

THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES À FINALITÉ APPROFONDIE

Caractérisation d'un spectromètre laser à cascade quantique haute résolution spectrale

ROLAND, Thomas

Award date: 2022

Awarding institution: Universite de Namur

Link to publication

General rights Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.

You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Faculté des sciences

CARACTÉRISATION D'UN SPECTROMÈTRE LASER À CASCADE QUANTIQUE À HAUTE RÉSOLUTION SPECTRALE

Mémoire présenté par Thomas Roland pour l'obtention du grade de Master en Sciences Physiques à Finalité Approfondie - Juin 2022

UNIVERSITÉ DE NAMUR FACULTÉ DES SCIENCES Enseignement du Département de Physique Rue de Bruxelles 61 - 5000 Namur Téléphone: + 32(0)81.72.44.90 - Téléfax: + 32(0)81.72.44.64 E-mail: enseignement.physique@unamur.be - http://www.unamur.be

Caractérisation d'un spectromètre laser à cascade quantique haute résolution spectrale

Roland Thomas

<u>Résumé</u>

Ce mémoire, réalisé au Laboratoire Lasers et Spectroscopies (LLS), consiste en la caractérisation d'un spectromètre laser à cascade quantique (QCL - Quantum Cascade Laser) à haute résolution, précédemment développé dans le cadre d'un projet de recherche [1]. À cette fin, la forme de la fonction d'appareil et le rapport signal sur bruit sont étudiés pour plusieurs raies dans différentes régions spectrales suivant l'absorption et le nombre de spectres moyennés par le système d'acquisition.

Lors de cette étude, nous montrons d'abord que la forme de la fonction d'appareil semble être de forme lorentzienne. Par après, nous mettons en évidence que le rapport signal sur bruit moyen du spectromètre est bien supérieur à 2000 et que le nombre de balayages pour avoir un signal optimal varie selon la QCL utilisée. Ces résultats sont originaux, rendant difficiles les comparaisons avec la littérature.

Mots-clés: spectromètre QCL, spectroscopie moléculaire, phase gazeuse, infrarouge, fonction d'appareil, rapport signal sur bruit.

Master en Sciences Physique Finalité approfondie

Juin 2022 **Promoteur** : Pr. Muriel Lepère

UNIVERSITÉ DE NAMUR FACULTÉ DES SCIENCES Enseignement du Département de Physique Rue de Bruxelles 61 - 5000 Namur Téléphone: + 32(0)81.72.44.90 - Téléfax: + 32(0)81.72.44.64 E-mail: enseignement.physique@unamur.be - http://www.unamur.be

Characterisation of a quantum cascade laser spectrometer with high spectral resolution

Roland Thomas

Abstract

This Master's thesis, carried out at the Laboratory Lasers and Spectroscopies (LLS), consists in the characterisation of a high-resolution quantum cascade laser (QCL) spectrometer, previously developed in the framework of a research project [1]. To this end, the instrumental line shape function and the signal-to-noise ratio are studied for several spectral lines depending on the absorption and the scan number of the laser beam.

In this study, we first show that the shape of the apparatus function appears to have a lorenzian shape. We then show that the average signal-to-noise ratio of the spectrometer is above 2000 and that the number of scans in order to have an optimal signal varies with the QCL used. These results are original, making comparisons with the literature difficult.

Keywords: QCL spectrometer, molecular spectroscopy, gas phase, infrared, device function, signal-to-noise ratio.

Master in Physical Sciences Physics-based research focus

June 2022 **Promoter** : Pr. Muriel Lepère

Remerciements

Au terme de ce travail qui clôture mes études, je souhaite tout particulièrement remercier Professeur Muriel Lepère pour m'avoir accueilli au Laboratoire Lasers et Spectroscopies. Je la remercie pour son aide, son enthousiasme et son soutien indéfectible durant ces deux années de Master.

Un grand merci également à la personne avec qui j'ai passé la majorité de mon temps au laboratoire, Monsieur Olivier Browet. C'est grâce à son implication que j'ai pu mener à bien un projet de développement instrumental. Son aide et ses conseils m'ont été indispensables.

Je remercie Docteur Bastien Vispoel pour son aide précieuse et ses très nombreuses explications qui m'ont permis de réaliser une étude rigoureuse. Je retiendrai tout particulièrement sa bonne humeur et sa disponibilité tout au long de ce travail.

Enfin, je suis reconnaissant de l'aide apportée par le doctorant Jean Clément, toujours prêt à répondre à la moindre de mes questions malgré son emploi du temps chargé.

Table des matières

Ι	Introduction	1
II	Notions théoriques	2
1	Molécule de méthane	2
2	Spectroscopie moléculaire	3
	2.1 Énergie de rotation	. 3
	2.2 Énergie de vibration	. 4
	2.3 Énergie de rotation-vibration	. 5
	2.4 Règles de sélection	. 5
3	Profils spectraux	6
	3.1 Facteurs d'élargissement	. 7
	3.1.1 Largeur naturelle	. 7
	3.1.2 Largeur Doppler	. 8
	3.1.3 Largeur collisionnel	. 9
	3.2 Contribution des facteurs d'élargissement	. 10
	3.3 Profil de Voigt \ldots	. 11
4	Fonction d'appareil	12
	4.1 Définition	. 12
	4.2 Principe de la mesure	. 13
5	Rapport signal-sur-bruit	14
	5.1 Définition	. 14
	5.2 État de l'art \ldots	. 14
II	I Dispositif expérimental	17
6	État de l'art	18
7	Spectromètre QCL double voie	19
	7.1 Lasers à cascade quantique	. 20
	7.1.1 QCL et diode-laser	. 20
	7.1.2 Couplage des puits de potentiel	. 21
	7.1.3 Principe de fonctionnement	. 22
	7.2 Cellules d'absorption	. 23
	7.3 Détecteur	. 25
	7.4 Lame séparatrice	. 25
	7.5 Miroir parabolique	. 25
	7.6 Étalon confocal	. 26
	7.7 Hacheur de faisceau	. 27

8 Système d'acquisition

IV	Mesures et analyse des résultats	28
9	Méthodologie expérimentale	28
10	Étude de la forme de la fonction d'appareil	31
	10.1 Écart quadratique moyen	31
	10.2 Fonction d'appareil de forme gaussienne	31
	10.3 Fonction d'appareil de forme lorentzienne	33
	10.4 Fonction d'appareil avec un profil de Voigt	35
	10.5 Discussion des résultats	36
11	Étude du rapport signal sur bruit	37
	11.1 Méthodologie	37
	11.2 Étude du SNR en fonction de l'absorption des raies	38
	11.2.1 Mesures du signal sur bruit	38
	11.2.2 Analyse et discussion des résultats	40
	11.3 Étude de l'influence du nombre de balayages sur le SNR	42
	11.3.1 Mesure du SNR	42
	11.3.2 Analyse des résultats	43
\mathbf{V}	Conclusion et perspectives	45

V Conclusion et perspectives

Références

Première partie Introduction

Les lasers à cascade quantique (QCL - Quantum Cascade Laser) sont une nouvelle génération de lasers à semi-conducteurs, apparus pour la première fois en 1994 [2]. Par la suite, ces sources de lumière monochromatique ont grandement évolué, contribuant notamment à l'amélioration de la précision des mesures de paramètres spectroscopiques d'un gaz. Leur puissance d'émission, leur finesse spectrale et enfin leur capacité à réaliser un balayage en fréquence sur plus d'une dizaine de nombre d'onde¹ en font une source de rayonnement des plus intéressantes pour des spectromètres.

