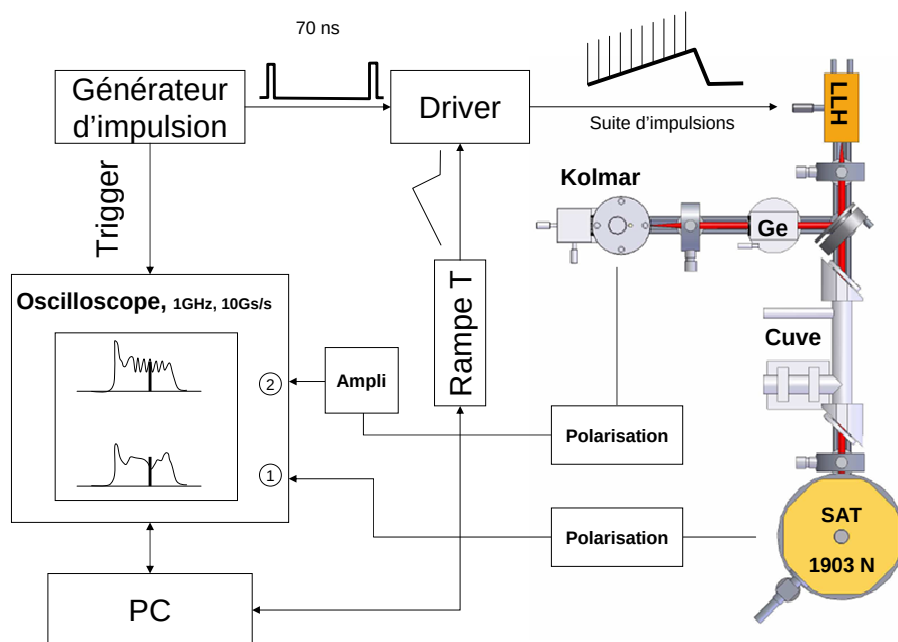


Figure 11.1. : Schéma de principe du spectromètre.

11.2. Études préliminaires

11.2.1. Caractérisation des impulsions

Pour commencer, nous avons cherché à caractériser les impulsions du QCL sb 709 up. La figure 11.2 montre une impulsion typique des lasers Alpes Laser avec un premier transitoire lors de l'établissement de l'impulsion. Puis, au bout d'une quarantaine de nanoseconde se trouve une zone d'émission stable avec une décroissance régulière de l'intensité due à l'échauffement progressif de la zone active. Enfin, lors du retour au niveau 0, l'impulsion présente un second transitoire. Lorsque l'impulsion est ≤ 50 ns elle ne présente aucune zone stable mais seulement le premier et second transitoire. Lorsque l'impulsion est encore plus petite ≤ 20 ns, l'impulsion ne présente qu'une forme de pic avec un temps de montée et de descente. Cette forme, nous le verrons, correspond en fait au premier transitoire de l'impulsion.

11.2.2. Observations expérimentales

Les premiers spectres que nous avons enregistrés étaient en gaz pur et pour des faibles valeurs de la pression. Les raies présentent une allure asymétrique avec des oscillations après l'absorption (sens de balayage du laser) comme on peut le voir sur la figure 11.3. Si l'on fixe l'instant t d'enregistrement, par exemple dans la zone stable, et que l'on suit l'évolution en

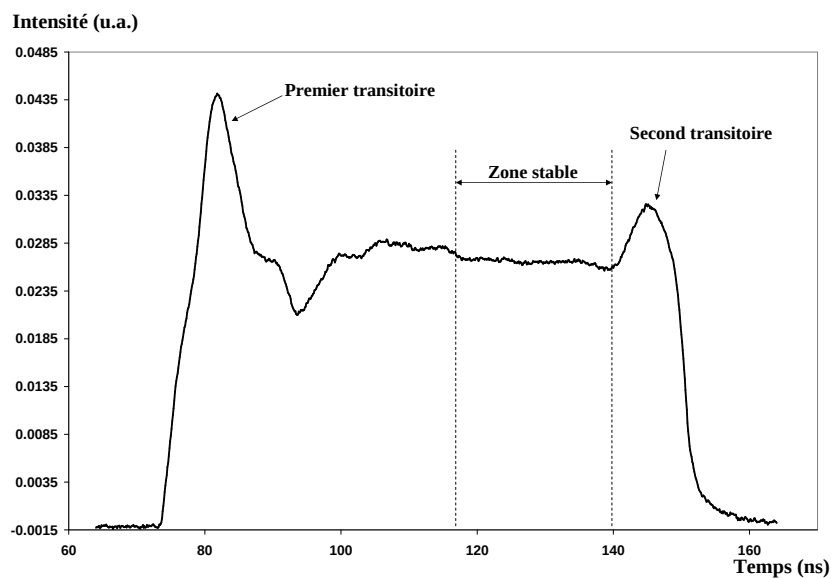


Figure 11.2. : Allure générale des impulsions laser à 70 ns. Celle-ci a été enregistrée pour le point de fonctionnement [12,5 V ; 25 °C].

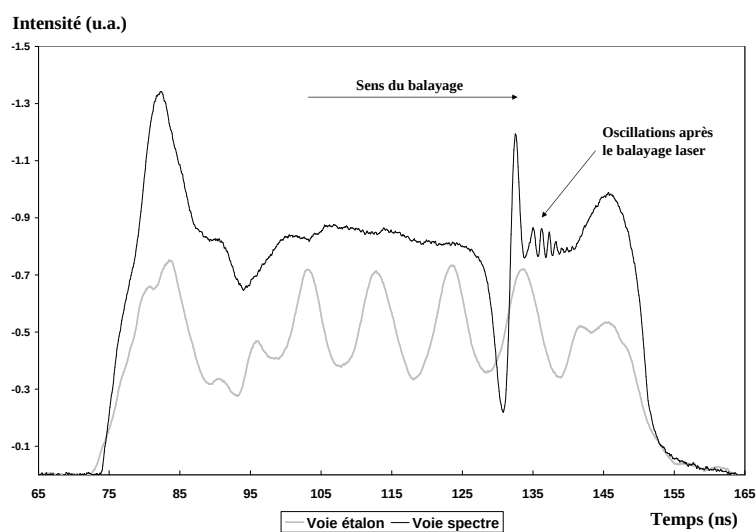


Figure 11.3. : Observation des phénomènes de *rapid passage* dans une impulsion de 70 ns avec de l'ammoniac pur et à une pression de 0,37 mbar.

se point au cours de la rampe cela donne le type de spectre présenté sur la figure 11.4; on y observe les oscillations pour toutes les raies d'absorption présentent dans le spectre. Ces oscillations sont la manifestation des phénomènes de *rapid passage* comme McCulloch *et al.* l'ont démontré dans leur publication de 2006 [112]. Ces phénomènes apparaissent lorsque la durée de l'interaction du champ électromagnétique avec les molécules absorbantes est faible par rapport à la durée de vie des niveaux et sont similaires à ce qui est connu depuis longtemps dans le domaine de la résonance magnétique [113, 114]. Ces conditions sont parfois remplies par des impulsions au cours desquelles la fréquence de l'onde émise varie rapidement. La loi de Beer-Lambert n'est donc plus dans ce cas applicable puisque la condition d'état d'équilibre n'est plus respectée. Pour décrire ce genre d'interaction, le modèle empirique ne suffit plus et nous devons passer par une représentation semi-classique comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

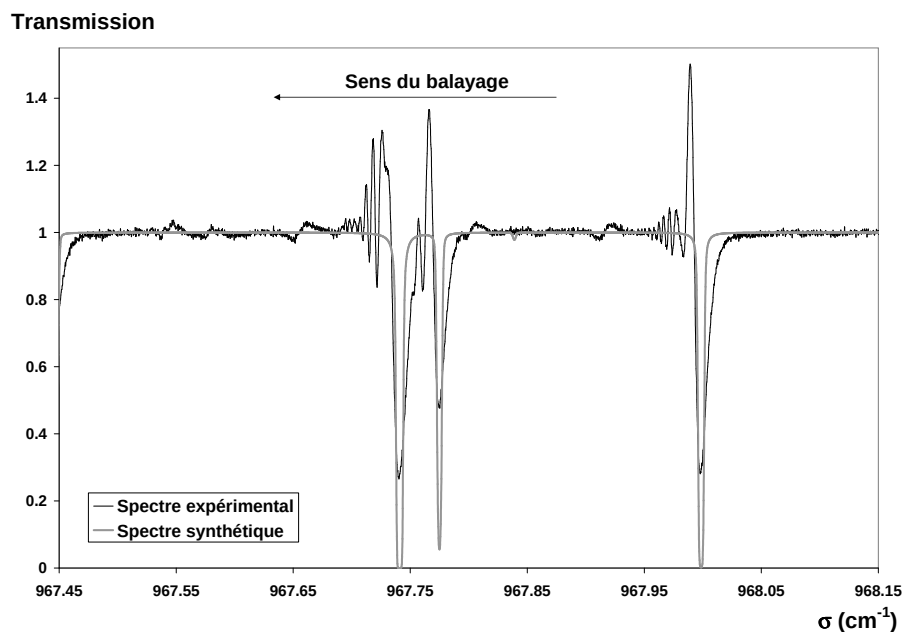


Figure 11.4. : Observation des *rapid passage* sur plusieurs raies successives à 0,37 mbar de NH_3 pur.

La loi de Beer-Lambert ne permet pas d'expliquer les oscillations observées lors d'interactions rapides. Les temps de durée de vie des niveaux (liés aux coefficients d'Einstein), à partir desquels est fondée cette loi, ne permettent pas de prendre en compte le comportement individuel de l'atome. Or, nous avons besoin de comprendre ce comportement lorsque nous ne trouvons plus dans le cadre d'une interaction rayonnement-matière dans un état d'équilibre. Pour cela nous passons à une représentation plus exacte à partir d'un modèle semi-classique.

12.1. Théorie semi-classique de l'interaction champ-matière

Dans la représentation semi-classique, le champ électromagnétique est représenté de manière classique par les équations de Maxwell et le milieu atomique est décrit dans le cadre de la mécanique quantique. L'ensemble de cette description forme les **équations de Maxwell-Bloch**.

12.1.1. Idées générales de la représentation semi-classique

Dans le cadre de cette théorie, nous considérons l'interaction entre un champ électromagnétique E et un milieu moléculaire qui, pour une transition donnée, peut être considéré comme un système à deux niveaux [115, 116, 117, 118, 119]. Ce champ électrique est représenté sous la forme suivante :

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{E}}_1(\vec{r}) \cdot \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (12.1)$$

ω représente la pulsation du champ. Le terme de propagation $\vec{k} \cdot \vec{r}$ (avec $\vec{k}$ vecteur d'onde et $\vec{r}$ la position) peut être réduit au terme $k \cdot z$ si l'on considère une onde plane se propageant suivant l'axe z .

Le milieu, lui, est réduit à un système à deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 (respectivement le niveau stable et le niveau excité de la transition étudiée et pour la molécule considérée).

La propagation du champ électromagnétique est décrite de manière classique avec les équations de Maxwell et notamment on sait que :

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (12.2)$$

C'est au travers de la polarisation P que va intervenir l'aspect quantique de la matière. Celle-ci est calculée à l'aide des équations de Bloch en fonction du champ appliqué à chaque atome.

12.1.2. Équations différentielles de Bloch

Les équations différentielles de Bloch sont obtenues en combinant simultanément l'effet cohérent de l'onde avec l'effet des phénomènes aléatoires (émissions spontanées et collision) et peuvent être présentées par le système suivant :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\bar{u}}{dt} &= -\frac{1}{\tau_2}\bar{u} + \delta\omega\bar{v} \\ \frac{d\bar{v}}{dt} &= -\delta\omega\bar{u} - \frac{1}{\tau_2}\bar{v} - \Omega_1\bar{m} \\ \frac{d\bar{m}}{dt} &= \Omega_1\bar{v} + \frac{m_0 - \bar{m}}{\tau_1} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Système d'équations différentielles} \\ \text{de Bloch [119]} \end{array} \quad (12.3)$$

- $\bar{u}$ et $\bar{v}$ représentent les moyennes des deux variables croisées du système de Bloch. Elles permettent de calculer le moment dipolaire électrique et sont liées au calcul de la polarisation, car les solutions stationnaires de ce système d'équation permettent de déterminer la susceptibilité diélectrique du milieu. χ' (partie réelle de la susceptibilité) est proportionnelle à u_s , la solution stationnaire de $\bar{u}$, et χ'' (partie imaginaire de la susceptibilité) est proportionnelle à v_s , la solution stationnaire de $\bar{v}$;
- $\bar{m}$ exprime l'inversion de population réduite et m_0 représente la population réduite de départ de l'état E_1 (en général m_0 est égal à 1 puisqu'au départ seul l'état E_1 est peuplé ; si l'état E_2 est partiellement peuplé au départ, dans ce cas m_0 possédera une valeur inférieure à 1). Si l'on considère un nombre total N de molécules concernées par cette transition et N_1 et N_2 respectivement le nombre de molécules dans l'état E_1 et E_2 , on a la relation $N = N_1 + N_2$. On sait alors que l'inversion de population est :

$$N\bar{m} = N_1 - N_2 \quad (12.4)$$

- ω est la pulsation de l'onde laser (voir équation 12.1) et donc $\delta\omega$ représente l'écart à la résonance (l'écart entre la pulsation de l'onde incidente (ω) et la pulsation centrale de la transition (ω_0)) :

$$\delta\omega = \omega - \omega_0 \quad (12.5)$$

- τ_1 et τ_2 sont liés à la durée de vie des niveaux ;
- Enfin, Ω_1 représente la pulsation de Rabi pure définie comme :

$$\Omega_1 = \frac{\mathcal{E}_1\mu_{12}}{\hbar} \quad (12.6)$$

où μ_{12} est le moment dipolaire de la transition considérée et $\mathcal{E}_1$ l'amplitude de l'onde laser. L'oscillation de Rabi pure permet de calculer l'amplitude maximale de l'oscillation sinusoïdale d'interaction, c'est-à-dire l'évolution de la probabilité de présence dans l'état 1 ou l'état 2 d'une molécule isolée subissant l'interaction d'une onde plane à la résonance exacte ($\omega = \omega_0$). Si la fréquence de l'onde incidente n'est pas égale à ω_0 l'évolution de cette probabilité devient :

$$\Omega = \sqrt{\Omega_1^2 + \delta\omega^2} \quad (12.7)$$

qui est appelée la pulsation de Rabi généralisée.

Les équations de Bloch forment un système fermé décrivant la dynamique temporelle des 3 vecteurs et donc la variation temporelle de la susceptibilité et de l'inversion de population. La recherche analytique des solutions stationnaires pour une onde de pulsation ω donnée permet de trouver la dépendance de l'absorption en fonction de la fréquence de l'onde.