Ce mémoire est consacré ainsi à la caractérisation d'un spectromètre QCL à haute résolution développé lors de mon projet de recherche [1]. En particulier, deux paramètres sont étudiés : la forme de la fonction d'appareil et le rapport signal sur bruit. Pour réaliser cette caractérisation, le méthane a été considéré car non seulement, ce dernier est un important gas à effet de serre mais surtout, il présente une intéressante bande de vibration bien adaptée à notre étude.

La fonction d'appareil traduit l'impact de l'appareil sur la mesure. Il est alors primordial de connaître avec précision sa forme pour déterminer les paramètres physiques lors de l'étude des profils spectraux d'un gaz. Le rapport signal sur bruit, quant à lui, est une grandeur qui donne une indication sur la qualité du signal. Il est donc important que celui-ci soit élevé afin de savoir déceler les informations physiques à partir des spectres.

Ce manuscrit se compose de différentes parties. Après cette courte introduction, des notions théoriques utiles à la bonne compréhension des résultats sont abordées. En particulier, des notions de spectroscopie moléculaire et de profil spectral sont tout d'abord présentées. Ensuite, les concepts de fonction d'appareil et de rapport signal sur bruit sont définis. Cela permettra alors de décrire le dispositif expérimental employé dans ce mémoire. En particulier, le spectromètre QCL à haute résolution ainsi que l'ensemble des éléments qui le composent sont présentés. La section suivante aborde les mesures réalisées et l'analyse des résultats. Dans un premier temps, la méthodologie expérimentale est décrite et dans un second temps, les études sur la forme de la fonction d'appareil et le signal sur bruit sont discutées. Nous terminons ce manuscrit par les conclusion et perspectives du travail.

^{1.} Le nombre d'onde qui s'exprime en cm⁻¹ est une unité largement utilisée en spectroscopie moléculaire infrarouge. Sa conversion vers une des unités du système international est donnée par : 8000 cm⁻¹ = 1 eV = 1,6 10⁻¹⁹ J

Deuxième partie Notions théoriques

1 Molécule de méthane

Le méthane (CH₄) est un gaz à effet de serre majoritaire de la Terre, celui-ci absorbant le rayonnement solaire ainsi qu'une fraction du rayonnement infrarouge réémis par la Terre. De plus, le méthane joue un rôle primordial dans la chimie de l'atmosphère ainsi que dans son équilibre radiatif. Il contribue de ce fait de manière significative au réchauffement climatique où il se classe en seconde position après le dioxyde de carbone (CO₂) [3–6].

Des mesures précises de la concentration de CH_4 atmosphérique ont été réalisées à partir des années 1980, conduisant à une concentration de l'ordre de 1,6 ppm (*part par million*, 10⁻⁶). Aujourd'hui, on estime que la concentration moyenne de méthane dans l'atmosphère terrestre est de l'ordre de 1,9 ppm. En particulier, des mesures ont été réalisées lors du mois de Mars 2022 à l'institut royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique (Uccle - Belgique) dans le cadre d'un stage [7], confirmant ces observations (Fig. 1.1). Nous constatons en effet une concentration moyenne de 1,91 ppm.



FIG. 1.1: Mesure de la concentration de méthane réalisée par FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) sur le site de l'Institut royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique (BIRA-IASB) en mars 2022. Cinq jours de mesures y sont représentés (8-11-23-25 et 26 mars).

Ainsi, comme expliqué ci-dessus, le méthane est une molécule importante, abondamment étudiée en spectroscopie moléculaire. De plus, la gamme spectrale des QCL utilisées au laboratoire correspond à la bande de vibration ν_4 , laquelle nous place dans de bonnes conditions pour réaliser notre caractérisation.

2 Spectroscopie moléculaire

Une molécule est constituée d'un ensemble d'atomes, ayant une forte cohésion assurée par les électrons. En spectroscopie moléculaire, on dissocie les différentes contributions énergétiques qu'une molécule possède. L'énergie totale d'une molécule peut alors s'exprimer par une somme de ces contributions comme

$$E_{tot} = E_{transl} + E_{elec} + E_{vibr} + E_{rot} \tag{2.1}$$

où E_{transl} représente l'énergie correspondant au mouvement de translation en bloc de la molécule. Cette énergie est considérée comme constante en spectroscopie moléculaire et est alors négligée. L'énergie électronique E_{elec} correspond au mouvement des électrons composant les atomes de la molécule. Si l'on travaille dans l'état fondamental de la molécule, cette énergie est nulle. Le terme E_{vibr} représente l'énergie de vibration, correspondant au mouvement de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Enfin, l'énergie de rotation E_{rot} traduit tous les mouvements de rotation de la molécule.

En spectroscopie moléculaire infrarouge, nous nous intéressons aux énergies de vibration mais plus particulièrement à l'énergie de rotation-vibration. Cette dernière représente le mouvement de vibration de la molécule influencé par le mouvement de rotation. Ceci engendre des transitions ro-vibrationnelles, c'est-à-dire des transitions qui se produisent entre un niveau rotationnel appartenant à un niveau vibrationnel vers un autre niveau rotationnel d'un niveau vibrationnel différent.

Cette section présente brièvement des notions de spectroscopie moléculaire appliquées à la molécule de méthane, sur base des ouvrages d'E. Biémont et G. Herzberg [8,9] ainsi que sur le cours de Physique moléculaire et environnement [10].

2.1 Énergie de rotation

Le méthane fait partie d'une catégorie de molécules que l'on appelle « toupie sphérique ». Celles-ci sont caractérisées par trois axes principaux d'inertie égaux

$$I_a = I_b = I_c \tag{2.2}$$

Pour qu'une molécule possède des transitions rotationnelles pures, celle-ci doit présenter un moment dipolaire permanent. Or, la molécule de méthane et de manière plus générale, les toupies sphériques, n'en possèdent pas.

Néanmoins, pour le méthane, la rotation autour d'une de ses liaisons C-H engendre une légère variation des angles formés par deux atomes d'hydrogène et l'atome de carbone. Cela produit une brisure de symétrie et l'apparition d'un moment dipolaire, rendant possible une transition rotationnelle. L'énergie de rotation du méthane, exprimée en cm^{-1} , est donnée par

$$E_{rot}(J) = B_e J(J+1)$$
 (2.3)

où B_e est la constante rotationnelle dans l'hypothèse du rotateur rigide exprimée en cm⁻¹ et J le nombre quantique principal de rotation.

2.2 Énergie de vibration

Pour décrire le mouvement d'un atome dans l'espace, trois coordonnées sont nécessaires. Donc, pour une molécule qui possède N atomes, il faut 3N coordonnées pour décrire complètement le mouvement de la molécule. Le méthane est une molécule qui possède 5 atomes. Dès lors, en considérant trois degrés de liberté pour les mouvements de translation et pour les mouvements de rotation, il reste alors 15 - 6 = 9 degrés de liberté pour des mouvements de vibration.

La molécule de méthane possède une haute symétrie et cela a pour conséquence de réduire le nombre de modes de vibrations. Au final, uniquement 4 modes fondamentaux de vibrations différents persistent pour le méthane (Fig 2.1). Le mode ν_1 (une fois dégénéré), le mode ν_2 (deux fois dégénéré) et les modes ν_3 et ν_4 (triplement dégénéré). De plus, notons que seuls les modes ν_3 et ν_4 sont actifs dans l'infrarouge.