12.1.3. Expression de la polarisation et de la susceptibilité diélectrique

En régime stationnaire, les termes $\frac{d\bar{u}}{dt}$, $\frac{d\bar{v}}{dt}$ ainsi que $\frac{d\bar{m}}{dt}$ de l'équation 12.10 sont nuls puisque par définition les variables sont constantes. Cela permet de déduire les solutions stationnaires u_s , v_s et m_s et l'on peut montrer [119] que la composante P_x (seule composante existante dans notre cas puisque le laser est une lumière polarisée) de la polarisation est donnée par :

$$\begin{aligned} P_x &= N\mu_{12}(u_s \cos \omega t - v_s \sin \omega t) \\ &\text{ou encore,} \\ P_x &= N\mu_{12}(\bar{u} - i\bar{v})e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (12.8)$$

La susceptibilité diélectrique est définie à partir du champ électrique appliqué comme $\vec{P} = \chi\epsilon_0\vec{E}$. Elle est scindée en deux parties (partie imaginaire et réelle) afin de prendre en compte le déphasage induit par le champ électrique alternatif du laser ($\chi = \chi' + i\chi''$ pour un champ complexe de la forme $\mathcal{E}_1 e^{-i\omega t}$). Dans ce cas, P_x s'exprime comme suit :

$$P_x = \chi'\epsilon_0\mathcal{E}_1 \cos \omega t + \chi''\epsilon_0\mathcal{E}_1 \sin \omega t \quad (12.9)$$

Ainsi, on peut exprimer la susceptibilité en fonction des solutions stationnaires u_s et v_s en rapprochant les deux expressions de la polarisation (équation 12.8 et 12.9). Cela donne les deux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \chi' &= N \frac{\mu_{12}}{\epsilon_0} \cdot \frac{u_s}{\mathcal{E}_1} = Nm_0 \frac{\mu_{12}^2 \tau_2}{\epsilon_0 \hbar} \cdot \frac{-\delta\omega \tau_2}{1 + \delta\omega^2 \tau_2^2 + \Omega_1^2 \tau_1 \tau_2} = -\delta\omega \tau_2 \chi'' \quad (\text{dispersion}) \\ \chi'' &= N \frac{\mu_{12}}{\epsilon_0} \cdot \frac{-v_s}{\mathcal{E}_1} = Nm_0 \frac{\mu_{12}^2 \tau_2}{\epsilon_0 \hbar} \cdot \frac{1}{1 + \delta\omega^2 \tau_2^2 + \Omega_1^2 \tau_1 \tau_2} \quad (\text{absorption}) \end{aligned}$$

(12.10)

12.1.4. Propagation dépendante de la polarisation

L'expression de la polarisation, déterminée quantiquement à l'aide des équations de Bloch, permet d'avoir une représentation plus réaliste de l'effet d'une onde se propageant dans un milieu diélectrique. Nous sommes à même maintenant de résoudre l'équation de propagation du champ (équation de Maxwell 12.2). Notons que dans notre cas, l'onde incidente (source laser) est une onde plane se propageant selon l'axe z et possédant une polarisation privilégiée suivant l'axe x . Ainsi, on peut réduire l'équation de Maxwell à l'expression suivante :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_x}{\partial t^2} \quad (12.11)$$

La méthode de résolution consiste à écrire les équations de Maxwell en prenant comme terme source la polarisation volumique macroscopique locale obtenue grâce aux équations de Bloch. Les deux systèmes (Bloch et Maxwell) se retrouvent donc étroitement liés et il n'existe pas de solution générale pour intégrer ce système. Pour le résoudre, il faut utiliser des approximations successives; approximer une première valeur du champ qui servira à déduire une valeur de la polarisation elle-même réutilisée pour déduire la nouvelle valeur du champ, etc.

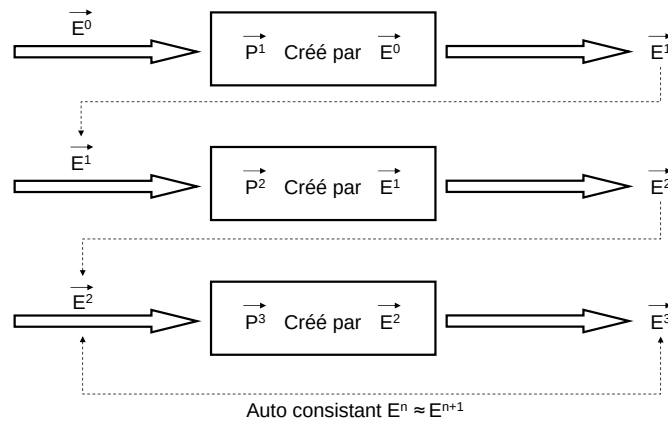


Figure 12.1. : Schéma de principe de l'action du champ sur le milieu.

Pour notre étude, nous avons cherché à résoudre numériquement le système d'équation de Bloch avec des paramètres proches des conditions expérimentales. La résolution numérique est effectuée à l'aide du logiciel **Matlab**. Cette méthode permet de déduire la variation de χ' et χ'' et donc de modéliser l'allure des *rapid passage*. On peut d'ailleurs rapprocher la variation du χ'' à l'absorption comme ceci est démontré au paragraphe suivant.

12.1.5. Lien avec l'absorption

Le couplage entre l'équation de Maxwell (équation 12.11), l'expression de la polarisation (équation 12.8) et l'expression du champ laser dans le cas d'une onde stationnaire ($\frac{dE}{dt} = 0$) conduit à l'expression suivant :

$$c \frac{d\mathcal{E}_1(z)}{dz} = -\frac{\omega}{2} \chi'' \mathcal{E}_1(z) \quad (12.12)$$

ainsi,

$$\frac{d\mathcal{E}_1(z)}{\mathcal{E}_1(z)} = -\frac{\omega}{2c} \chi'' dz \quad (12.13)$$

ce qui intégré sur dz donne :

$$\mathcal{E}_1(z) = \mathcal{E}_1(0) e^{-\frac{\omega}{2c} \chi'' z} \quad (12.14)$$

sachant que I , l'intensité, est proportionnelle à $|\mathcal{E}_1|^2$ on arrive à l'expression suivante :

$$I(z) = I(0) e^{-\frac{\omega}{c} \chi'' z} \quad (12.15)$$

dans laquelle $\frac{\omega}{c} \chi''$ est un coefficient d'atténuation que l'on peut rapprocher à l'absorption de la loi de Beer-Lambert. Ainsi, on voit bien que χ'' est directement lié à l'absorption par le milieu de l'onde incidente ; si l'on arrive à modéliser la variation de la susceptibilité, on sera capable de comprendre les oscillations observées lors de *rapid passage*.

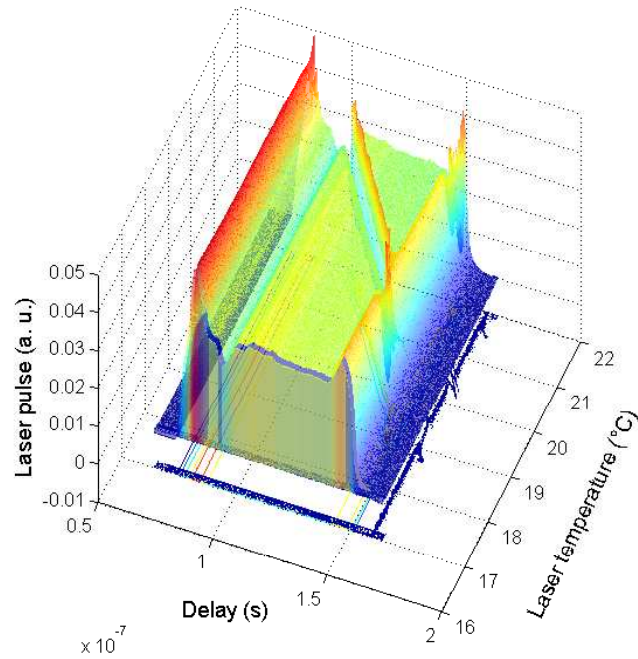
12.2. Modélisation des phénomènes de *rapid passage* observés

Les enregistrements obtenus sont constitués d'un ensemble d'impulsions de même durée. Chacune d'elles correspond à un point de fonctionnement différent du laser (changement de température du substrat au cours de la rampe). Les impulsions diffèrent quant à leur nombre d'onde de départ. On peut observer sur la figure 12.2 les deux variations en nombre d'onde qui ont lieu au cours de l'enregistrement. Elles sont de deux natures différentes :

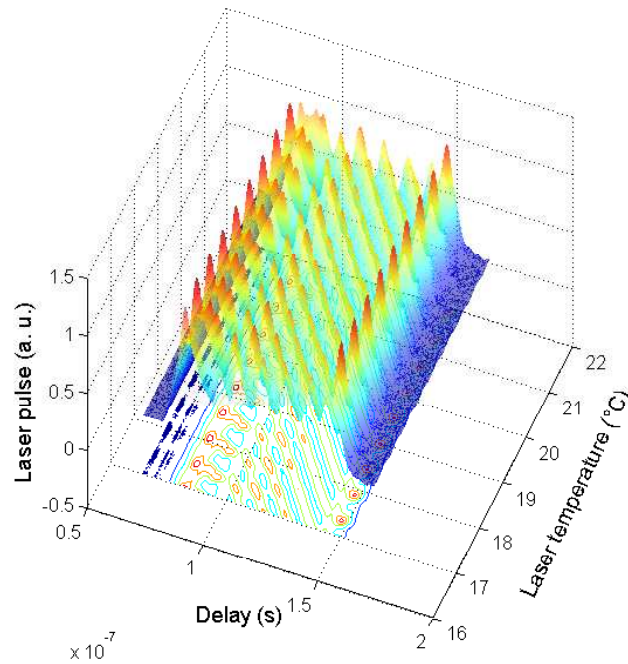
- à l'intérieur d'une impulsion : c'est le *chirp* du laser qui se traduit par la présence de plusieurs raies ou plusieurs franges à l'intérieur de l'impulsion ;
- d'une impulsion à l'autre : la position d'une raie d'absorption se décale au cours de la rampe.

Le spectre étant reconstitué à partir de l'enregistrement d'un point en un instant fixé de l'impulsion et au cours d'une rampe de température, ces deux phénomènes doivent être pris en compte lors de la modélisation. La variation de fréquence interne à l'impulsion est prise en compte par le paramètre $\delta\omega$ que nous avons introduit lors de la présentation du formalisme de Bloch. De même, les bornes de variation de $\delta\omega$ ne sont pas les mêmes d'une impulsion à l'autre puisqu'elles varient avec la rampe de température.

Une représentation correcte des phénomènes implique de déterminer le taux de variation de la fréquence émise au cours du temps et avec la température. Ces deux paramètres peuvent



(a) Voie Spectre



(b) Voie Fabry-Pérot

Figure 12.2. : Enregistrements successifs des impulsions au cours d'une rampe de température pour la voie spectre et la voie Fabry-Pérot. La voie spectre permet de suivre le « déplacement » d'une raie dans l'impulsion au cours de la rampe. La voie Fabry-Pérot permet la mesure du taux d'accord dans l'impulsion (variation sur l'échelle de temps) et permet de prendre en compte le décalage des bornes au cours de la rampe (variation sur l'échelle de température).

être déterminés à l'aide des enregistrements du signal correspondant aux franges de l'étalon (voir figure 12.2). La figure 12.3 montre l'évaluation du *chirp* au cours d'une impulsion. Nous avons déterminé une valeur autour de 130 MHz/ns, ce qui est beaucoup plus important que la valeur du *chirp* dans le cas du laser Thalès N119aL1.

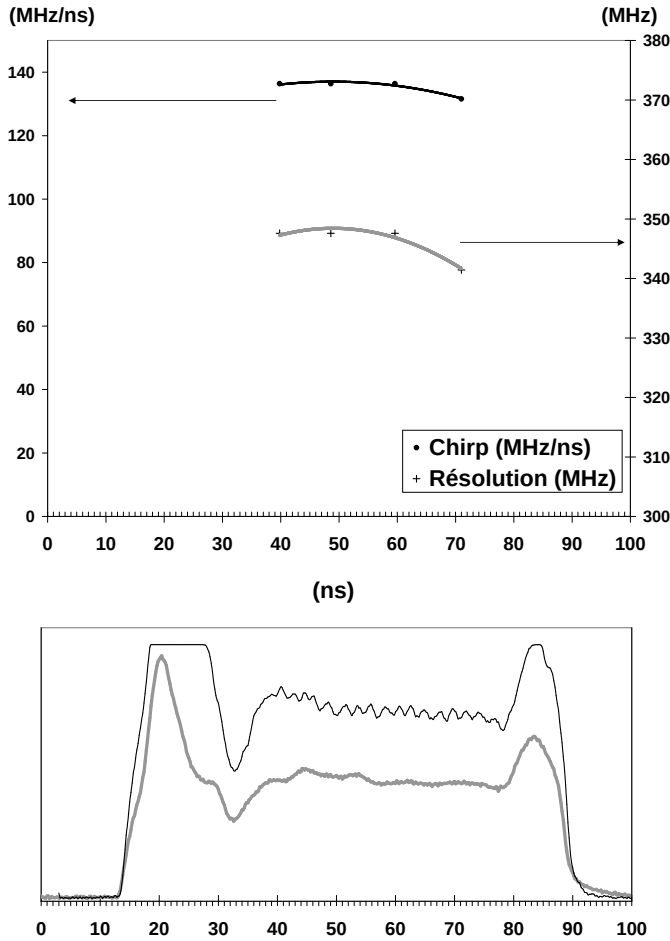


Figure 12.3. : Mesure du *chirp* du laser.

D'autre part, les équations précédentes ne sont pas suffisantes pour rendre compte exactement des observations. D'autres effets doivent être pris en compte :

- l'effet Doppler : suivant la classe de vitesse de la molécule, la fréquence du champ laser perçue diffère. Ce changement de fréquence intervient au niveau de la valeur du $\delta\omega$ et est pris en compte en résolvant le système d'équation de Maxwell-Bloch (équation 12.10) par plusieurs classes de vitesses en décalant le $\delta\omega$ d'une valeur comprise entre ± 3 fois la valeur de la largeur Doppler et en pondérant suivant l'effectif de la classe de vitesse correspondante.
- l'orientation du moment dipolaire de la molécule par rapport à la direction de polarisation du faisceau laser : les équations précédentes sont résolues pour un moment dipolaire colinéaire à la polarisation ou pour un champ non polarisé. Dans le cas de l'orientation aléatoire du moment dipolaire, on procède de nouveau par résolution du

système pour différentes classes d'orientation et on pondère ensuite par l'effectif de chaque classe d'orientation.

La prise en compte de ces deux phénomènes permet d'obtenir des résultats identiques à ceux obtenus avec un profil de Voigt (pour les fortes pressions), c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de *rapid passage*.

Pour la modélisation des phénomènes, nous avons également besoin de connaître l'amplitude du champ $\mathcal{E}_1$ qui intervient dans le calcul de la pulsation de Rabi. Celle-ci peut être évaluée à partir du vecteur de Poynting qui, dans le cas où l'on s'intéresse à l'amplitude du champ se propageant le long d'un axe z , peut s'écrire en fonction de l'intensité (W/m^2) comme :

$$I = \frac{|\mathcal{E}_1|^2}{2\eta} \quad [47] \quad (12.16)$$

Avec η défini comme $\eta = \eta_0/n = \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{n}$ et sachant que $\mu_0 = 1/\epsilon_0 c^2$, on obtient l'expression suivante du champ en fonction de l'intensité :

$$\mathcal{E}_1 = \sqrt{\frac{2I}{n\epsilon_0 c}}$$

Dans notre cas, nous connaissons la puissance du laser dans l'impulsion $I_0 \approx 50 \text{ mW}$. Et notre faisceau laser est supposé avoir un rayon r d'environ 2,5 mm. Ainsi, on a $I = I_0/\pi r^2$ et l'expression de l'amplitude du champ s'écrit au final comme :

$$\boxed{\mathcal{E}_1 = \sqrt{\frac{2I_0}{n\epsilon_0 c\pi r^2}}} \quad (\text{avec } \mathcal{E}_1 \text{ en V/m et } I_0 \text{ en W}) \quad (12.17)$$

Ensuite, la susceptibilité obtenue est utilisée dans la formule 12.15 afin de calculer une transmission de façon à pouvoir comparer avec les spectres expérimentaux obtenus.