FIG. 2.1: Représentation des quatre modes de vibrations fondamentaux pour la molécule de CH_4 .

L'énergie de vibration, exprimée en cm^{-1} , est donnée par une somme de l'ensemble des énergies de vibrations

$$E_{v} = \sum_{s} \nu_{s} (v_{s} + \frac{g_{s}}{2}) \tag{2.4}$$

avec ν_s le nombre d'onde exprimé en cm⁻¹, v_s est le nombre quantique de vibration et enfin g_s correspond à la dégénérescence du mode de vibration. Notons que les termes anharmoniques sont ici négligés.

2.3 Énergie de rotation-vibration

L'énergie ro-vibrationnelle décrit l'influence de l'énergie de rotation sur l'énergie de vibration et celle-ci est définie comme une somme des deux contributions. La constante rotationnelle se réécrit alors de la manière suivante

$$B_v = B_e - \sum_s \alpha_s (v_s + \frac{g_s}{2}) \tag{2.5}$$

avec α_s défini comme étant le terme d'interaction entre le mouvement de rotation et celui de vibration. L'énergie totale de rotation-vibration s'exprime également en cm⁻¹ par la relation suivante

$$E_{ro-vib} = \sum_{s=1}^{4} \nu_s (v_s + \frac{g_s}{2}) + B_v J(J+1)$$
(2.6)

2.4 Règles de sélection

Nous avons vu précédemment que ce sont les transitions ro-vibrationnelles qui sont étudiées en spectroscopie moléculaire infrarouge. Cependant, toutes les transitions ne sont pas possibles. En effet, il existe des règles de sélection et les transitions permises sont dites actives et celles non permises sont appelées inactives.

Les règles de sélection opèrent sur le nombre quantique J et celles-ci sont données par

$$\Delta J = 0, \pm 1 \tag{2.7}$$

On retrouve alors trois types de transitions permises et chacune d'entre elles constitue une branche rotationnelle. Pour une valeur de $\Delta J = 0$, cela correspond à la branche Q, $\Delta J = -1$ correspond à la branche R et enfin $\Delta J = 1$ est associée à la branche P.

Il existe néanmoins d'autres règles de sélection pour le méthane du fait de sa symétrie élevée mais une description plus détaillée dépasse très largement le cadre de ce mémoire.

3 Profils spectraux

Cette section, basée principalement sur le cours de profils spectraux [11], présente et développe la théorie liée aux profils spectraux. Après cette introduction, les différents facteurs d'élargissement de raies sont abordés et le profil spectral de Voigt est ensuite présenté.

Nous avons vu à la section précédente qu'une molécule présente des transitions entre ses différents niveaux d'énergie. En spectroscopie moléculaire, les transitions ro-vibrationelles auxquelles nous nous intéressons s'effectuent à un nombre d'onde particulier ν_0 (cm⁻¹). Ce dernier est fonction des niveaux d'arrivée (E_2) et de départ (E_1) de la transition

$$\nu_0 = \frac{(E_2 - E_1)}{hc}.\tag{3.1}$$

Néanmoins, l'absorption du photon n'est jamais parfaitement monochromatique. Cela mène à des raies d'absorption avec une certaine largeur. Ces raies ont alors une forme que l'on appelle profil, avec une certaine hauteur et une largeur centrée en ν_0 (Fig. 3.1).



FIG. 3.1: Sur la figure de gauche est illustrée la transition définie ci-dessus (Eq. 3.1) et la figure de droite correspond au profil de raie centré en ν_0 [11].

Afin de quantifier l'absorption du rayonnement électromagnétique, considérons une cellule d'absorption de longueur L (cm) dans laquelle on introduit un gaz ou un mélange gazeux. Si on considère un rayonnement électromagnétique incident d'intensité I_0 , regardons l'intensité transmise I_t au travers de cette cellule. Celle-ci est donnée par la loi de Beer-Lambert définie par

$$I_t = I_0 \, e^{-k(\nu)L} \tag{3.2}$$

avec $k(\nu)$ le coefficient d'absorption (cm⁻¹). On peut alors définir l'absorption $A = \frac{I_t}{I_0}$ et la transmission comme $T = \frac{1}{A}$.

Le profil spectral d'une raie est alors obtenu en exprimant le coefficient d'absorption $k(\nu)$ de manière analytique. Ce dernier est généralement défini en fonction du profil spectral normalisé $\Phi(\nu)$ par

$$k(\nu) = S \Phi(\nu) \tag{3.3}$$

où S (cm⁻²) est l'intensité de la raie d'absorption et correspond à la surface sous la raie.

3.1 Facteurs d'élargissement

Différents facteurs physiques contribuent à l'élargissement d'une raie et ceux-ci vont être présentés. En particulier, la largeur naturelle, la largeur Doppler et les effets collisionnels sont abordés [12, 13].

3.1.1 Largeur naturelle

Considérons une molécule isolée, complètement soustraite de toute perturbation extérieure. De plus, supposons que celle-ci soit immobile vis-à-vis de l'observateur et examinons son profil.

Si les énergies E_1 et E_2 participant à la transition sont parfaitement définies, alors le nombre d'onde du rayonnement émis ou absorbé durant la transition est donné par

$$\nu_0 = \frac{E_2 - E_1}{hc}.$$
(3.4)

Or, d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg défini par la relation

$$\Delta E \Delta t \ge \hbar \,, \tag{3.5}$$

il existe une incertitude sur le nombre d'onde d'une transition entre 2 niveaux d'énergie E_1 et E_2 du fait que chaque niveau énergétique à sa propre incertitude. Dès lors, le nombre d'onde de la transition, tenant compte de cette incertitude s'écrit comme

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E_1 + \Delta E_2}{hc} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right). \tag{3.6}$$

Cette incertitude sur le nombre d'onde conduit alors à un élargissement de la raie, appelé l'élargissement naturel.

La forme analytique du profil spectral normalisé $\Phi_N(\nu - \nu_0)$ due à l'élargissement naturel au voisinage du nombre d'onde ν_0 correspond à un profil du type lorentzien s'exprimant comme

$$\Phi_N(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_N}{\gamma_N^2 + (\nu - \nu_0)^2}$$
(3.7)

où ν_0 est le nombre d'onde de la transition et γ_N correspond à la demi-largeur à mi-hauteur de ce profil. Cette dernière est définie par la relation suivante

$$\gamma_N = \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right) \tag{3.8}$$

Cette quantité est de l'ordre de $10^{-7}cm^{-1}$ pour des transitions dans l'infrarouge. Nous verrons par la suite que cette quantité est en réalité négligeable par rapport aux deux autres phénomènes d'élargissement qui contribuent à la forme des raies d'absorption.

3.1.2 Largeur Doppler

Considérons maintenant le second facteur d'élargissement des raies. Concernant l'élargissement naturel, une des deux hypothèses était que les molécules soient immobiles. Cependant, en phase gazeuse, les molécules sont en mouvement et possèdent une certaine vitesse. Cette agitation est générée par le mouvement thermique des molécules absorbant le rayonnement électromagnétique et l'énergie associée est donnée par

$$E_c = \frac{1}{2}k_B T \tag{3.9}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

Considérons alors une molécule optiquement active se déplaçant à une certaine vitesse v. Celle-ci va percevoir dans son système de coordonnées le rayonnement électromagnétique avec un certain déplacement en nombre d'onde donné par

$$\nu = \nu_0 \left(1 \pm \frac{\nu}{c} \right) \tag{3.10}$$

où ν_0 est le nombre d'onde pour une transition pour une molécule immobile et c est la vitesse de la lumière.

Les molécules en mouvement vont alors percevoir une fréquence différente en fonction de leur direction de propagation par rapport à la source. Cela entraîne alors un étalement en nombre d'onde et ce dernier engendre un élargissement des raies autour de la fréquence ν_0 . Cet élargissement est appelé élargissement Doppler.

Le profil spectral normalisé de la raie associé à cet élargissement prendra la forme d'une gaussienne, définie par la relation suivante

$$\Phi_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\nu_0} \sqrt{\frac{mc^2}{2\pi k_B T}} exp\left[\frac{-mc^2(\nu - \nu_0)^2}{2k_B T \nu_0^2}\right].$$
(3.11)

Nous pouvons ensuite définir la demi-largeur à mi-hauteur γ_D par

$$\gamma_D = \frac{1}{\nu_0} \sqrt{\frac{2ln2k_BT}{mc^2}} = 3.581 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$
(3.12)

où M est la masse de la molécule, s'exprimant en unité de masse atomique (u.m.a).

Le profil spectral peut alors se réécrire en fonction de γ_D comme

$$\Phi_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{ln2}{\pi}} exp\left[-ln2\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}\right)^2 \right]$$
(3.13)

Pour le méthane à température ambiante, la demi-largeur à mi-hauteur est de l'ordre de $10^{-3}cm^{-1}$ dans l'infrarouge moyen. Cette dernière est largement supérieure à la largeur naturelle et n'est pas négligeable. Enfin, notons que γ_D est indépendant de la pression.

3.1.3 Largeur collisionnel

Le troisième phénomène physique d'élargissement des raies est le phénomène de collision entre molécules. Tout d'abord, supposons que le mouvement de la molécule est libre avant et après la collision. Une collision est alors définie comme une interaction localisée spatialement et temporellement. Celle-ci a lieu quand deux molécules sont suffisamment proches pour qu'elles interagissent l'une avec l'autre de manière non-négligeable par l'intermédiaire d'un potentiel intermoléculaire. Ces interactions vont alors provoquer un déplacement des niveaux d'énergie qui vont engendrer un élargissement supplémentaire.

Notons que des interactions intermoléculaires produisent à la fois un élargissement mais aussi un déplacement du centre de la raie. Il faut donc considérer l'étude des 2 cas, mais nous nous contenterons ici de parler de l'élargissement collisionnel. De plus, le déplacement est souvent plus faible de plusieurs ordres de grandeur.

Le profil spectral normalisé associé à l'effet des collisions prend la forme d'une lorentzienne et s'exprime par

$$\Phi_c(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_c}{\gamma_c^2 + (\nu - \nu_0 - \delta_c)^2}$$
(3.14)

où γ_c (cm⁻¹) correspond à la demi-largeur collisionnel et δ_c (cm⁻¹) le déplacement collisionnel.

Les élargissements de raies sont directement proportionnels à la densité de molécules et de ce fait, à la pression. Donc, pour une température donnée, si on augmente la pression, on augmente la densité et par conséquent les demi-largeurs collisionnelles des raies. La relation reliant la demi-largeur collisionnelle à la pression est donnée pour un gaz pur par la relation suivante

$$\gamma_c = \gamma_0 \, p \tag{3.15}$$

où γ_0 est le coefficient d'auto-élargissement collisionnel (cm⁻¹atm⁻¹) et p est la pression partielle du gaz actif (atm).

Ensuite, pour un mélange gazeux, la demi-largeur collisionnelle est donnée par

$$\gamma_c = \gamma_0 \, p + \sum_i \gamma_0^i \, p_i \tag{3.16}$$

avec γ_0^i (cm⁻¹atm⁻¹) les coefficients d'élargissement collisionnels de chacune des espèces et p_i les pressions partielles (atm).

3.2 Contribution des facteurs d'élargissement

Regardons maintenant la contribution des facteurs d'élargissement en fonction de la pression et à température fixée. En effet, nous avons vu que l'élargissement Doppler était indépendant de la pression contrairement à l'élargissement collisionnel.

A faible pression (on considère généralement 0,5 mbar), l'effet dominant sera l'effet Doppler. En effet, en dessous de 0,5 mbar, les effets collisionnels sont négligeables et on trouve alors un profil de raie de type gaussien.

A haute pression (au-delà de 100 mbar), l'effet physique qui contribue majoritairement à l'élargissement d'une raie est l'interaction collisionnelle entre les molécules. Dans ce cas, le profil de raie est plutôt de type lorentzien.

A pression intermédiaire (0,5 mbar mbar), les effets de collisions mais également les effets Doppler doivent être pris en compte simultanément. Dès lors, le profil de raie est un produit de convolution entre un profil gaussien et un profil lorentzien.

La différence entre un profil gaussien et un profil lorentzien ayant une même largeur à mi-hauteur est illustrée à la figure ci-dessous (Fig. 3.2).



FIG. 3.2: Illustration de la différence entre un profil gaussien et lorentzien ayant une largeur à mi-hauteur identique.

Le profil gaussien (en bleu) est une courbe relativement haute et étroite, alors que le profil lorentzien est beaucoup plus étalé avec des ailes beaucoup plus lointaines. Cela signifie que lorsque la pression augmente, le régime sera de plus en plus lorentzien et on aura des ailes de raies beaucoup plus importantes.

3.3 Profil de Voigt

De nombreux modèles de profils spectraux ont vu le jour afin de décrire du mieux possible les profils de raies. Ces modèles sont en constante évolution et sont de plus en plus perfectionnés, prenant en compte toujours davantage d'effets physiques. Le profil le plus utilisé par les spectroscopistes et également celui utilisé lors de ce travail est le profil de Voigt [14].

Lorsque l'on travaille à pression intermédiaire, nous avons vu qu'il faut à la fois tenir compte des effets des collisions mais également de l'effet Doppler. Dès lors, le profil de raie sera une convolution entre un profil gaussien et un profil lorentzien. Celui-ci est décrit par le profil de Voigt qui s'exprime comme

$$\Phi_v(x,y,A) = A \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt$$
(3.17)

où les paramètres x, y et A sont appelés paramètres réduits. Ils sont définis de la manière suivante

$$A = \frac{S\sqrt{ln2}}{\gamma_D\sqrt{\pi}} \tag{3.18}$$

$$y = \sqrt{\ln 2} \, \frac{\gamma_C}{\gamma_D} \tag{3.19}$$

$$x = \sqrt{\ln 2} \, \frac{v - v_0 - \delta_c}{\gamma_D} \tag{3.20}$$

où S (cm⁻²) est intensité de la raie, γ_D (cm⁻¹) et γ_C (cm⁻¹) sont les demi-largeurs à mi-hauteur Doppler et collisionnel et δ_c (cm⁻¹) le déplacement collisionnel.