Un dernier phénomène relatif à la valeur de la bande passante du détecteur est pris en compte par l'intermédiaire d'une convolution temporelle. Pour finir, la transmission est obtenue en sélectionnant les valeurs de l'intensité calculée correspondant à un même instant t dans les impulsions successives.

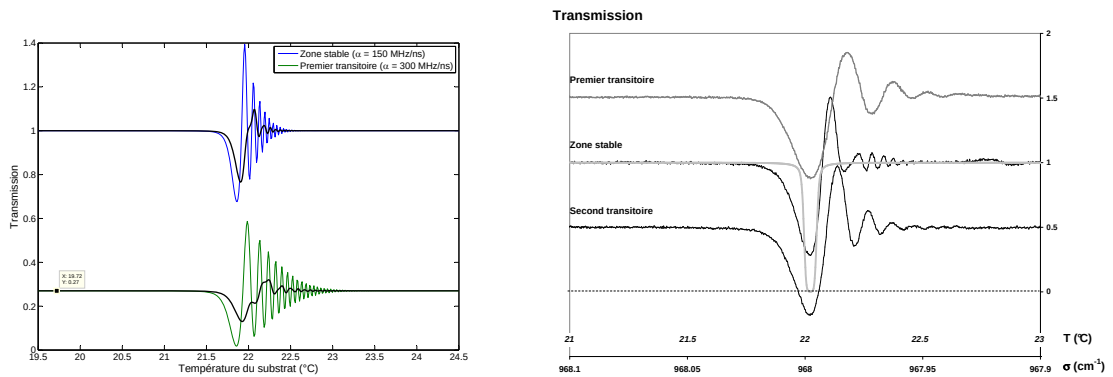
12.3. Observations

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de la comparaison entre la modélisation des phénomènes de *rapid passage* et les spectres expérimentaux pour différentes conditions expérimentales. Cette étude nous permet de faire un certain nombre de conclusions quant aux paramètres importants mettant en jeu les *rapid passage*. Le lecteur notera que les simulations sont exprimées sur une échelle de température. Cette échelle de température correspond à la rampe appliquée au laser au cours de l'enregistrement. En effet, la simulation prend en compte cette rampe de température afin de restituer des spectres comparables à ceux

enregistrés expérimentalement. Pour cela la restitution se fait en deux étapes : en premier lieu le calcul simule l'action de la variation rapide de la fréquence au cours de l'impulsion laser (résolution des équations différentielles de Maxwell-Bloch, en prenant en compte la décroissance linéaire de la fréquence du laser (σ) au cours de l'impulsion, à partir d'un σ_0 dépendant de la température du substrat) ; puis, l'effet de la rampe de température est pris en compte (nouvelle résolution des équations différentielles de Maxwell-Bloch pour de nouveaux σ_0 pour chaque point de la rampe en température). Ainsi, la température affichée sur les graphiques a une correspondance directe avec les nombres d'onde.

12.3.1. Influence du taux d'accord

Le taux d'accord est en concurrence directe avec le taux de relaxation des molécules. Il doit donc, a priori, avoir un rôle prépondérant. Nous avons donc comparé l'allure des oscillations suivant la valeur du *chirp*. Cette étude est montrée sur les figures 12.4(a) et 12.4(b). Pour obtenir expérimentalement des taux d'accord différents, nous nous plaçons à différents endroits de l'impulsion, en particulier dans les transitoires et dans la zone stable. Pour la modélisation, nous prenons un taux d'accord de 150 MHz/ns pour la zone stable (mesuré avec les franges) et un taux d'accord estimé à 300 MHz/ns pour les transitoires.



(a) Spectres calculés et vue d'un détecteur idéal (en noir le résultat après convolution).

(b) Spectres expérimentaux enregistrés pour différents endroits de l'impulsion.

Figure 12.4. : Influence du taux d'accord sur l'allure des oscillations : comparaison entre le modèle et les spectres expérimentaux. Les pressions indiquées correspondent à la pression totale du mélange.

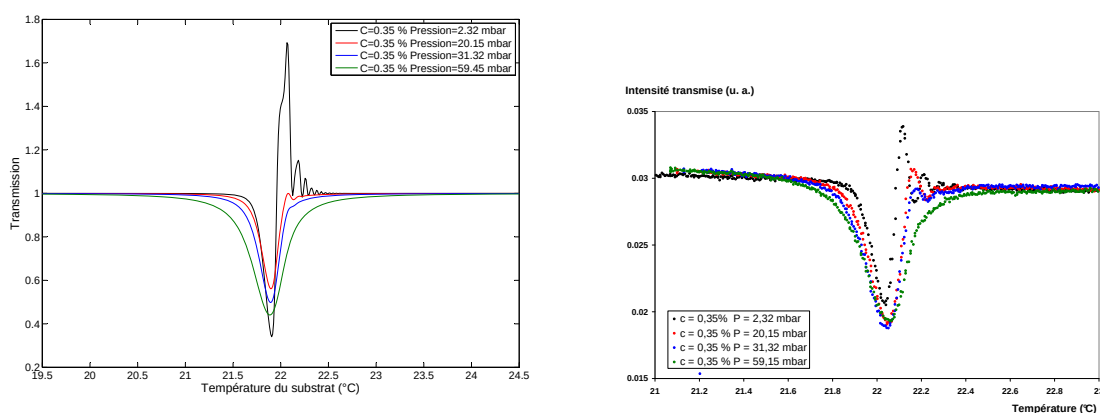
Nous voyons bien que la modélisation est en accord avec les observations expérimentales. L'augmentation du taux d'accord dans les transitoires a pour effet d'augmenter le nombre d'oscillations au cours du balayage. Comme on se trouve dans le cas où, pour des mêmes conditions de pression et de concentration, le taux d'accord est plus important dans les transitoires alors que le taux de relaxation, lui, reste inchangé, alors la molécule interagit plus avec le champ avant de retourner à son état initial. Signalons que la variation de fréquence

observée dans le spectre expérimental n'est donc qu'un artifice dû au temps de réponse du détecteur.

Influence de $\alpha \Rightarrow$ Plus le taux d'accord est important, plus les phénomènes de "rapid passage" sont importants.

12.3.2. Évolution des *rapid passage* avec la pression

La pression agit directement sur le taux de relaxation de la molécule puisqu'elle joue sur la probabilité d'une molécule de rentrer en collision avec une autre. Nous avons cherché à comparer des spectres expérimentaux avec notre modélisation pour une même concentration d'ammoniac, mais pour différentes valeurs de la pression. Cette étude est représentée sur la figure 12.5 et également sur la figure 12.6.



(a) Spectre calculé et convolué par la bande passante du détecteur.

(b) Spectres expérimentaux.

Figure 12.5. : Influence de la pression sur l'allure des oscillations : comparaison entre le modèle et les spectres expérimentaux.

Nous voyons également ici un très bon accord entre la modélisation et les spectres expérimentaux. Nous voyons bien notamment que la simulation est capable de prédire la disparition des oscillations lorsque la pression est égale à 60 mbar. Nous pouvons donc bien établir une limite à l'apparition des phénomènes de "rapid passage" avec la pression.

Influence de la pression $\Rightarrow$ Plus la pression est élevée, moins les phénomènes de *rapid passage* sont importants. Au-dessus de 40 mbar on peut considérer que l'on est de nouveau dans des conditions où la loi de Beer-Lambert est applicable.

12.3.3. Importance de la bande passante du détecteur

Dans cette dernière étude, nous voulons montrer toute l'influence du détecteur pour des mesures à partir d'impulsions chirpées. Sur la figure 12.7(a) nous avons superposé deux

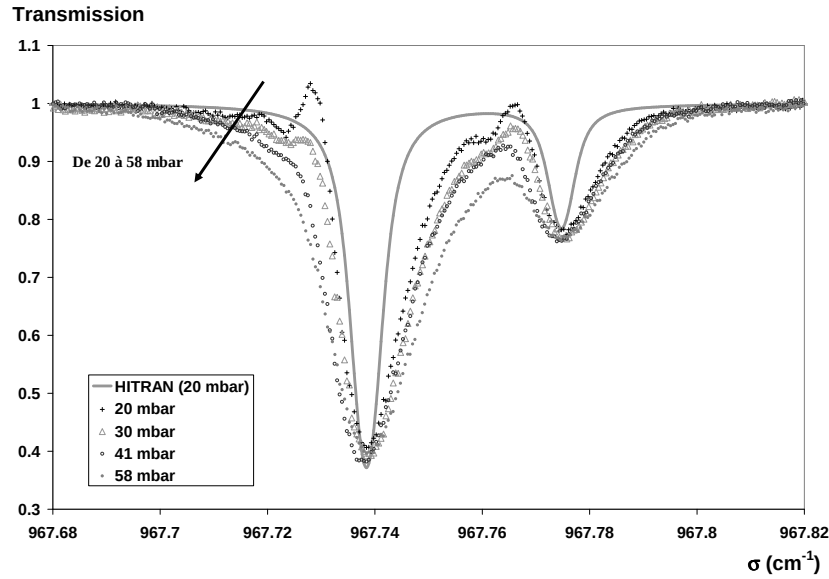


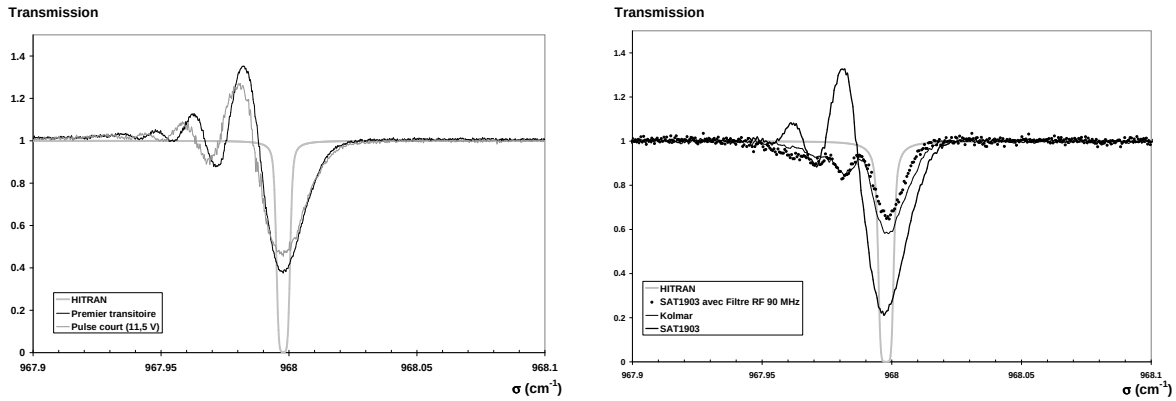
Figure 12.6. : Limite de la manifestation du *rapid passage* pour un mélange NH_3 (0,35 %) + air. La pression indiquée ici est la pression totale du mélange.

spectres enregistrés dans les mêmes conditions, mais l'un par impulsion courte, l'autre par impulsion longue et à l'intérieur du premier transitoire. Comme on peut le voir, l'allure des deux signaux est tout à fait similaire. De plus, lorsque l'on compare les enregistrements obtenus avec le détecteur SAT 1903N dont on a volontairement détérioré la bande passante à l'aide d'un filtre RF de 90 MHz, avec ceux obtenus lors de l'étude par impulsion courte, on s'aperçoit qu'ils sont similaires. On peut donc conclure que les pics successifs observés avec la technique interpulse sont en fait le résultat des oscillations qui se manifestent lors de phénomènes de *rapid passage* mais observés par un détecteur trop lent. Cela veut aussi dire que le *chirp* du laser ne disparaît pas avec les impulsions courtes ; il n'est même que très peu diminué avec la tension de consigne (lorsqu'on l'utilise près de son seuil).

Influence du détecteur $\Rightarrow$ Pour travailler correctement avec des impulsions chirpées, nous devons être sûrs d'avoir un détecteur dont la bande passante est suffisamment importante ($> 1\text{GHz}$).

12.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu comprendre avec précision l'origine des oscillations observées au cours du balayage d'une raie d'absorption à l'intérieur d'une impulsion. Nous avons alors pu montrer, qu'il s'agissait de phénomènes connus sous le nom de *rapid passage* qui apparaissent lorsque le taux de balayage ne devient plus négligeable devant le taux de relaxation. Nous avons vérifié également que dans le cadre des équations de Maxwell-Bloch nous étions capables d'en modéliser les effets sur l'allure des transitions observées. Enfin, nous



(a) Phénomènes de *rapid passage* observés dans le premier transitoire d'une impulsion de 70 ns ($P = 0,37$ mbar) comparés à ceux observés par une impulsion courte ($P = 0,35$ mbar).

(b) Allure des phénomènes de *rapid passage* suivant le détecteur utilisé ($P = 0,53$ mbar, $W = 7$ ns, $U = 9,5$ V)

Figure 12.7. : Rapprochement des phénomènes observés en interpulse avec les phénomènes de *rapid passage*. Nous avons volontairement détérioré le signal du détecteur SAT 1903 N en plaçant entre un filtre RF de 90 MHz entre le détecteur et l'oscilloscope. On retrouve bien dans ce cas l'allure des spectres tels qu'on les avait observés avec la méthode interpulse.

avons pu dégager un certain nombre de paramètres importants qui permettent de prédire la présence, ou non, des phénomènes de *rapid passage* et leur influence sur l'allure de l'intensité transmise.

CHAPITRE 13

Spectrométrie du NH_3 et du CO_2

Les phénomènes de *rapid passage* que nous avons mis en évidence restreignent l'utilisation du laser pour l'étude de l'ammoniac. Elle n'en empêche pas cependant son utilisation et nous allons voir au cours de ce chapitre dans quelle mesure nous pouvons l'appliquer à la spectrométrie de la molécule d'ammoniac.

Nous avons ensuite appliqué cette même méthode à l'étude de la molécule de dioxyde de carbone : cette étude est rapportée dans la dernière partie de ce chapitre.

13.1. Conditions de mesure

L'étude sur les phénomènes de *rapid passage* nous a permis de déduire les principaux paramètres résultant de l'apparition des *rapid passage*. Dans le but d'utiliser l'instrument pour la spectrométrie du NH_3 , nous devons nous placer dans des conditions de mesure empêchant l'apparition de ces phénomènes.

13.1.1. L'influence de la pression

Nous l'avons vu, la pression joue un rôle majeur dans l'apparition des oscillations [101, 112, 120]. Notre étude nous a permis de déduire une pression minimale au-dessus de laquelle nous pouvons travailler sans apparition de *rapid passage*. Nous travaillerons donc systématiquement au-dessus de 40 mbar.

13.1.2. Remarque sur l'importance d'avoir un détecteur suffisamment rapide

Nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent l'importance d'avoir un détecteur suffisamment rapide pour être capable de suivre la dérive en fréquence à l'intérieur de l'impulsion (voir figure 12.7(b)). Le détecteur SAT 1903 N que nous utilisons pour la voie spectre est donc toujours polarisé afin d'avoir la bande passante la plus importante possible, nous l'estimons être environ de 1 GHz.

13.2. Procédure d'obtention de spectre d'ammoniac

L'enregistrement successif des impulsions (voir figure 13.1) , après traversée de la couche de gaz et au cours de la rampe, permet d'avoir une vue globale de la variation de la fréquence instantanée du laser à l'intérieur de l'impulsion.