Ce profil peut également s'exprimer à partir d'une fonction d'erreur complexe par la relation

$$\Phi_v(x,y,A) = A \operatorname{Re}[W(x,y)] \tag{3.21}$$

avec la fonction d'erreur complexe définie comme

$$W(\alpha,\beta) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{exp(-t^2)}{(\alpha+i\beta-t)} dt$$
(3.22)

Il existe plusieurs méthodes numériques permettant de calculer cette fonction d'erreur complexe. Un algorithme très utilisé est celui de Hui [15]. Cette méthode consiste à approximer la fonction d'erreur complexe par un rapport de deux sommes de polynômes comme présenté ci-dessous

$$W(x,y) \approx \frac{\sum_{m=0}^{6} a_m (y - ix)^m}{\sum_{n=0}^{7} b_n (y - ix)^n}$$
(3.23)

où les coefficients a_m et b_n sont des paramètres tabulés.

4 Fonction d'appareil

Cette section se consacre à définir physiquement et mathématiquement la fonction d'appareil et en particulier sa forme. Pour cela, les différents facteurs instrumentaux intervenant dans la fonction d'appareil sont présentés.

4.1 Définition

La section concernant les profils spectraux a présenté différents facteurs physiques qui avaient une influence sur la forme et sur la largeur des raies d'absorption. Néanmoins, en plus des élargissements Doppler et collisionnels, d'autres facteurs sont également à prendre en compte.

En effet, l'appareil de mesure lui-même engendre un élargissement supplémentaire plus ou moins important en fonction des éléments qui le constituent. Trois principaux facteurs instrumentaux peuvent donner lieu à une augmentation de la largeur à mi-hauteur : le laser, l'optique et l'électronique.

Le laser à cascade quantique émet à une certaine longueur d'onde, en fonction du courant de polarisation et de sa température de fonctionnement. Cette dernière est contrôlée de manière très précise par effet Peltier, avec un système de chauffage et de refroidissement à l'eau. Dès lors, si une de ces sources fluctue au cours du temps, cela diminuera la stabilité en fréquence du laser et engendrera de ce fait un élargissement des raies.

Ensuite, l'optique utilisée dans le spectromètre entraîne également des élargissements. Des effets d'aberrations optiques peuvent se produire et un alignement imparfait des éléments optiques du spectromètre peut également engendrer de la diffusion. D'où l'importance d'un bon alignement, car il y a de nombreux éléments optiques pouvant dégrader la qualité du signal (miroirs, cellule d'absorption, étalon confocal,...).

Enfin, la troisième source principale d'élargissement est l'électronique. En effet, le signal perçu par les détecteurs est ensuite traité à l'aide d'un dispositif électronique d'acquisition développé au laboratoire. De plus, une moyenne sur un certain nombre de balayages est également réalisée, pouvant mener à un élargissement supplémentaire.

Le profil expérimental de la raie d'absorption est donc un produit de convolution entre le profil réel de la raie et le profil de la fonction d'appareil. Le profil réel de la raie comprend les effets physiques d'élargissement (Doppler et collisionnel) alors que le profil de la fonction d'appareil prend en compte tous ces paramètres expérimentaux qui peuvent mener à un élargissement.

4.2 Principe de la mesure

La détermination de la fonction d'appareil se fait par l'enregistrement d'une raie à faible pression de gaz pur ayant une faible absorption. La faible absorption signifie que la hauteur en son centre est faible. On appelle cela une raie Doppler car ce sont les effets Doppler qui dominent dans ce régime de pression.

La fonction d'appareil peut ainsi être déterminée en mesurant le profil expérimental. En effet, ce dernier est une convolution entre une gaussienne (Doppler) et la fonction d'appareil, laquelle peut avoir différentes formes.

5 Rapport signal-sur-bruit

Cette section commence par définir le rapport signal sur bruit de manière générale et l'importance de celui-ci en spectroscopie haute résolution. Ensuite, un état de l'art sur la mesure du SNR d'un spectre d'absorption est présenté.

5.1 Définition

Le rapport signal sur bruit (SNR - *Signal to Noise Ratio*) est une quantité permettant de donner la qualité d'une information transmise. Cette quantité est largement utilisée dans le domaine scientifique afin de quantifier le rapport entre la quantité de signal perçu et le niveau de bruit sur la mesure [16].

Le concept de signal sur bruit provient initialement de l'électronique et du traitement du signal, où il est généralement défini comme le rapport entre la puissance du signal P_{signal} sur la puissance du bruit P_{bruit} . Ou encore, par définition de la puissance, comme le rapport des amplitudes au carré tel que

$$SNR = \frac{P_{signal}}{P_{bruit}} = \left(\frac{A_{signal}}{A_{bruit}}\right)^2 \tag{5.1}$$

De plus, ce rapport est souvent écrit en utilisant un échelle en décibels (dB). Ainsi, ce rapport peut également s'écrire comme

$$SNR_{dB} = 10 \log_{10} SNR \tag{5.2}$$

Ce concept s'est ensuite généralisé à un grand nombre de domaines. Ainsi, de manière tout à fait générale, le SNR se définit alors comme un rapport entre la quantité portant l'information et une quantité aléatoire appelée bruit.

En spectroscopie moléculaire infrarouge à haute résolution, le signal correspond à l'absorption du rayonnement infrarouge par un gaz. Celui-ci se présente sous forme de raies d'absorption. Le bruit, quant à lui, provient en partie du dispositif expérimental et principalement lors du traitement du signal perçu par les détecteurs. Un bon signal sur bruit est alors primordial pour identifier et déterminer un maximum d'informations physique à partir des spectres.

5.2 État de l'art

Pour des spectromètres QCL haute résolution accordables en fréquence, il n'a pas été trouvé dans la littérature des articles détaillant la méthodologie pour la mesure de leur SNR. De plus, les valeurs de SNR ne sont généralement pas données. Le SNR est simplement qualifié de « bon » ou « excellent » sans d'avantages de précision.

Des mesures ont toutefois été réalisées sur les anciens spectromètres diodes-laser du laboratoire. Dans la thèse présentée par M. Lepère [17], les mesures réalisées ont montrées que le SNR devait être de l'ordre de 2000 pour un nombre de balayage égal à 100. La mesure du SNR en fonction du nombre de balayages est illustrée sur la figure 5.1. Nous allons ainsi pouvoir comparer ce SNR avec celui du nouveau spectromètre QCL.



FIG. 5.1: Mesure du SNR pour différents nombres de balayages [17].

Certaines méthodes sont toutefois décrites dans la littérature lorsqu'il s'agit de spectroscopie à transformée de Fourier. Le SNR se définit alors comme le rapport entre la hauteur du signal sur la hauteur de bruit pour chaque point du spectre. Une méthode souvent prise comme référence dans la mesure du SNR en FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est celle utilisée dans le programme d'inversion de spectre GGG2014 [18]. Dans celle-ci, le spectre brut est lissé afin d'enlever un maximum de bruit instrumental. Ensuite, dans une région où le signal est proche de zéro, le spectre lissé et l'original sont comparés. La valeur quadratique moyenne de la différence entre les deux spectres est alors définie comme étant le bruit. De cette manière, il a été montré que le SNR était fonction du nombre de balayages et en particulier, directement proportionnel à la racine carrée de ce nombre [19].

Enfin, la méthode choisie pour les mesures de SNR lors de ce travail a été celle proposée par Bentz et al. [20]. Ils ont publié en 2014 un article illustrant une méthode pour la mesure du signal sur bruit d'un spectre. Celle-ci consiste à réaliser le rapport entre l'amplitude maximale du signal (A_{signal}) sur l'écart-type du bruit (σ_{bruit}) .

$$SNR = \frac{A_{signal}}{\sigma_{bruit}} \tag{5.3}$$

Cette définition est illustrée à la figure ci-dessous (Fig. 5.2).



FIG. 5.2: Exemple pour la mesure du SNR d'un spectre. Image tirée et modifiée de [20].

En statistique, l'écart-type est défini comme la racine carrée de la variance, qui s'exprime comme

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$$
(5.4)

Cet outil statistique est utilisé pour déterminer la quantité de variation ou de dispersion d'une série de données. Dès lors, un écart-type élevé signifie que les valeurs ont tendance à être éloignée de la valeur moyenne et un écart-type faible signifie que l'ensemble des valeurs restent proches de la moyenne.

Une telle définition du SNR permet de rendre compte de l'influence du bruit sur la mesure sans prendre en compte la valeur moyenne du bruit, mais uniquement la variation par rapport à cette dernière.

Une autre méthode, similaire à la précédente, utilisée pour déterminer le SNR est de réaliser le rapport entre l'amplitude maximale sur la valeur moyenne du bruit μ_{bruit} .

$$SNR = \frac{A_{signal}}{\mu_{bruit}} \tag{5.5}$$

Cette méthode, plus intuitive, est également très utilisée pour le calcul du SNR.

Troisième partie Dispositif expérimental

Un spectromètre est un appareil de mesure qui permet de déterminer le spectre d'une quantité observable. En optique, et plus particulièrement en spectroscopie d'absorption en phase gazeuse, il s'agit d'obtenir une décomposition du rayonnement en ses longueurs d'onde constitutives.

De manière générale, un spectromètre est composé d'au moins quatre éléments :

- 1. Une source lumineuse
- 2. Un élément dispersif
- 3. Une cellule contenant le gaz à étudier
- 4. Un détecteur

La source lumineuse peut être un laser, qui émet un rayonnement continu et uniforme dans la gamme spectrale étudiée. La cellule contenant le gaz est adaptée à l'échantillon étudié et ses fenêtres sont transparentes aux longueurs d'onde utilisée lors des mesures. N'importe quel gaz ou mélange gazeux peut être étudié à condition que celui-ci interagisse avec la radiation incidente. Un élément dispersif peut être inséré si nécessaire, son rôle est de sélectionner la longueur d'onde qui arrivera jusqu'au détecteur. Nous verrons que dans le cadre de ce mémoire, cet élément n'est pas nécessaire. Enfin, le détecteur capte l'intensité reçue du laser et la transforme en un signal électrique proportionnel. Le détecteur doit donc être sensible aux longueurs d'onde étudiées.

Le Laboratoire Lasers et Spectroscopies (LLS), réalise depuis de nombreuses années des études de spectroscopie infrarouge haute résolution au moyen de spectromètres partiellement ou totalement développés au laboratoire. Les spectromètres précédents étaient des spectromètres diodes-lasers accordables en fréquence et le nouveau spectromètre entièrement développé au laboratoire dans le cadre de mon projet de recherche [1], se distingue des précédents principalement par sa source laser qui est un laser à cascade quantique. De plus, ce spectromètre possède deux voies (deux canaux optiques), ce qui permet de réaliser deux mesures de manière simultanée avec une seule et même source laser. Cette particularité offre de nombreux avantages mais entraîne également une plus grande difficulté expérimentale, principalement lors de l'alignement.

Dans cette partie concernant le dispositif expérimental, un état de l'art sur les spectromètres QCL est tout d'abord proposé. Ensuite, le spectromètre développé au laboratoire est présenté ainsi que chacun de ses éléments constitutifs. Pour terminer, le système d'acquisition est brièvement abordé.

6 État de l'art

Depuis l'apparition des lasers à cascades quantiques, de nombreux laboratoires de recherche ont développé des spectromètres à haute résolution basés sur ces sources lumineuses. Les deux principaux axes de recherche sont l'étude des paramètres spectroscopiques et les études atmosphériques.

Zeninari *et al.* [21] en 2006 ont présenté un montage de spectromètre QCL émettant dans le proche et le moyen infrarouge pour la détection de polluants atmosphériques pour l'atmosphère terrestre et de Mars. Ils ont testé différents étalonnages qu'ils ont réalisés avec ce spectromètre accordable en fréquence et ont réalisé des mesures pour des applications atmosphériques.

Dans l'article de Es-sebbar *et al.* [22] publié en 2015, des mesures d'élargissements collisionnels à température ambiante ont été réalisés avec un spectromètre QCL afin d'enregistrer un maximum de données spectroscopique pour l'abondance de N₂O dans l'atmosphère (de 2190 à 2202 cm⁻¹). Leurs mesures sont ensuite utilisées pour la conception de capteurs dans le but de surveiller la concentration de N₂O dans l'atmosphère. Le N₂O a également été étudié à l'Université de Reims et en particulier les paramètres spectroscopiques de 1275 à 1280 cm⁻¹. Ils ont réalisé une étude de la dépendance en température des coefficients d'élargissement par l'air pour cinq raies de la bande ν_1 du N₂O, pour des applications atmosphérique terrestre [23].

Par ailleurs, en 2017, Minissale *et al.* [24] ont publié un article expliquant le développement d'un spectromètre QCL à haute résolution pour l'étude des paramètres spectraux tels que le déplacement collisionnel de quatre transitions ro-vibrationelles de la bande fondamentale ν_3 pour la molécule d'ozone (O₃). La gamme spectrale s'étend de 1046,2 à 1053,1 cm⁻¹ et leur QCL est pilotée par une source électrique stabilisée qu'ils ont développé. La haute résolution spectrale de leur spectromètre a permis de mesurer ces déplacements à plus faible pression (de 2 à 70 mbar).

De manière similaire, Deng *et al.* [25] ont réalisé en 2017 une étude portant sur l'élargissement des raies de gaz atmosphériques (CO et N₂O) par de la vapeur d'eau. Pour ce faire, ils ont utilisé un spectromètre accordable en fréquence travaillant de 2182 à 2190 cm⁻¹. Le spectromètre étant équipé d'une QCL, les auteurs ont pu montrer que les différences entre un élargissement par de la vapeur d'eau ou par de l'air ne pouvait plus être négligées.

De manière générale, le principe de base de fonctionnement d'un spectromètre QCL est similaire pour l'ensemble des appareils développés. De plus, l'ensemble des études s'accorde à dire que les mesures obtenues à l'aide de QCL sont excellentes. Néanmoins, ces articles ne décrivent pas de manière précise et complète les caractéristiques et les performances de leur instrument. Il est donc difficile de comparer en terme de performances les spectromètres présentés dans la littérature et celui que nous avons développé au Laboratoire Lasers et Spectroscopies.

7 Spectromètre QCL double voie

Le spectromètre QCL double voie développé dans le cadre de mon projet de recherche et caractérisé lors de ce mémoire est présenté à la figure ci-dessous (Fig. 7.1).



Lame séparatrice Miroir parabolique

FIG. 7.1: Représentation schématique du spectromètre QCL double voie à très haute résolution développé au laboratoire.

La particularité de ce spectromètre est donc la source utilisée qui est un laser à cascade quantique, venant de la société *Alpes Laser*. Au total, cinq QCL différents ont été utilisés durant ce mémoire et ceux-ci, ainsi que leur plage spectrale d'émission respective, sont listés dans le tableau ci-dessous (Tab 1).