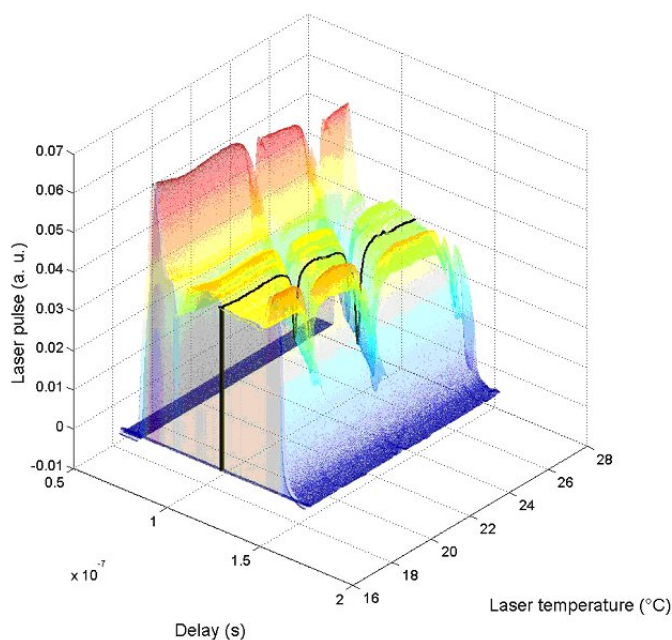


Figure 13.1. : Enregistrement des impulsions successives au cours de la rampe.

La vue de dessus (voir figure 13.2) permet de suivre le « déplacement » d'une raie d'absorption à l'intérieur de l'impulsion au cours de la rampe. Elle permet donc de suivre la variation de la fréquence instantanée du laser avec la température.

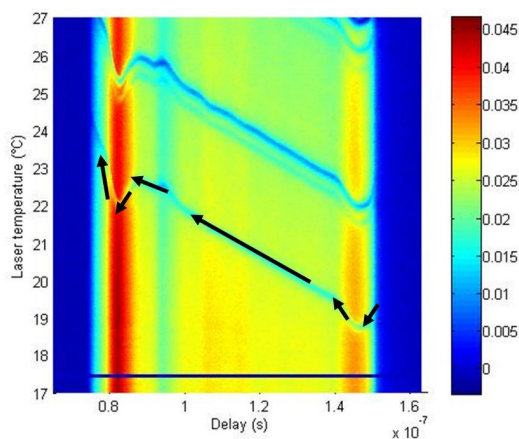


Figure 13.2. : Vue de dessus de l'enregistrement des spectres successifs au cours de la rampe. Les flèches montrent la variation de la fréquence instantanée du laser à l'intérieur de l'impulsion par l'accord en température.

Nous voyons bien avec cette vue de dessus que la variation de la fréquence instantanée du laser avec la température n'est pas linéaire dans les transitoires tandis qu'elle l'est dans

la partie que nous avons désignée comme « zone stable ». L'enregistrement des spectres dans cette zone semble donc plus judicieuse. Pour l'étude spectrométrique de l'ammoniac, nous avons donc fixé une valeur du retard égale à 40 ns après le début de l'impulsion. Les spectres sont construits point par point en prenant toujours le point correspondant au retard de 40 ns pour différentes valeurs de la température (variation au cours de la rampe).

13.2.1. Enregistrement par rampe de T

La figure 13.3 présente un exemple de spectre enregistré avec une rampe de température de 20 à 30 °C. Il permet de balayer une zone spectrale de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ en environ 10 min d'enregistrement. Comme on peut le voir, le spectre obtenu est en très bon accord avec le spectre calculé. En l'état, nous sommes tout à fait capables d'ajuster la concentration avec une très bonne précision. On fait un mélange dont la concentration d'ammoniac est estimée à 0,2 % tandis que l'ajustement de la concentration nous donne une valeur de 0,28 %, l'accord est vraiment très bon.

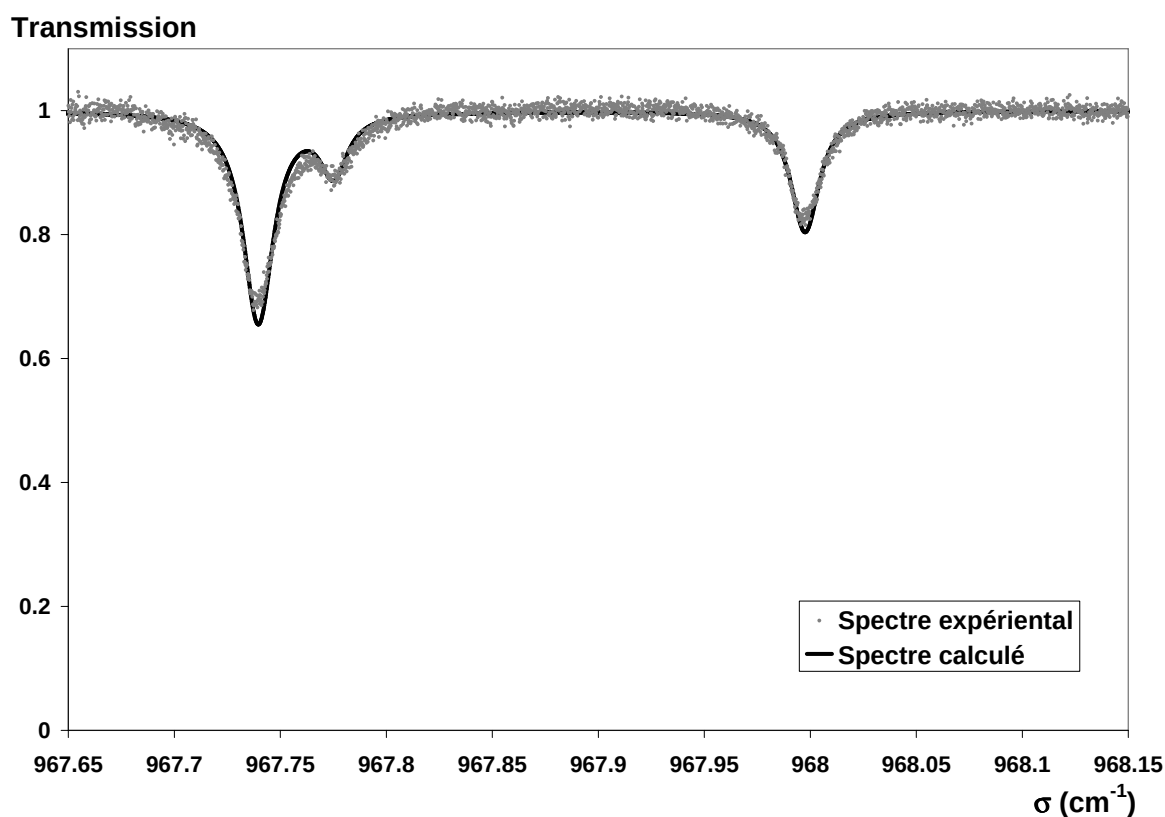


Figure 13.3. : Exemple de spectre obtenu avec une rampe de température de 10 K et comparaison avec le spectre synthétique après avoir ajusté la concentration ($P = 71 \text{ mbar}$, $c_{\text{NH}_3} = 1,3 \text{ \%}$).

Cependant, nous voyons que la largeur des raies expérimentales est systématiquement plus

importante que dans le spectre synthétique. Deux explications sont donc possibles :

- soit les valeurs des coefficients d'élargissement sont systématiquement mal calculés dans HITRAN ;
- soit notre instrument possède une légère fonction appareil qu'il nous reste à déterminer.

Concernant les coefficients d'élargissement, aucun des auteurs qui ont travaillé dans cette zone spectrale avec la molécule d'ammoniac n'a signalé d'erreurs dans les paramètres donnés par HITRAN [121, 122, 123]. Pour vérifier qu'il s'agissait bien d'une fonction d'appareil, nous avons déterminé l'évolution du alpha Lorentz avec la pression ; cette étude est rapportée sur la figure 13.4. On remarque que le coefficient directeur de la droite expérimentale est le même que celui d'HITRAN, cependant la droite expérimentale ne tend pas vers zéro. Ce comportement est typique de l'effet d'une fonction d'appareil.

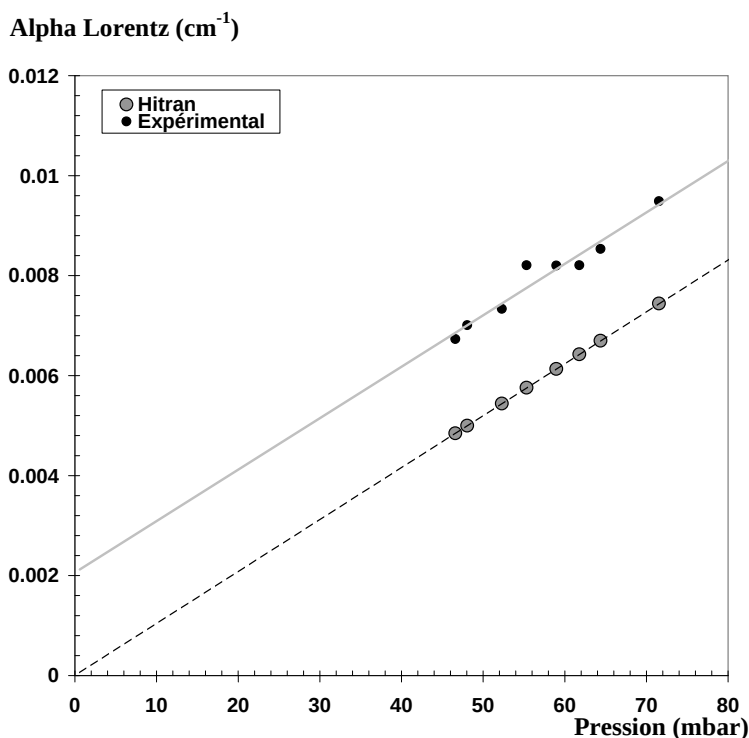


Figure 13.4. : Mise en évidence de la fonction d'appareil par l'ajustement du paramètre Alpha Lorentz des spectres mesurés.

Pour prendre en compte cette fonction d'appareil, nous procédons à la convolution du spectre synthétique par une fonction gaussienne dont nous allons ajuster la demi-largeur à mi-hauteur de manière à réduire le résidu. Le résultat est montré sur la figure 13.5 et nous avons pu en déduire une demi-largeur à mi-hauteur de notre fonction d'appareil égale $0,003 \text{ cm}^{-1}$.

13.2.2. Enregistrement par rampe I

Nous avons ensuite procédé à l'enregistrement de spectre d'ammoniac avec des rampes de courant. Les rampes de courant offrent l'avantage de pouvoir effectuer des enregistrements

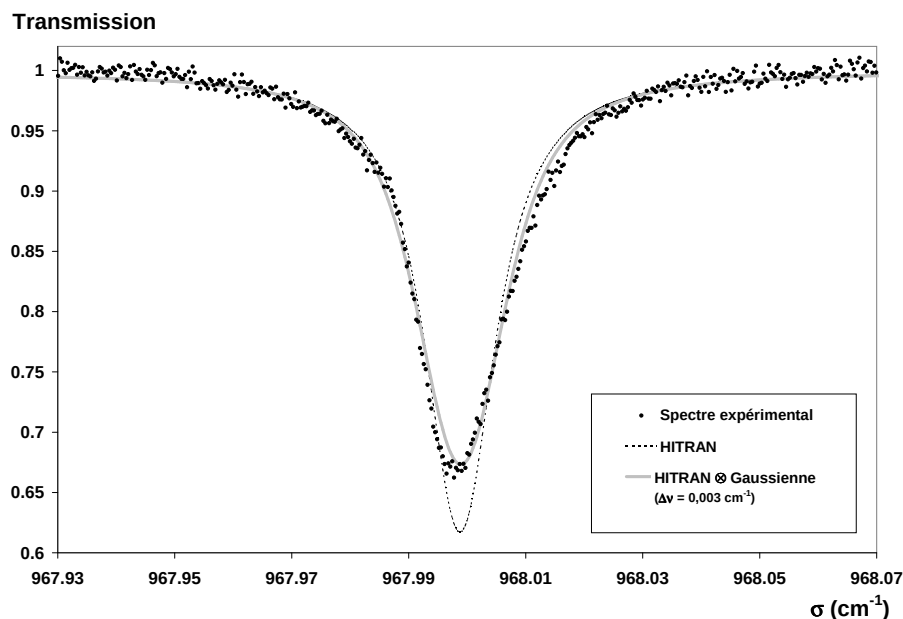


Figure 13.5. : Évaluation de la valeur de la fonction d'appareil pour des enregistrements par rampe de température ($P = 58$ mbar, mélange NH_3 à 0.28 % + air). Nous avons choisi arbitrairement une fonction d'appareil de type Gaussienne. La demi-largeur à mi-hauteur est évaluée à $0,003 \text{ cm}^{-1}$.

de spectre très rapidement (rampe de 1 KHz). Pour réaliser les rampes de courant, nous appliquons, à l'aide du générateur de fonction (**Agilent 33220 A**), des rampes de tension en dents de scie sur le circuit Bias-T du LDD 100. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 7 (page 82), ceci a pour effet de provoquer un léger changement du courant reçu (Δi) par le laser permettant de l'accorder légèrement en fréquence. Le synoptique du montage prend alors la forme présentée sur la figure 13.6.

Dans ce cas, le générateur d'impulsion provoque deux déclenchements avec deux horloges : la première horloge (*trigger*) commande comme dans le cas précédent le déclenchement des impulsions envoyées au laser et à l'oscilloscope ; une deuxième horloge qui se déclenche toutes les 400 impulsions provoque l'addition de la rampe par le GBF sur le circuit du Bias-T, nous l'appellerons *burst*. Cette horloge est également envoyée à l'oscilloscope.

Pour plus de sûreté, nous utilisons le laser avec un taux de répétition de $25 \mu\text{s}$ (rapport cyclique de 0,28 %). Nous pouvons travailler à 100 Hz , ainsi nous avons donc 400 impulsions entre deux *burst* pour décrire la raie d'absorption. L'acquisition est ensuite effectuée par l'intermédiaire d'une routine programmée sous Matlab qui commande l'enregistrement d'une séquence (ou de plusieurs séquences si l'on veut effectuer des moyennes) de 400 impulsions par l'oscilloscope. Les spectres sont ensuite obtenus de la même manière qu'avec la rampe en température, en fixant l'endroit dans l'impulsion servant à reconstituer l'absorption point par point.

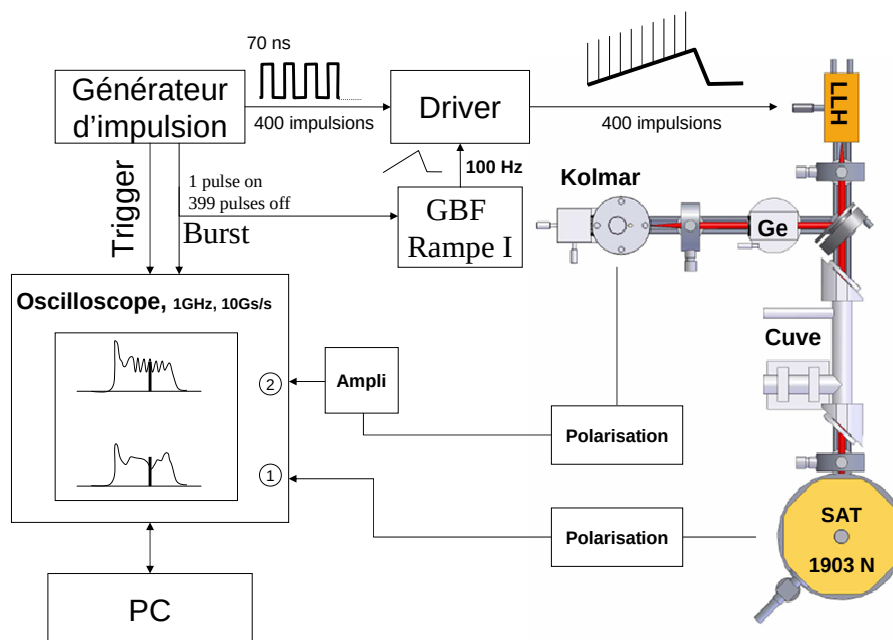


Figure 13.6. : Synoptique du montage avec une rampe de courant.