\mathbf{QCL}	Plage spectrale (cm^{-1})
Q1	1356,4 - 1363,3
Q2	1368,6 - 1372,5
Q4	1291,1 - 1299,9
Q5	1266,9 - 1275,4
Q6	1343,7 - 1354,0

Tab	. 1: Tableau	ı récapitulatif d	es QCL	⊿ utilisés e	et de	leurs	plages	spectra	les d'	émissio	'n
respe	ectives.										

Cette section sur le dispositif expérimental est principalement tirée de mon projet de recherche [1] ainsi que du travail réalisé sur les QCL dans le cadre du cours de Nanomatériaux et application de la physique du solide [26].

7.1 Lasers à cascade quantique

Les lasers à cascade quantique (QCL - *Quantum Cascade Laser*) sont une nouvelle génération de laser possédant une structure constituée de semi-conducteurs et pouvant émettre de l'infrarouge moyen à l'infrarouge lointain.

Ces lasers ont vu le jour grâce aux progrès technologiques et notamment avec le développement de l'épitaxie par jet moléculaire, qui est une technique permettant la croissance de couche mince semi-conductrice avec une très haute précision. Le premier QCL a été développé au laboratoire Bell en 1994 [2]. Ce premier laser avait une émission en régime impulsionnel dans l'infrarouge moyen, avec une longueur d'onde de 4,3 μm . Son rapide développement à permis dès 2002 d'obtenir un régime continu à température ambiante, avec une gamme spectrale d'émission atteignant l'infrarouge lointain.

Les sections reprisent permettent de rendre compte du principe de fonctionnement des QCL mais également des avantages de celles-ci par rapport à d'autres sources laser. Le parallèle est principalement réalisé avec les diode-lasers, utilisées dans les spectromètres développés au LLS.

7.1.1 QCL et diode-laser

Cette nouvelle génération de laser possède deux grandes particularités qui les distinguent des diodes-lasers. La première est que, contrairement aux diode-lasers qui utilise deux types de charges (électrons et trous), les QCL sont dites unipolaires. Cela signifie que leur fonctionnement n'utilise qu'un seul type de charge : les électrons. La seconde particularité vient de leurs transitions optiques qui sont des transitions intrabandes. En effet, les transitions électroniques ont uniquement lieu dans la bande de conduction, comme illustré sur le schéma de droite de la figure 7.2. La partie de gauche de la figure 7.2 illustre une transition interbande, c'est-àdire une transition de la bande de conduction vers la bande de valence. Ce sont ces transitions qui ont lieu dans les diode-lasers.

Cette seconde caractéristique des QCL est un avantage conséquent, car cela permet de s'affranchir de la contrainte liée à la bande interdite d'un matériau semiconducteur. En effet, les transitions intrabandes ne sont pas fonction de l'énergie de la bande interdite, mais uniquement de la largeur des puits quantiques.

De plus, si une différence de potentiel est appliqué à la structure, les puits de potentiel dans la bande de conduction vont se décaler et de ce fait, adopter une structure en cascade. D'où le nom de cascade quantique pour ce laser. Dès lors, les électrons confinés dans la structure vont pouvoir réaliser de nombreuses transitions au sein de la structure et ainsi émettre plusieurs photons par électron. Cette caractéristique permet d'obtenir une plus grande puissance d'émission. Or, dans le cas des diode-lasers, un électron produit au maximum un photon lors du passage de la bande de conduction vers la bande de valence.



Transition interbande

Transition intrabande

FIG. 7.2: Représentation d'une transition interbande (gauche), caractéristique des diodes-lasers et intrabande (droite), caractéristique des QCL [27].

7.1.2 Couplage des puits de potentiel

Les lasers à cascade quantique sont donc composés d'une grande quantité de couches semi-conductrices, chacune présentant une épaisseur de l'ordre du nanomètre. En pratique, deux semi-conducteurs différents sont ainsi déposés en alternance, formant une structure particulière appelée une hétérostructure. Les énergies de bande interdite caractéristique des semi-conducteurs utilisés permettent alors de générer au sein de la bande de conduction des puits et des barrières de potentiel. Ces derniers ont alors la capacité de confiner les électrons du système [28].

Le déplacement des électrons au travers de la structure n'est possible que par effet tunnel. En effet, on sait de par la mécanique quantique que si un électron est piégé dans un puits de potentiel, celui-ci à une certaine probabilité de franchir la barrière de potentiel. De ce fait, par effet de couplage entre des puits ayant une largeur bien précise, un nouveau degré de liberté est généré pour les électrons. Ils sont alors capables de se mouvoir dans la structure par effet tunnel [28,29].

Si on considère maintenant une série de puits de potentiel couplés, appelés un super-réseau tel qu'illustré à la figure minibande, on peut voir que ce couplage forme des continuums d'énergie, appelés minibandes. Ces minibandes forment des états énergétiques accessibles pour les électrons, qui sont séparés part des bandes énergétiques interdites appelée minigap. Les électrons vont alors pouvoir se déplacer au travers de la structure grâce aux minibandes et passer d'une minibande plus énergétique vers une minibande moins énergétique par des transitions.



FIG. 7.3: Représentation schématique d'un système de puits quantiques couplés menant à la formation de différentes minibandes et minigap [30].

7.1.3 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des lasers à cascade quantique est présenté à la figure 7.4. Celui-ci illustre la structure périodique de ces lasers et en particulier les deux régions qui constituent une période. La première région est appelée la région active et la seconde est appelée la région d'injection.



FIG. 7.4: Représentation schématique du principe de fonctionnement des QCL. En particulier, les différentes régions composant chaque période y sont représentées [29].

La région active est la partie non dopée de la structure et celle-ci est composée de plusieurs puits quantiques au travers desquels les électrons passent d'un niveau hautement énergétique vers un niveau de plus basse énergie par désexcitation. En particulier, ces puits de potentiels sont composés de trois niveaux d'énergie distincts et on y retrouve deux types de transitions.

Les transitions qui émettent un photon sont appelées les transitions radiatives et celles-ci s'effectuent du niveau 3 vers le niveau 2 pour chaque région active (Fig. 7.4). Ce sont donc ces transitions qui sont à la base de l'émission laser. On retrouve ensuite les transitions non-radiatives qui ont lieu du niveau 2 vers le niveau 1. Celles-ci sont des transitions électroniques émettant un phonon optique et permettant l'inversion de population, indispensable à l'émission laser. Cette dernière est assurée car la vitesse de désexcitation des transitions non-radiative est bien supérieure à celle des transitions radiatives, avec une vitesse de l'ordre de la picoseconde. De ce fait, le niveau de plus basse énergie se dépeuple plus vite que le niveau de haute énergie, créant cette inversion de population [30,31].

La seconde partie est appelée la région d'injection. C'est une région dopée n, avec un dopage de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} atomes d'impuretés par cm³. Cette région possède deux fonctions principales. La première est de permettre aux électrons de se mouvoir dans la structure afin de passer d'une zone active à la suivante. La seconde fonction consiste à servir de réservoir à électrons grâce à son dopage de type n [32].