Comme pour la rampe de température, nous avons mis en évidence une fonction d'appareil de $0,003 \text{ cm}^{-1}$ (HWHM) comme on peut le voir sur la figure 13.7, ce qui est bien moins important que la valeur habituellement obtenue avec des QCL pulsés qui est supérieure à 0.015 cm^{-1} (HWHM) [124, 125, 126]. Cette étude a fait l'objet d'une publication [127].

13.3. Application à la spectrométrie du CO_2

13.3.1. Idée générale

Nous avons ensuite entrepris l'étude de la molécule de dioxyde carbone avec la même méthode dans la zone $4,3 \mu\text{m}$ qui donne accès aux isotopes naturels du dioxyde de carbone. Les rapports isotopiques du CO_2 ont énormément d'applications et apportent notamment beaucoup de connaissances sur l'origine du dioxyde de carbone présent dans la région étudiée [128, 129]. Le laser **sb 741 DN** que nous avons choisi permet d'atteindre la zone spectrale représentée sur la figure 13.8. Elle permet d'atteindre à la fois des raies d'absorption du $^{12}\text{CO}_2$, ainsi que ces deux principaux isotopes, le $^{16}\text{OC}^{18}\text{O}$ et le $^{13}\text{CO}_2$.

Le but final de l'instrument est de pouvoir mesurer les rapport isotopiques $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ et $^{16}\text{OC}^{16}\text{O}/^{16}\text{OC}^{18}\text{O}$.

Pour cette étude, nous envisageons donc d'utiliser la même technique que celle décrite précédemment, c'est-à-dire en commandant le laser par des impulsions de taille intermédiaire,

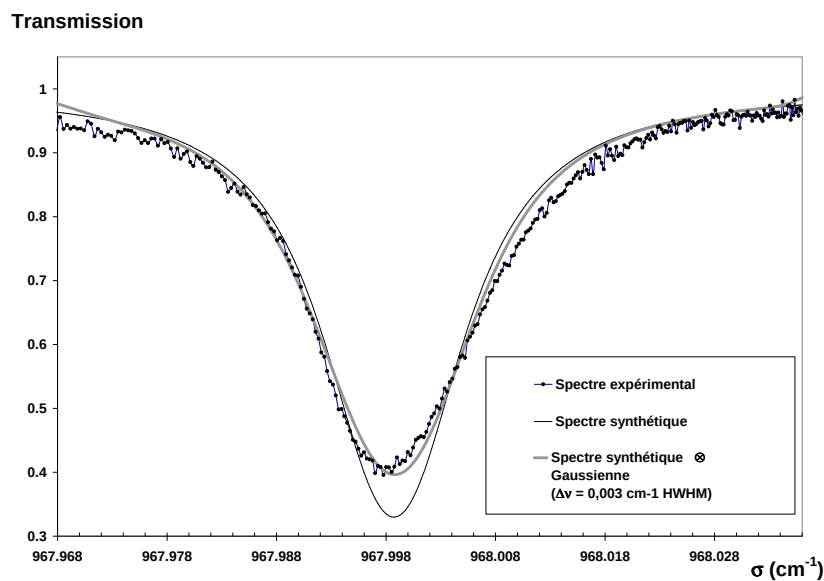


Figure 13.7. : Évaluation de la valeur de la fonction d'appareil pour des enregistrements par rampe de courant ($P = 51 \text{ mbar}$, mélange NH_3 à 0,8 % + air). Nous avons choisi arbitrairement une fonction d'appareil de type Gaussienne. La demi-largeur à mi-hauteur est évaluée à $0,003 \text{ cm}^{-1}$. On remarque également que la zone accessible est inférieure à celle de la figure 13.5.

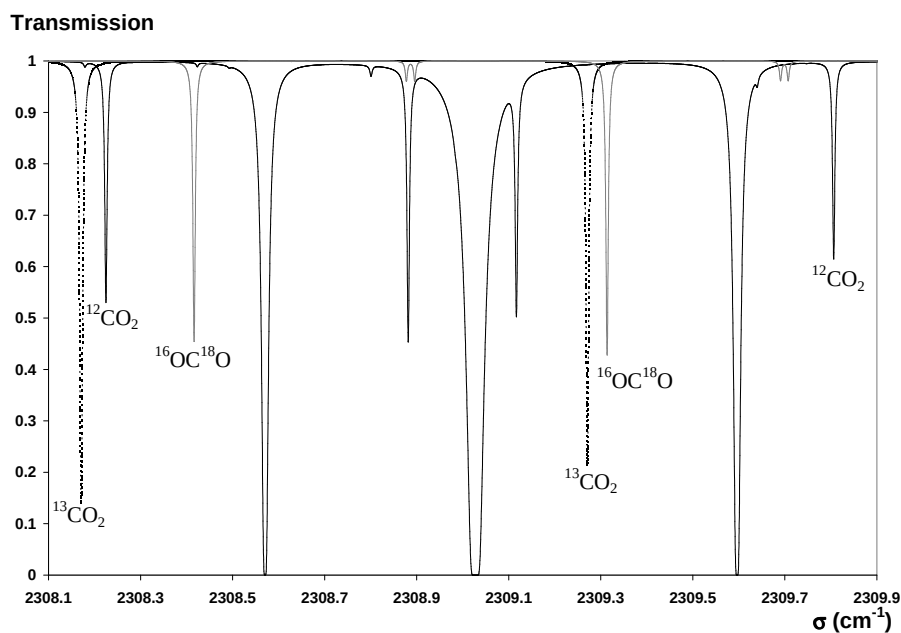


Figure 13.8. : Simulation de la zone spectrale accessible avec le laser sb 741 UP pour les rapports isotopiques naturels, une longueur de parcours de 50 m et une pression de 35 mbar.

et en utilisant pour la voie spectre une cuve de White que nous pouvons régler pour une longueur de parcours de 48 m.

13.3.2. Problème rencontré

Avant toute chose, il fallait caractériser le laser, connaître les points de fonctionnement pour atteindre les transitions étudiées. Nous avons donc tout simplement utilisé l'absorption du dioxyde de carbone dans l'air ambiant. Dès lors, nous avons remarqué un problème sur le temps de réponse des détecteurs **Vigo PV-2TE** utilisés pour la région à $5\text{ }\mu\text{m}$ qui, bien qu'annoncé pour être inférieur à 1 ns, semble en réalité bien plus important. Cela est mis en évidence par la figure 13.9 sur laquelle on peut voir une comparaison du signal transmis par l'étalon en germanium avec les détecteurs **Vigo** et l'une des impulsions enregistrées dans notre étude de l'ammoniac pour une même durée de l'impulsion de 70 ns. On y voit que :

- les temps de montée et de descente de l'impulsion enregistrée par les détecteurs **Vigo** sont bien plus importants ;
- le contraste des franges de l'étalon en germanium est nettement moins bon avec les détecteurs **Vigo**.

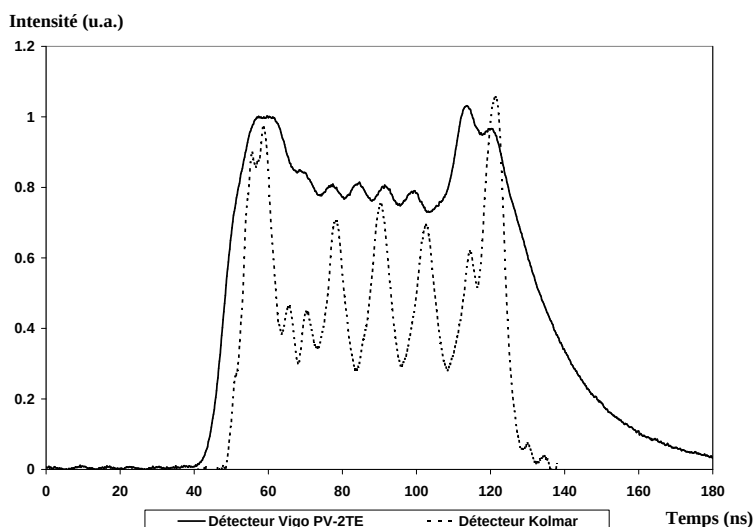


Figure 13.9. : Comparaison, entre les détecteurs **Vigo PV-2TE** et le détecteur **Kolmar**, du contraste des franges de l'étalon au germanium interne à l'impulsion.

Ces deux constats nous permettent de dire que les détecteurs **Vigo** possèdent une bande passante qui, en l'état actuel, ne nous permet pas d'utiliser la méthode des impulsions intermédiaires comme pour l'ammoniac.

Pour essayer d'améliorer ces détecteurs, nous avons travaillé sur la polarisation appliquée sur ceux-ci parce qu'elle est déterminante dans la valeur finale de la bande passante des détecteurs photovoltaïques.

Pour cela, nous avons :

1. Retiré le pré-amplificateur intégré dans le détecteur chargé de l'amplification et de la polarisation du laser ;

2. Remplacé l'embase BNC initiale par une embase SMA bien plus adaptée pour les hautes fréquences et risquant moins de détériorer la bande passante ;
3. Effectué l'ajout de la polarisation inverse manuellement à l'aide d'un de nos boîtiers de polarisation ;
4. Amplifié le signal de sortie du détecteur à l'aide du même amplificateur trans-impédance (Femto current amplifier HCA-400M-5K-C) que nous avons utilisé pour l'étude de l'ammoniac ;
5. De plus, nous avons changé le contrôleur de température du boîtier commercial pour utiliser à la place l'un de nos contrôleurs de température, car la tension de découpage du boîtier Vigo semblait ajouter du bruit.

Quelques étapes de ces modifications sont rapportées sur les photographies de la figure 13.11. Malgré cela, nous n'avons pas pu améliorer de manière significative la bande passante du détecteur comme le montre la figure 13.10 dans laquelle on peut voir que pour une largeur de consigne de 15 ns, la largeur à mi-hauteur de l'impulsion reste encore trop importante (29,4 ns).

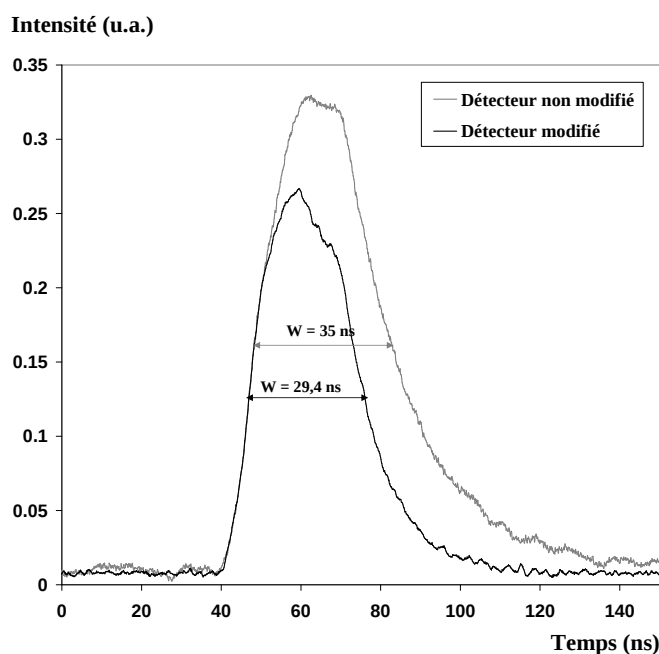
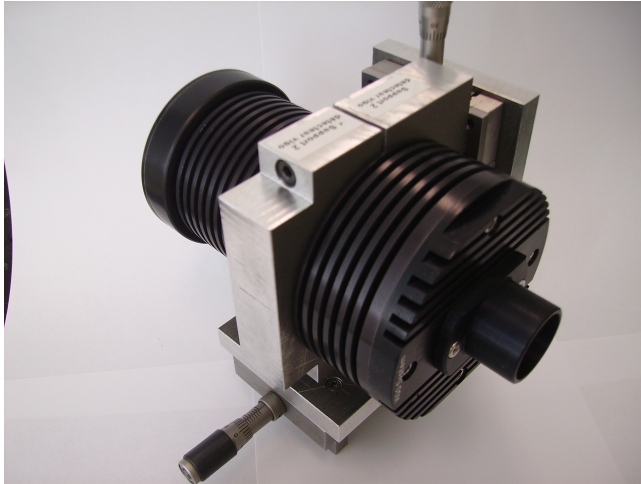


Figure 13.10. : Comparaison de l'allure des impulsions entre le détecteur modifié et non modifié pour une largeur de consigne de 15 ns. Les modifications ont permis d'améliorer la bande passante du détecteur et le RSB, mais la bande passante reste cependant trop faible.

13.4. Conclusion

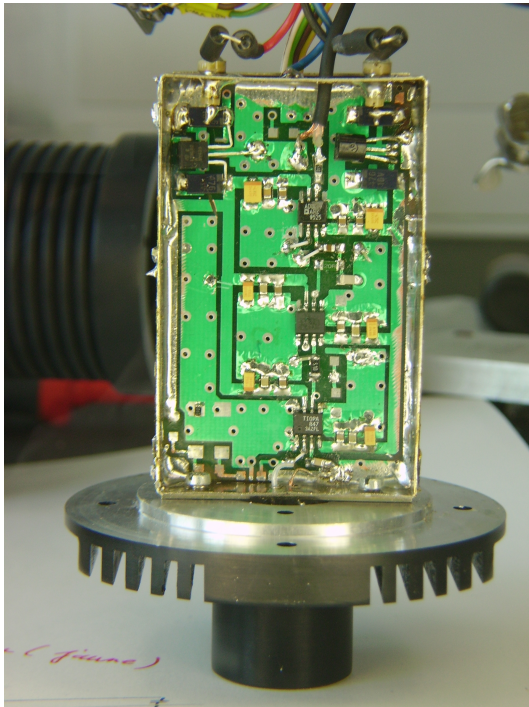
Malheureusement, l'étude isotopique du dioxyde de carbone par notre méthode d'impulsion de taille intermédiaire ne peut pas plus avancer tant que nous n'avons pas réglé le problème des détecteurs. Pour le moment, nous devons donc trouver des détecteurs plus rapides.



(a) Vue d'ensemble du détecteur.



(b) Vue sur le TO8 du détecteur.



(c) Vue du détecteur et de l'amplificateur avant modification.



(d) Vue d'ensemble de l'intérieur du détecteur après modification.

Figure 13.11. : Modifications apportées au détecteur pour en améliorer la bande passante.

Pour conclure cette partie, voici tout de même un spectre de dioxyde de carbone enregistré dans l'air ambiant et pour une longueur de parcours de 44 cm. La qualité de ce spectre est très moyenne, mais cette figure permet de démontrer que la technique appliquée est viable et permet de réaliser des mesures atmosphériques.

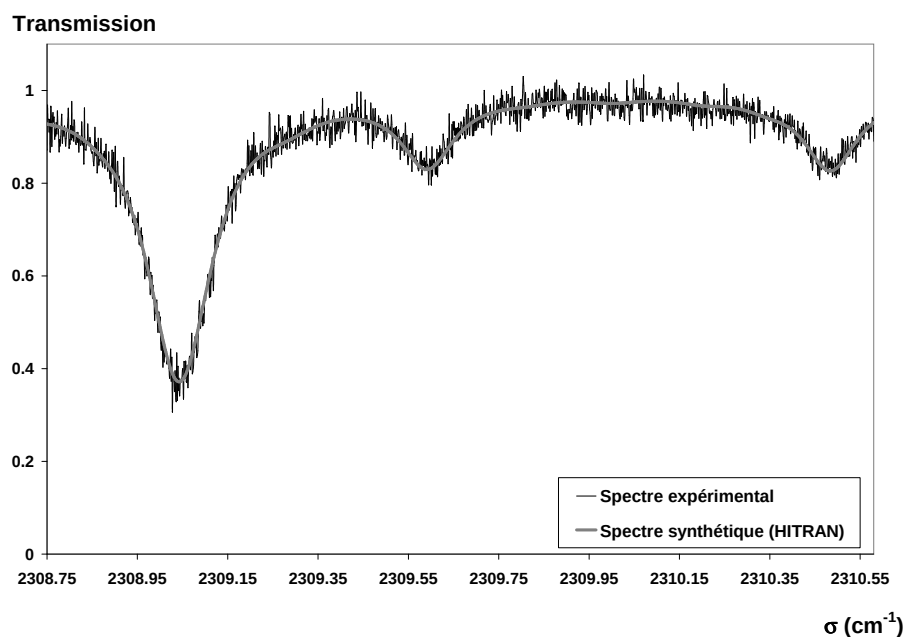


Figure 13.12. : Enregistrement d'un spectre de dioxyde de carbone sur l'air ambiant avec une longueur de parcours de 44 cm. La concentration atmosphérique mesurée à nouveau à partir de ce spectre est d'environ 530 ppm, ce qui est logique pour un enregistrement réalisé dans un laboratoire fermé.

Sixième partie .

Conclusion générale et perspectives

Le travail que j'ai présenté tout au long de ce manuscrit est consacré à l'utilisation des lasers à cascade quantique (QCL) en régime pulsé dans différents montages de spectrométrie de type TDLAS. Ces lasers étaient déjà utilisés au GSMA lorsque je suis arrivé, mais uniquement en régime continu (QCL CW). Mon premier travail a été justement d'utiliser l'un d'entre eux, le QCL N119aL1 pour l'étude de la molécule de dioxyde de soufre. Cependant, le domaine spectral accessible par les QCL CW était alors assez limité. Nous nous sommes donc tournés vers le régime pulsé qui couvrait les fenêtres atmosphériques et avait l'avantage de permettre de travailler à température ambiante. Plusieurs lasers ont été utilisés et plusieurs modes de fonctionnement ont été étudiés.

Le premier mode de fonctionnement a été mis en oeuvre avec le laser **sb719UP** acheté auprès de la société Alpes Laser. Le laser donne un bon exemple de l'avantage au niveau de la couverture spectrale du régime pulsé. Il permet en effet, d'atteindre les transitions les plus intenses de la bande ν_2 de l'ammoniac qui n'est toujours pas actuellement accessible avec des QCL en régime continu. Dans un premier temps, ce laser a été mis en oeuvre en suivant le procédé de travail précisé par le fabricant qui est aussi le plus couramment utilisé. Cette technique (*pulse to pulse* ou *interpulse*) utilise des impulsions courtes qui limitent l'échauffement du laser. Chaque impulsion est intégrée pour donner un point dans le spectre et l'accord en longueur d'onde est obtenu en faisant varier la température du substrat du laser (rampe en température ou rampe en tension). Les spectres obtenus présentent des formes atypiques avec la présence de pics multiples sur chaque raie d'absorption. Nous n'étions pas alors, à ce moment-là, capables d'en comprendre exactement le sens, mais nous avons remarqué que ce comportement anormal disparaissait pour des fortes valeurs de la pression ($P > 50$ mbar).

La deuxième méthode de fonctionnement a été mise en oeuvre avec le laser déjà utilisé en régime continu pour l'étude de la bande ν_2 du dioxyde de soufre : l'intérêt était de comparer les performances de chacun des modes de fonctionnement. Ce laser ne pouvait être utilisé qu'à la température de l'azote liquide et il a été nécessaire de modifier la configuration électrique à l'intérieur du cryostat afin de l'adapter à la spécificité du régime pulsé notamment en matière d'adaptation d'impédance et de couplage électromagnétique. Dans ce deuxième mode de fonctionnement (*intrapulse*), le laser est alimenté avec des impulsions longues avec une durée en général supérieure à 500 ns et l'accord en nombre d'onde est obtenu grâce au glissement en fréquence interne (impulsion « chirpée ») provoqué par l'échauffement régulier du laser au cours de l'impulsion. L'impulsion présente alors deux zones distinctes : dans la première zone, le laser présente un comportement instable notamment avec un transitoire (fort pic d'intensité correspondant à l'établissement du courant dans le laser) et une émission multimode ; dans la seconde partie, on observe une décroissance régulière de l'intensité du laser correspondant à un échauffement régulier. Dans cette partie, la variation de fréquence interne (*frequency down-chirp*), observable à partir des franges du Fabry-Pérot, peut-être

exploitée pour enregistrer un spectre d'absorption avec un balayage d'environ $0,5$ à 1 cm^{-1} . Le principal intérêt de cette méthode est de permettre d'obtenir très rapidement des spectres, ce qui est potentiellement intéressant pour des espèces instables. Ce travail a été appliqué pour compléter l'étude commencée en régime continu sur le SO_2 . Le travail en régime continu avait permis d'observer un certain nombre de transitions absentes de la base de données HITRAN et de les attribuer à la bande $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ de l'isotope principal et à la bande ν_1 du $^{34}\text{SO}_2$. En régime pulsé, nous avons également pu observer ces transitions absentes de la base de données, mais le manque de points et le niveau de bruit ne nous ont pas permis de les ajuster aussi bien qu'en régime continu. Ces problèmes n'étaient pas directement liés au laser, mais aux caractéristiques de l'acquisition utilisée (oscilloscope numérique).

La comparaison des deux modes de fonctionnement précédents et de leurs limitations nous a amenés à essayer un troisième mode de fonctionnement, utilisant des impulsions de durée intermédiaire et une acquisition rapide similaire à celle de la méthode intrapulse.

Avec des impulsions de cette durée, l'accord en fréquence interne n'est pas suffisant pour couvrir une zone spectrale utilisable en spectroscopie. Par contre, l'impulsion présentant deux zones de fonctionnement (la zone de transitoire et la zone de décroissance régulière), si on fait varier la température du substrat (rampe en température ou rampe en tension), il est possible, comme dans la méthode interpulse de faire varier la longueur d'onde émise. En sélectionnant une fenêtre temporelle située dans la seconde zone de chaque impulsion, il est alors possible d'enregistrer des spectres avec une fonction d'appareil très inférieure à celle observée en interpulse.

Les premiers enregistrements ont montré la présence d'oscillations après chaque balayage d'une transition par le laser, ce qui est interprété comme étant du *rapid passage*. Ces phénomènes apparaissent lorsque la durée de l'interaction du champ électromagnétique avec les molécules absorbantes est faible par rapport à la durée de vie des niveaux, ce qui est notre cas puisque le taux d'accord du laser (*chirp*) est important devant le taux de relaxation par collision du gaz (faible pression). Nous avons donc cherché à modéliser ces phénomènes à l'aide des équations de Maxwell-Bloch que nous résolvons à l'aide de `Matlab`. Ainsi, nous avons pu effectuer des rapprochements entre nos observations expérimentales et la modélisation et comprendre l'influences des trois principaux paramètres : le taux d'accord, la pression et la bande passante du détecteur. Nous avons pu ainsi faire des conclusions quant à l'allure des spectres observés en méthode *pulse to pulse*. Les phénomènes de *rapid passage* y sont en fait également présents, mais le taux d'accord à l'intérieur de l'impulsion courte (qui correspond en fait au premier transitoire du laser), ainsi que la bande passante du détecteur que nous avons utilisé, ne nous permettaient pas de voir les oscillations. À la place nous observions des pics successifs ...

À partir de ces connaissances, nous avons choisi des cas où les phénomènes de *rapid passage* n'étaient plus présents pour enregistrer des spectres d'ammoniac. Que ce soit avec une rampe

de courant ou de température, nous avons mis en évidence une fonction d'appareil de demi-largeur à mi-hauteur de $0,003 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est bien inférieure à celle que l'on trouve dans la littérature avec ce genre de laser (toujours au-dessus de $0,015 \text{ cm}^{-1}$).

Il est très difficile de pouvoir dire si une technique est plus performante qu'une autre, mais nous pouvons dire quelle technique est la plus adaptée suivant ce que l'on veut en faire. La méthode intermédiaire offre l'avantage de pouvoir profiter entièrement de la puissance du laser et nous avons montré que nous étions capable d'obtenir une fonction d'appareil nettement moins importante que celles obtenues jusqu'ici. Bien sur, en comparaison de la largeur des QCL en régime continu de $0,0004 \text{ cm}^{-1}$, cela reste encore important, mais n'oublions pas que ceux-ci ne couvrent encore qu'une zone spectrale limitée. La technique intrapulse, quant à elle, permet d'effectuer des enregistrements très rapides (de l'ordre de la microseconde) ce qui présente un très grand intérêt.

Le travail développé dans ce mémoire a permis d'acquérir les compétences nécessaires à l'utilisation des lasers à cascade quantique en régime pulsé. Ils permettent de couvrir une grande partie du moyen infrarouge et donc les bandes fondamentales de la plupart des gaz constitutifs de l'atmosphère. Ainsi, les possibilités d'utilisation de ces lasers sont très nombreuses.

La technique interpulse est très largement utilisée pour la détection de gaz à l'état de trace dans des domaines d'applications très variés allant de la mesure de polluant jusqu'à l'application médicale [91].

La technique intrapulse est en revanche pour le moment moins utilisée. Pourtant, elle offre l'avantage de pouvoir effectuer des mesures très rapides. Nous pouvons donc envisager de l'utiliser pour des domaines où les temps de réactions sont très rapides comme en cinétique des réactions chimiques ou bien encore pour la mesure des espèces présentes au cours d'une explosion.

La méthode par impulsion de taille intermédiaire semble elle aussi très prometteuse. Les phénomènes de *rapid passage* que nous avons observés ont pu être en partie modélisés, mais par manque de temps, la modélisation n'a pas pu être poussée au maximum. Pour le moment, nous sommes capables de prédire pour une transition, dans quelles conditions les *rapid passage* sont présents et avec une bonne représentation de l'allure des oscillations. Nous pouvons donc envisager, à court terme d'être capables d'ajuster les spectres calculés sur les spectres expérimentaux.

Les conclusions auxquelles nous sommes parvenus avec l'étude de la molécule NH_3 , démontrant une fonction d'appareil de demi-largeur à mi-hauteur de $0,003 \text{ cm}^{-1}$, nous laissent également envisager que l'on pourra réaliser des mesures spectralement bien résolues de la zone couverte par le laser **sb 741 DN**. Cette zone permet de couvrir à la fois les trois principaux isotopes du dioxyde de carbone. Par exemple, Tuzson *et al.* [130] ont démontré la faisabilité de la mesure des rapports de $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ et $^{16}\text{OC}^{16}\text{O}/^{16}\text{OC}^{18}\text{O}$ avec une très

bonne précision (précision sur concentration de CO₂ équivalente à 0,12 ppm). Cependant, ils évoquent des problèmes de stabilité de la largeur de la fonction d'appareil ($> 0,01 \text{ cm}^{-1}$ (HWHM)) notamment parce qu'ils doivent travailler près du seuil du laser (faible puissance et instabilité de l'impulsion). Notre méthode permet, a priori, d'éviter ce genre de problème.

Références bibliographiques

- [1] M. R. De Backer, B. Parvitte, V. Zéninari, and D. Courtois. Precise and absolute intensity measurements of the ν_3 (10,4,6) - (9,5,5) ozone line width high resolution spectrometers. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 54 :1009–1018, 1995. (Référence citée en page 1)
- [2] B. Parvitte, C. Thiebeaux, and D. Courtois. Tunable heterodyne spectrometer in the 9 μm range with selected lead-salt diodes. *Spectrochimica Acta, Part A*, 55A(10) :2027–2037, 1999. (Référence citée en page 1)
- [3] L. Joly, B. Parvitte, V. Zéninari, D. Courtois, and G. Durry. A spectroscopic study of water vapor isotopologues H_2^{16}O , H_2^{18}O and HDO using a continuous wave DFB quantum cascade laser in the 6.7 μm region for atmospheric applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 102 :129–138, 2005. (Référence citée en page 1)
- [4] B. Parvitte, L. Joly, V. Zeninari, and D Courtois. Preliminary results of heterodyne detection with quantum-cascade lasers in the 9 μm region. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(14) :3285–3290, 2004. (Référence citée en pages 1 et 8)
- [5] B. Parvitte, V. Zeninari, C. Thiebeaux, A. Delahaigue, and D. Courtois. Infrared laser heterodyne systems. *Spectrochimica Acta, Part A*, 60A :1193–1213, 2004. (Référence citée en page 1)
- [6] A. Grossel, V. Zéninari, L. Joly, B. Parvitte, D. Courtois, and G. Durry. New improvements in methane detection using a helmholtz resonant photoacoustic laser sensor : A comparison between near-IR diode lasers and mid-IR quantum cascade lasers. *Spectrochimica ACTA Part A*, 63 :1021–1028, 2006. (Référence citée en page 1)
- [7] A. Grossel, V. Zéninari, L. Joly, B. Parvitte, G. Durry, and D. Courtois. Photoacoustic detection of nitric oxide with a Helmholtz resonant quantum cascade laser sensor. *Infrared Physics & Technology*, 51 :95–101, 2007. (Référence citée en page 1)

- [8] A. Jenouvrier, L. Daumont, L. Régalia-Jarlot, V. G. Tyuterev, M. Carleer, A. C. Vandaele, S. Mikhailenko, and S. Fally. Fourier transform measurements of water vapor line parameters in the 4200-6600 cm^{-1} region. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 105 :326–355, 2006. (Référence citée en page 5)
- [9] G. El Dib and A. Chakir. Temperature-dependence study of the gas-phase reactions of atmospheric NO_3 radicals with a series of amides. *Atmospheric environment*, 41 :5887–5896, 2007. (Référence citée en page 5)
- [10] V. Marécal, E. Rivière, G. Held, S. Cautenet, and S. Freitas. Modelling study of the impact of deep convection on the utls air composition - part I : Analysis of ozone precursors. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 :1567–1584, 2006. (Référence citée en page 5)
- [11] G. Durrý. Balloon-borne near-infrared diode laser spectroscopy for in situ measurements of atmospheric CH_4 and H_2O . *Spectrochimica Acta, Part A*, 57A :1855–1863, 2001. (Référence citée en page 5)
- [12] G. Durrý, N. Amarouche, V. Zeninari, B. Parvitte, T. Lebarbu, and J. Ovarlez. In situ sensing of the middle atmosphere with balloonborne near-infrared laser diodes. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(14) :3371–3379, 2004. (Référence citée en page 5)
- [13] G. Kockarts. *AÉRONOMIE Physique et chimie de l’atmosphère*. Bibliothèque des Universités, 2000. (Référence citée en page 5)
- [14] F. K. Tittel, D. Richter, and A. Fried. Mid-infrared laser applications in spectroscopy. In I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov, editors, *Solid-state mid infrared laser sources*, volume 89 of *Topics in Applied Physics*, pages 445–510. Springer Verlag, 2003. (Référence citée en page 7)
- [15] F. Gibert, I. Xuéref-Rémy, L. Joly, M. Schmidt, J. Cuesta, K. J. Davis, M. Ramonet, P. H. Flamant, B. Parvitte, and V. Zéninari. A Case Study of CO_2 , CO and Particles Content Evolution in the Suburban Atmospheric Boundary Layer Using a 2- μm Doppler DIAL, a 1- μm Backscatter Lidar and an Array of In-situ Sensors. *Boundary-Layer Meteorology*, 128 :381–401, September 2008. (Référence citée en page 7)
- [16] G. Sonnabend, D. Wirtz, F. Schmölling, and R. Schieder. Tuneable heterodyne infrared spectrometer for atmospheric and astronomical studies. *Applied Optics*, 41(15) :2978–2984, 2002. (Référence citée en page 8)
- [17] D. Weidmann, W. J. Reburn, and K. M. Smith. Retrieval of atmospheric ozone profiles from an infrared quantum cascade laser heterodyne radiometer : results and analysis. *Applied optics*, 46(29) :7162–7171, 2007. (Référence citée en page 8)
- [18] B. A. Paldus, C. C. Harb, T. G. Spence, R. N. Zare, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. Cavity ringdown spectroscopy

- p>
using mid-infrared quantum-cascade lasers.
- Optics Letters*
- , 25(9) :666–668, May 2000. (Référence citée en page 8)
- [19] F. J. M. Harren, G. Cotti, J. Oomens, and S. L. Hekkert. *Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring*. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000. (Référence citée en page 8)
- [20] J. A. Barnes, T. E. Gough, T. Q. Murdock, and M. Stoer. Absolute intensities in photoacoustic spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 67 :371–374, 1996. (Référence citée en page 8)
- [21] V. Zeninari, V. A. Kapitanov, D. Courtois, and Yu. N. Ponomarev. Design and characteristics of a differential helmholtz resonant photoacoustic cell for infrared gas detection. *Infrared Physics & Technology*, 40 :1–23, 1999. (Référence citée en page 8)
- [22] J. U. White. Long Optical Paths of Large Aperture. *J.O.S.A.*, 32 :285–288, 1942. (Référence citée en page 9)
- [23] M. Šimečková, D. Jacquemart, L. S. Rothman, R. Gamache, and A. Goldman. Einstein *A*-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the *HITRAN* database. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 98 :130–155, July 2006. (Référence citée en pages 13 et 14)
- [24] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J.-Y. Mandini, 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 & Radiative Transfer*, 96 :139–204, 2005. (Référence citée en pages 15 et 57)
- [25] K. Chance, W. Jucks, D.G. Johnson, and W.A. Traub. The Smithsonian Astrophysical Observatory database SAO1992. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 52(3/4) :447–457, 1994. (Référence citée en page 15)
- [26] N. Jacquinet-Husson, N.A. Scott, A. Chédin, L. Crépeau, R. Armante, V. Capelle, J. Orphal, A. Coustenis, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, A. Barbe, M. Birk, L.R. Brown, C. Camy-Peyret, C. Claveau, K. Chance, N. Christidis, C. Clerbaux, P.F. Coheur, V. Dana, L. Daumont, M.R. Backer-Barilly, G. Di Lonardo, J.M. Flaud, A. Goldman, A. Hamdouni, M. Hess, M.D. Hurley, D. Jacquemart, I. Kleiner, P. Köpke, J.Y. Mandin, S. Massie, S. Mikhainlenko, V. Nemtchinov, A. Nikitin, D. Newnham, A. Perrin, V.I. Perevalov, S. Pinnock, L. Régalia-Jarlot, C.P. Rinsland, A. Rublev, F. Schreier, L. Schult, K.M. Smith, S.A. Tashkun, J.L. Teffo, R.A. Toth, V.I. Tyuterev, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner. The GEISA spectroscopic database : Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies. *Journal*

- of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 109 :1043–1059, December 2007. (Référence citée en page 15)
- [27] R. B. Rothman, L. S. and Wattson, R. Gamache, J. W. Schroeder, and A. McCann. HITRAN HAWKS and HITEMP : high-temperature molecular database. *Atmospheric Propagation and Remote Sensing IV*, 2471(1) :105–111, 1995. (Référence citée en page 15)
- [28] H. Partridge and D.W. Schwenke. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data. *Journal of Chemistry and Physics*, 106(11) :4618–4639, 1996. (Référence citée en page 15)
- [29] J. Fischer, R. R. Gamache, A. Goldman, L. S. Rothman, and A. Perrin. Total internal sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 82 :401–412, March 2003. (Référence citée en page 16)
- [30] E. E. Whiting. An empirical approximation to the Voigt profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 8 :1379–1384, 1968. (Référence citée en page 20)
- [31] J. J. Olivero and R. L. Longbothum. Empirical fits to the Voigt line width : a brief review. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 17 :233–236, 1977. (Référence citée en page 20)
- [32] J. Humlíček. Optimized computation of the Voigt and complex probability functions. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 27 :437–444, 1982. (Référence citée en page 20)
- [33] M. Kuntz. A new implementation of the Humlíček algorithm for the calculation of the Voigt profile function. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 57(6) :819–824, 1997. (Référence citée en page 20)
- [34] W. Ruyten. Comment on "a new implementation of the Humlicek algorithm for the calculation of the Voigt profile function" by M. Kuntz [JQSRT 57(6) (1997) 819–824]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 86 :231–233, 2004. (Référence citée en page 20)
- [35] F. Schreier. The Voigt and complex error function : A comparison of computational methods. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 48 :743–762, March 1992. (Référence citée en page 20)
- [36] K. L. Letchworth and D. C. Benner. Rapid and accurate calculation of the Voigt function. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 107 :173–192, January 2007. (Référence citée en page 20)
- [37] R. H. Dicke. The effect of collisions on the Doppler width of spectral lines. *Physical Review*, 89 :472–473, 1953. (Référence citée en page 22)

- [38] L. Galatry. Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines. *Physical Review*, 122 :1218–1223, 1961. (Référence citée en page 22)
- [39] S.G. Rautian and I. I. Sobel'man. Effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines. *Sov. Phys. Usp.*, 9 :701, 1967. (Référence citée en page 22)
- [40] P. Bousquet. *Spectroscopie instrumentale*. Dunod Université, 1968. (Référence citée en pages 25 et 26)
- [41] P. Connes. L'étalon de Fabry-Pérot sphérique. *Le Journal de Physique et le Radium*, 19 :262–269, Mars 1958. (Référence citée en page 26)
- [42] Laser Components GmbH, <http://www.lasercomponents.com> L5949 Tuning Rate Etalon. (Référence citée en page 27)
- [43] D. Dangoisse, D. Hennequin, and V. Zehnlé-Dhaoui. *Les lasers*. Dunod, 1998. (Référence citée en page 34)
- [44] A. Javan, W.R. Bennet, and D. R. Herriott. Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge containing a He-Ne Mixture. *Physical Review Letter*, 6(3) :106–110, February 1961. (Référence citée en page 35)
- [45] C. K. N Patel. Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO₂. *Physical Review*, 136 :A1187–A1193, 1964. (Référence citée en pages 35 et 43)
- [46] A. Aspect, F. Bouchet, E. Brunet, C. Cohen-Tannoudji, J. Dalibard, T. Damour, O. Darrigol, B. Derrida, P. Grangier, F. Laloë, and J-P Pocholle. *Einstein aujourd'hui*. EDP Sciences, 2005. (Référence citée en pages 35 et 39)
- [47] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of photonics*. Wiley-Interscience, 1991. (Référence citée en pages 38, 39, 40, 42, 45 et 128)
- [48] H. Kogelnik and C. V. Shank. Coupled-Wave Theory of Distributed Feedback Lasers. *Applied Physics*, 43(5) :2327–2335, May 1972. (Référence citée en page 42)
- [49] E. Rosencher and B. Vinter. *Optoélectronique*. Masson, 1998. (Référence citée en page 44)
- [50] Y. Arakawa and H. Sakaki. Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current. *Applied Physics Letters*, 40(11) :939–941, June 1982. (Référence citée en page 45)
- [51] D. L. Partin. Lead salt quantum well diode laser. *Superlattices and Microstructures*, 1 :131–135, 1985. (Référence citée en page 45)
- [52] S. Slivken, C. Jelen, A. Rybaltowski, J. Diaz, and M. Razeghi. Gas-source molecular beam epitaxy growth of an 8.5 μm quantum cascade laser. *Applied Physics Letters*, 71(18) :2593–2595, 1997. (Référence citée en page 47)
- [53] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices - Second edition*. Wiley-Interscience, 1981. (Référence citée en page 48)

- [54] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 5^e édition*. Dunod, 2004. (Référence citée en page 48)
- [55] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. Quantum Cascade Laser. *Science*, 264 :553–556, 1994. (Référence citée en page 48)
- [56] R. F. Kazarinov and R. A. Suris. *Sov. phys. semicond.*, 5 :207, 1971. (Référence citée en page 49)
- [57] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson, and A.Y. Cho. Vertical transition quantum cascade laser with bragg confined excited state. *Applied Physics Letters*, 66(5) :538–540, November 1994. (Référence citée en page 50)
- [58] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, A. L. Sivco, D.L. Hutchinson, and A.Y. Cho. Continuous wave operation of a vertical transition quantum cascade laser above T=80 K. *Applied Physics Letters*, 67(21) :3057–3059, November 1995. (Référence citée en page 51)
- [59] J. Faist, F. Gmachl, C. and Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, and A. Y. Cho. Distributed feedback quantum cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 70 :2670–2672, May 1997. (Référence citée en page 51)
- [60] D. Hofstetter, M. Beck, T. Aellen, and J. Faist. High-temperature operation of distributed feedback quantum-cascade lasers at 5.3 μm . *Applied Physics Letters*, 78(4) :396–398, November 2000. (Référence citée en page 51)
- [61] J. Faist, M. Beck, T. Aellen, and E. Gini. Quantum-cascade lasers based on a bound-to-continuum transition. *Applied Physics Letters*, 78(2) :147–149, November 2000. (Référence citée en page 51)
- [62] C. Gmachl, F. Capasso, A. Tredicucci, D. L. Sivco, R. Köhler, and A. L. Hutchinson. Dependence of the device performance on the number of stages in quantum-cascade lasers. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, 5(3) :808–816, May/June 1999. (Référence citée en page 52)
- [63] K. Krishnaswami, B. Bernacki, B. Cannon, M. Phillips, N. Hô, P. Allen, and N. Anheier. Beam characteristics of mid-ir quantum cascade lasers. *Quantum Electronics and Laser Science Conference, 2007. QELS '07*, pages 1–2, May 2007. (Référence citée en page 53)
- [64] K. Krishnaswami, B.E. Bernacki, B.D. Cannon, N. Ho, and N.C. Anheier. Emission and propagation properties of midinfrared quantum cascade lasers. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 20(4) :306–308, Feb.15, 2008. (Référence citée en page 53)
- [65] A.J. Borak, C. C. Phillips, and C. Sirtori. Temperature transients and thermal properties of GaAs/AlGaAs quantum-cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 83(23) :4020–4022, June 2003. (Référence citée en page 54)
- [66] C. Pflügl, M. Litzenberger, W. Schrenk, D. Pogany, E. Gornik, and G. Strasser. Interferometric study of thermal dynamics in GaAs-based quantum-cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 82(11) :1664–1666, March 2003. (Référence citée en page 54)

- [67] C. Koeniger, G. Dubois, A. Gomez, and V. Berger. Electronic transport in quantum cascade structures at equilibrium. *Physical Review B*, 74 :235325(1–6), 2006. (Référence citée en page 54)
- [68] F. R. Giorgetta, E. Baumann, M. Graf, L. Ajili, N. Hoyler, M. Giovannini, J. Faist, D. Hofstetter, P. Krötz, and G. Sonnbend. 16.5 μm quantum cascade detector using miniband transport. *Applied Physics Letters*, 90 :231111(1–3), June 2007. (Référence citée en page 54)
- [69] Y. G. Zhang, K. J. Nan, and A. Z. Li. Characterization of InAlAs/InGaAs/InP mid-infrared quantum cascade lasers. *Spectrochimica ACTA Part A*, 58 :2323–2328, 2002. (Référence citée en page 54)
- [70] C. Zhu, Y-G. Zhang, A-Z. Li, and Z-B. Tian. Analysis of key parameters affecting the thermal behavior and performance of quantum cascade lasers. *Journal of Applied Physics*, 100 :053105 (1–6), 2006. (Référence citée en page 54)
- [71] G. Toupance and A. Person. Pollution atmosphérique gazeuse (mesure des gaz). *Techniques de l'Ingénieur*, P4031 :1–22, 2004. (Référence citée en page 57)
- [72] P. M. Chu, S. J. Wetzel, W. J. Lafferty, A. Perrin, J.-M. Flaud, Ph. Arcas, and G. Guelachvili. Line intensities for the 8- μm bands of SO_2 . *Journal of molecular spectroscopy*, 189 :55–63, 1998. (Référence citée en pages 57, 63 et 64)
- [73] V. Zéninari, L. Joly, B. Grouiez, B. Parvitte, and A. Barbe. Study of SO_2 line parameters with a quantum cascade laser spectrometer around 1090 cm^{-1} :Comparison with calculations of the ν_1 and $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ bands of $^{32}\text{SO}_2$ and the ν_1 band of $^{34}\text{SO}_2$. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 105 :312–325, 2007. (Référence citée en pages 58, 63, 64 et 67)
- [74] B. Sumpf. Line intensity and self-broadening investigations in the ν_1 and ν_3 bands of SO_2 . *Journal of molecular structure*, 599 :39–49, 2000. (Référence citée en pages 58 et 67)
- [75] G. Guelachvili, O. V. Naumenko, and O. N. Ulenikov. Analysis of the SO_2 absorption Fourier spectrum in regions 1055 to 2000 and 2200 to 2550 cm^{-1} . *Journal of molecular spectroscopy*, 125 :128–139, 1987. (Référence citée en pages 58 et 64)
- [76] L. Joly, V. Zéninari, B. Parvitte, D. Weidmann, D. Courtois, Y. Bonetti, T. Aellen, M. Beck, J. Faist, and D. Hofstetter. Spectroscopic study of the ν_1 band of SO_2 using a continuous-wave DFB QCL at $9.1\text{ }\mu\text{m}$. *Applied Physics B*, 77 :703–706, 2003. (Référence citée en pages 58 et 67)
- [77] D. Weidmann. *Radiométrie hétérodyne infrarouge par diode laser accordable*. PhD thesis, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2002. (Référence citée en page 60)
- [78] L. Joly. *Spectrométrie laser infrarouge et applications*. PhD thesis, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2005. (Référence citée en page 60)

- [79] A. Grossel. *Spectrométrie infrarouge et détection de gaz à l'aide de laser à cascade quantique*. PhD thesis, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007. (Référence citée en page 60)
- [80] J. M. Flaud, A. Perrin, L.M. Salah, W.J. Lafferty, and G. Guelachvili. A reanalysis of the (010), (020), (100), and (001) rotational levels of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. *Journal of molecular spectroscopy*, 160 :272–278, 1993. (Référence citée en page 63)
- [81] G. D. T. Tejwani. Calculation of Pressure-Broadened Linewidths of SO_2 and NO_2 . *Journal of Chemical Physics*, 57(11) :4676–4681, 1972. (Référence citée en page 64)
- [82] L. S. Rothman, A. Barbe, D. C. Benner, L. R. Brown, C. Camy-Peyret, M. R. Carleer, K. Chance, C. Clerbeaux, V. Dana, V. M. Devi, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K. W. Jucks, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, V. Nemtchinov, D. A. Newnham, A. Perrin, C. P. Rinsland, J. Schroeder, M. A. H. Smith, K. Tang, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and K. Yoshino. The HITRAN molecular spectroscopic database : edition of 2000 including updates through 2001. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 82 :5–44, March 2003. (Référence citée en page 67)
- [83] B. Grouiez, B. Parvitte, L. Joly, D. Courtois, and V. Zéninari. Comparison of a quantum cascade laser used in both cw and pulsed modes. Application to the study of SO_2 lines around 9 μm . *Applied Physics B*, 90 :177–186, 2008. (Référence citée en pages 64 et 113)
- [84] D. Weidmann, L. Joly, V. Parpillon, D. Courtois, T. Bonetti, Y. Aellen, M. Beck, J. Faist, and D. and Hofstetter. Free-running 9.1- μm distributed-feedback quantum cascade laser linewidth measurement by heterodyning with a C^{18}O_2 laser. *Optics Letters*, 28 :704–706, 2003. (Référence citée en page 64)
- [85] N. Thirion-Moreau and P.-Y. Arquès. Analyses temps-fréquence linéaires et quadratiques. *Techniques de l'Ingénieur*, TE 5 240 :1–26, 2002. (Référence citée en page 74)
- [86] P.-Y. Arquès, N. Thirion-Moreau, and E. Moreau. Les représentations temps-fréquence en traitement du signal. *Techniques de l'Ingénieur*, r308 :1–22, 2001. (Référence citée en page 74)
- [87] Alpes Lasers SA, [http ://www.alpeslasers.ch](http://www.alpeslasers.ch). *Quantum Cascade Laser Starter Kit Instructions Manual. Version 3.0 03.06*. (Référence citée en pages 77 et 81)
- [88] Directed Energy, Inc., www.directedenergy.com. *PCO-7120 Laser Diode Driver Module*. (Référence citée en page 79)
- [89] K. Namjou, S. Cai, E. A. Whittaker, J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, and A. Y. Cho. Sensitive absorption spectroscopy with a room-temperature distributed-feedback quantum-cascade laser. *Optics Letters*, 23(3) :219–221, February 1998. (Référence citée en page 81)

- [90] A. A. Kosterev, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. Trace-gas detection in ambient air with a thermoelectrically cooled, pulsed quantum-cascade distributed feedback laser. *Applied optics*, 39(36) :6866–6872, December 2000. (Référence citée en page 82)
- [91] B. W. M. Moeskops, H. Naus, S. M. Cristescu, and F. J. M. Harren. Quantum cascade laser-based carbon monoxide detection on a second time scale from human breath. *Applied Physics B*, 82 :649–654, 2006. (Référence citée en pages 82 et 149)
- [92] D. Weidmann, A. A. Kosterev, C. Roller, R. F. Curl, M. P. Fraser, and F. K. Tittel. Monitoring of ethylene by a pulsed quantum cascade laser. *Applied optics*, 43(16) :3329–3334, June 2004. (Référence citée en page 82)
- [93] G. Wysocki, M. McCurdy, S. So, D. Weidmann, C. Roller, R. F. Curl, and F. K. Tittel. Pulsed quantum-cascade laser-based sensor for trace-gas detection of carbonyl sulfide. *Applied optics*, 43(32) :6040–6046, November 2004. (Référence citée en page 83)
- [94] Institut Français de l’environnement, www.ifren.fr. *Emissions nationales d’ammoniac NH₃*. (Référence citée en page 85)
- [95] D. D. Nelson, J.H. Shorter, J. B. McManus, and M. S. Zahniser. Sub-part-per-billion detection of nitric oxid in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer. *Applied Physics B*, 75 :343–350, 2002. (Référence citée en pages 89, 90 et 91)
- [96] T. Beyer, M. Braum, S. Hartwig, and A. Lambrecht. Linewidth measurement of free-running, pulsed, distributed feedback quantum cascade lasers. *Journal of Applied Physics*, 95(9) :4551–4554, May 2004. (Référence citée en page 91)
- [97] S. Schilt, L. Thévenaz, E. Courtois, and P. A. Robert. Ethylene spectroscopy using a quasi-room-temperature quantum cascade laser. *Spectrochimica ACTA Part A*, 58 :2533–2539, 2002. (Référence citée en page 91)
- [98] D. Weidmann, F. K. Tittel, T. Aellen, M. Beck, D. Hofstetter, J. Faist, and S. Blaser. Mid-infrared trace-gas sensing with a quasicontinuous-wave Peltier-cooled distributed feedback quantum cascade laser. *Applied Physics B*, 79 :907–913, Spetember 2004. (Référence citée en page 91)
- [99] E. Normand, M. McCulloch, G. Duxbury, and N. Langford. Fast, real-time spectrometer based on a pulsed quantum-cascade laser. *Optics Letters*, 28(1) :16–18, January 2003. (Référence citée en page 99)
- [100] T. Beyer, M. Braun, and A. Lambrecht. Fast gas spectroscopy using pulsed quantum cascade lasers. *Journal of Applied Physics*, 93(6) :3158–3160, March 2003. (Référence citée en page 99)
- [101] G. Duxbury, N. Langford, M. T. McCulloch, and S. Wright. Quantum cascade semiconductor infrared and far-infrared lasers : from trace gas sensing to non-linear

- optics. *Chemical Society Reviews*, 34 :921–934, April 2005. (Référence citée en pages 100 et 133)
- [102] P. Degauque and J. Hamelin. *Compatibilité électromagnétique - bruits et perturbations radioélectroniques*. Dunod, 1990. (Référence citée en page 102)
- [103] J. Delaballe. *La CEM : La compatibilité électromagnétique. Cahier technique n° 149*. Schneider Electric, <http://www.schneider-electric.com>. (Référence citée en page 102)
- [104] Schneider Electric, <http://www.schneider-electric.com>. *Les perturbations électromagnétiques basse et hautes fréquence*. (Référence citée en page 104)
- [105] F. Broydé. Eliminer radicalement la diaphonie dans les interconnexions. *Electronique*, 140 :57–61, 2003. (Référence citée en page 104)
- [106] H. W. Denny. *GROUNDING for the Control of EMI*. Don White Consultants, 1983. (Référence citée en page 104)
- [107] M. T. McCulloch, N. Langford, and G. Duxbury. Real-time trace-level detection of carbon dioxide and ethylene in car exhaust gases. *Applied optics*, 44(14) :2887–2894, May 2005. (Référence citée en page 114)
- [108] S. Wright, G. Duxbury, and N. Langford. A compact quantum-cascade laser based spectrometer for monitoring the concentrations of methane and nitrous oxide in the troposphere. *Applied Physics B*, 85 :243–249, 2006. (Référence citée en page 114)
- [109] F. Hempel, J. Röpcke, S. Glitsch, S. Saß, K.-D. Schulz, K.-D. Weltmann, and H. Zimmermann. Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy : A Modern Technique for Online Plasma Process Monitoring and Trace Gas Diagnostics. *XXVIIth ICPIG, Eindhoven, the Netherlands, 18-22 july, 2005*, pages 8–10, 2005. (Référence citée en page 114)
- [110] S. Welzel, L. Gatilova, J. Röpcke, and A. Rousseau. Time-resolved study of a pulsed dc discharge using quantum cascade laser absorption spectroscopy : NO and gas temperature kinetics. *Plasma Source Science and Technology*, 16 :822–831, October 2007. (Référence citée en page 114)
- [111] M. Taslakov, V. Simeonov, M. Froidevaux, and H. Van Den Bergh. Open-path ozone detection by quantum-cascade laser. *Applied Physics B*, 82 :501–506, 2006. (Référence citée en page 114)
- [112] M. T. McCulloch, G. Duxbury, and N. Langford. Observation of saturation and rapid passage signals in the 10.25 micron spectrum of ethylene using a frequency chirped quantum cascade laser. *Molecular Physics*, 104 :2767–2779, 2006. (Référence citée en pages 120 et 133)
- [113] J. C. Camparo and R.P. Frueholz. Parameters of adiabatic rapid passage in the 0-0 hyperfine transition of ^8Rb . *Physical Review A*, 30(2) :803–812, August 1984. (Référence citée en page 120)

- [114] J. W. Stoner, D. Szymanski, S. S. Eaton, R. W. Quine, G. A. Rinard, and G. R. Eaton. Direct-detected rapid-scan EPR at 250 MHz. *Journal of Magnetic Resonance*, 170 :127–135, 2004. (Référence citée en page 120)
- [115] C. Gastineau. *Etude de l'inversion de population par passage adiabatique rapide*. PhD thesis, Université de Paris XI Orsay, 1995. (Référence citée en page 121)
- [116] J. C. McGurk, T. G. Schmaltz, and W. H. Flygare. Fast passage in rotational spectroscopy : Theory and experiment. *The Journal of Chemical Physics*, 60(11) :4181–4188, 1974. (Référence citée en page 121)
- [117] V.S. Malinovsky and J. L. Krause. General theory of population transfer by adiabatic rapid passage with intense, chirped laser pulses. *The European Physical Journal D*, 14 :147–155, 2001. (Référence citée en page 121)
- [118] L. Allen and J. H. Eberly. *Optical resonance and two-levels atoms*. Dover publications, INC., 1987. (Référence citée en page 121)
- [119] B. Cagnac and J-P. Faroux. *LASERS Interaction lumière-atomes*. EDP sciences, 2002. (Référence citée en pages 121, 122 et 123)
- [120] J. H. Helden, S. J. Horrocks, and G. A. D. Ritchie. Application of quantum cascade lasers in studies of low-pressure plasmas : Characterization of rapid passage effects on density and temperature measurements. *Applied Physics Letters*, 92 :081506 (1–3), 2008. (Référence citée en page 133)
- [121] A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. Köhler, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, and A. Y. Cho. Transportable automated ammonia sensor based on a pulsed thermoelectrically cooled quantum-cascade distributed feedback laser. *Applied optics*, 41(3) :573–578, January 2002. (Référence citée en page 136)
- [122] R. E. Baren, M. E. Parrish, K. H. Shafer, C. N. Harward, Q. Shi, D. D. Nelson, J. B. McManus, and M. S. Zahniser. Quad quantum cascade laser spectrometer with dual gas cells for the simultaneous analysis of mainstream and sidestream cigarette smoke. *Spectrochimica ACTA Part A*, 60 :3437–3447, November 2003. (Référence citée en page 136)
- [123] S. C. Herndon, J. T. Jayne, M. S. Zahniser, D. R. Worsnop, B. Knighton, E. Alwine, B. K. Lamb, M. Zavala, D. D. Nelson, J. B. McManus, J. H. Shorter, M. R. Canagaratna, T. B. Onasch, and C. E. Kolb. Characterization of urban pollutant emission fluxes and ambient concentration distributions using a mobile laboratory with rapid response instrumentation. *The Royal Society of Chemistry*, 130 :327–339, 2005. (Référence citée en page 136)
- [124] M. L. Silva, D. M. Sonnenfroh, D. I. Rosen, M. G. Allen, and A. O’Keefe. Integrated cavity output spectroscopy measurements of nitric oxide levels in breath with a pulsed

- room-temperature quantum cascade laser. *Applied Physics B*, 81 :705–710, 2005. (Référence citée en page 138)
- [125] J. B. McManus, D. D. Nelson, S.C. Herndon, J.H. Shorter, M.S. Zahniser, S. Blaser, L. Hvozdar, A. Muller, M. Giovannini, and J. Faist. Comparaison of cw and pulsed operation with a te-cooled quantum cascade infrared laser for detection of nitric oxide at 1900 cm^{-1} . *Applied Physics B*, 85 :235–241, August 2006. (Référence citée en page 138)
- [126] D. D. Nelson, J. B. McManus, S. Herndon, B. Tuzson, and L. Emmenegger. New method for isotopic ratio measurements of atmospheric carbon dioxide using a $4.3\text{ }\mu\text{m}$ pulsed quantum cascade laser. *Applied Physics B*, 90 :301–309, 2008. (Référence citée en page 138)
- [127] B. Grouiez, B. Parvitte, L. Joly, and V. Zeninari. Alternative method for gas detection using pulsed quantum-cascade-laser spectrometers. *Optics Letters*, 34(2) :181–183, 2009. (Référence citée en page 138)
- [128] D. Weidmann, G. Wysocki, C. Oppenheimer, and F. K. Tittel. Development of a compact quantum cascade laser spectrometer for field measurements of CO_2 isotopes. *Applied Physics B*, 80 :255–260, September 2004. (Référence citée en page 138)
- [129] T. J. Griffis, J. M. Baker, and J. Zhang. Seasonal dynamics and partitioning of isotopic CO_2 exchange in a C_3/C_4 managed ecosystem. *Agricultural and Forest Meteorology*, 132 :1–19, 2005. (Référence citée en page 138)
- [130] B. Tuzson, M. J. Zeeman, M. S. Zahniser, and L. Emmenegger. Quantum cascade laser based spectrometer for in situ stable carbon dioxide isotope measurements. *Infrared Physics & Technology*, 51 :198–206, 2007. (Référence citée en page 149)

APPLICATIONS DES LASERS À CASCADE QUANTIQUE PULSÉS À L'ÉTUDE DE L'ATMOSPHÈRE

Bruno GROUIEZ

Résumé

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'utilisation des lasers à cascade quantique dans l'infrarouge moyen en vue d'applications atmosphériques.

Les deux premières parties du manuscrit présentent le contexte général de la thèse, le principe des lasers à cascade quantique (QCL), ainsi que l'étude de la bande ν_1 du SO_2 autour de $9\text{ }\mu\text{m}$ avec un QCL en régime continu.

Au cours de la troisième partie, nous présentons la première méthode que nous avons utilisée en régime pulsé qui est également la plus répandue utilisant des impulsions de courte durée ($\approx 10\text{ ns}$). Nous avons pu alors mettre en évidence, dans le cadre de l'étude de la molécule de NH_3 , des problèmes liés à l'utilisation de cette technique qui en limite l'intérêt pour des applications en spectroscopie.

Dans la quatrième partie, nous présentons la commande des QCL par impulsions longues ($> 500\text{ ns}$) permettant d'obtenir des spectres intra-impulsionnels avec des temps d'enregistrement de l'ordre de la microseconde. Nous avons pu appliquer cette technique pour l'étude du SO_2 (à $9\text{ }\mu\text{m}$) et comparer avec les résultats obtenus en régime continu.

La comparaison des deux modes de fonctionnement précédents et leurs limitations nous a amené à proposer un nouveau mode de fonctionnement, utilisant des impulsions de durée intermédiaire ($< 100\text{ ns}$), présenté dans la cinquième partie du manuscrit. Cette méthode nous a permis de solutionner une grande partie des restrictions usuelles de ce type de laser et au cours de cette étude, nous avons également pu mettre en avant un certain nombre de points importants en ce qui concerne les phénomènes de *rapid passage*.

Mots clés : lasers à cascade quantique, lasers pulsés, spectrométrie moléculaire infrarouge, *rapid passage*.

Abstract

This thesis work presents atmospheric applications using Quantum Cascade lasers (QCL) emitting in mid-Infrared.

Parts I & II present the context of my thesis work, the principle of QCL and the study of ν_1 band of SO_2 around $9\text{ }\mu\text{m}$ by continuous wave operation QCL.

In the third part, we present the first method we have employed to command the laser which is also the most popular in pulsed operation. This one consists of operating the laser with a short pulse duration ($\approx 10\text{ ns}$). This method has been applied to the study of NH_3 and has put in evidence many troubles which limit considerably the interest in spectroscopic applications.

In the fourth part, the command of QCL using long pulses ($> 500\text{ ns}$) is presented. We demonstrate the possibility to record an intra-pulse spectrum in about one microsecond. This technic has been applied to the study of SO_2 in $9\text{ }\mu\text{m}$ region and the results have been compared with results obtained by continuous wave operation.

The conclusion of our previous works (in parts III & IV) drove us to consider a third way with intermediate-size pulse width ($< 100\text{ ns}$). This is presented in the fifth part. This method has solved many troubles of this kind of laser and furthermore it has put into the light the most important points about "rapid passage" effects.

Key words : quantum cascade lasers, pulsed lasers, infrared spectroscopy, "rapid passage".