Pour résumer, lorsque l'on applique une tension de polarisation à la structure, les puits de potentiels initialement alignés se décalent et adoptent une structure en cascade. Dès lors, les niveaux d'énergie au sein de la région active sont alignés et sont ainsi connectés. Cela permet aux électrons de haute énergie de se relaxer vers un niveau de plus basse énergie. Ceux-ci diffusent ensuite vers la seconde région : la région d'injection. Cette dernière est un super-réseau composé de puits quantiques couplés, permettant ainsi aux électrons de se déplacer à travers la structure pour ainsi rejoindre la région active de la période suivante.

Notons que les transitions radiatives sont favorisées par la structure elle-même de l'injecteur. En effet, à la figure 7.4, nous pouvons voir qu'un minigap est présent dans la région d'injection au niveau de l'état de haute énergie de la région active. Celui-ci empêche le passage des électrons par effet tunnel vers la région d'injection et les contraint à se désexciter via la région active pour ensuite atteindre la région d'injection.

7.2 Cellules d'absorption

Une cellule d'absorption est une enceinte contenant le gaz ou le mélange gazeux que l'on souhaite étudier. Il existe plusieurs cellules d'absorption au laboratoire. Certaines diffèrent par leur parcours optique, d'autres permettent de chauffer ou de refroidir des mélanges gazeux (permettant l'étude de la dépendance en température des grandeurs mesurées) ou encore, certaines diffèrent par le matériau qui la compose. La conception du spectromètre a été pensée de telle sorte que toutes les cellules puissent être utilisées afin de pouvoir accomplir l'ensemble des études sur cet instrument. En particulier, les deux cellules montées sur le spectromètre pour ce travail sont une cellule à réflexions multiples (type *White*) (Fig. 7.5) et une cellule simple passage (Fig. 7.6). Les cellules d'absorption utilisées dans le cadre de ce mémoire sont constituées de fenêtres en bromure de potassium (KBr), elles sont ainsi transparentes dans les domaines du visible et de l'infrarouge. Dès lors, les mesures peuvent être effectuées dans l'infrarouge et l'alignement optique avec un faisceau laser dans le visible (via l'utilisation d'un laser He-Ne).

Lorsque le faisceau laser pénètre à l'intérieur de la cellule, celui-ci est en partie absorbé par interaction avec le gaz présent à l'intérieur. L'absorption est alors proportionnelle à la distance du parcours optique à l'intérieur de la cellule et à la pression de gaz optiquement actif.



FIG. 7.5: Représentation schématique d'une cellule de White [13].



FIG. 7.6: Représentation schématique d'une cellule simple passage.

Les cellules d'absorption sont équipées d'un système de pompage permettant d'évacuer le gaz des cellules. Ce système se compose d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire turbomoléculaire avec lesquelles un vide de 10^{-6} mbar est atteint.

La pression à l'intérieur des cellules est mesurée à l'aide de jauges de type capacitive MKS Baratron. Le spectromètre dispose de quatre jauges ayant une sensibilité différente afin d'avoir une précision maximale sur la mesure : de 0 à 1 mbar, de 0 à 10 mbar, de 0 à 100 mbar et de 0 à 1000 mbar, avec une précision de 0,05%. Un grand avantage de ce type de jauge est que la mesure est indépendante de la nature du gaz présent dans la cellule.

7.3 Détecteur

Les deux détecteurs utilisés sur ce spectromètre sont deux détecteurs photoconducteurs composés d'une plaque en semiconducteur ternaire HgCdTe. Ceux-ci mesurent l'intensité du signal perçu et le convertissent en un signal électrique proportionnel. Ces détecteurs sont sensibles dans la gamme de l'infrarouge et leur sensibilité est adaptée à la longueur d'onde incidente. Ainsi, quand le faisceau laser arrive sur la surface photoconductrice du détecteur, il s'effectue un passage d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce passage d'électrons modifie alors la conductivité du semi-conducteur proportionnellement à l'intensité du faisceau lumineux.

Les détecteurs sont refroidis à l'aide de Dewar rempli d'azote liquide afin d'éviter tout bruit parasite (e.g. excitation thermique des électrons). Grâce à cela, les électrons du semi-conducteur se situent dans la bande de conduction et ne contribuent plus significativement au bruit.

7.4 Lame séparatrice

La lame séparatrice divise le faisceau en deux parties d'égales intensités afin d'utiliser le spectromètre en mode double voie. En particulier, cette dernière est un miroir semi-réfléchissant (50/50) en séléniure de zinc (ZnSe) fonctionnant dans la gamme de longueur d'onde 2-20 μ m.

7.5 Miroir parabolique

Un miroir parabolique est placé juste après le QCL, en tout début de parcours optique. Celui-ci permet de rendre parallèle le faisceau laser. En effet, comme mentionné à la section précédente, les QCL possèdent une couche active de très faible épaisseur et cela engendre une émission laser en forme de cône tel qu'illustré sur la figure 7.7. De ce fait, si le faisceau laser est dirigé vers le foyer du miroir parabolique, le faisceau initialement divergent devient parallèle. Ce miroir permet donc de grandement réduire les pertes optiques.



FIG. 7.7: Schéma illustrant un faisceau laser en forme de cône émis par un QCL et devenant parallèle après réflection par un miroir parabolique.

7.6 Étalon confocal

L'étalon confocal (Fig. 7.8) se compose de 2 miroirs sphériques (en noir) et d'une lame séparatrice (en bleue). Celle-ci est inclinée à 45° par rapport au faisceau laser incident I_0 .



FIG. 7.8: Représentation de l'étalon confocal utilisé sur ce spectromètre, composé de deux miroirs M_1 et M_2 et d'une lame séparatrice (BS) [13].

Quand le faisceau laser incident entre dans l'étalon confocal, celui-ci arrive sur la lame séparatrice. Ce dernier est alors divisé en une partie réfléchie et une partie transmise. Après de multiples réflexions sur les miroirs M_1 et M_2 , les deux parties vont ensuite se recombiner, créant une figure d'interférence (I_t) avant de quitter l'étalon confocal.

L'étalon confocal est utilisé afin de calibrer les spectres enregistrés. En effet, la figure d'interférence générée à la caractéristique d'avoir une distance interfrange constante et parfaitement établie par les études antérieures réalisées au LLS. La distance interfrange de l'étalon confocal utilisé dans le cadre de ce travail est de 0,008323 cm⁻¹.

La calibration relative consiste alors à déterminer avec précision la distance entre deux points sur un spectre grâce à l'interfrange connue. La calibration absolue, quant à elle, consiste à connaître avec précision la position d'une raie. Cette calibration est généralement réalisée avec un gaz de référence, pour lequel la position des raies est connue avec une haute précision.

Dès lors, en combinant la calibration relative et absolue, il est possible de connaître avec précision la position en nombre d'onde de la raie étudiée et de manière générale, la position en nombre d'onde de n'importe quels points de mesure.

7.7 Hacheur de faisceau

Le hacheur de faisceau est un dispositif développé au laboratoire. Ce dernier se compose d'un moteur et de deux pâles en rotation que l'on place sur le trajet du laser, en début de parcours. Ce dispositif est relié au système d'acquisition et sert à la synchronisation du signal. Son principe de fonctionnement est le suivant : les pâles vont couper périodiquement le faisceau laser, à une fréquence choisie de telle sorte que l'on puisse voir l'entièreté du spectre sur l'écran de l'ordinateur (≈ 30 Hz).

En pratique, la synchronisation est assurée à chaque passage par zéro de l'intensité laser, dans le but d'obtenir le 0% de transmission électronique au début et à la fin de chaque balayage, c'est-à-dire à chaque passage d'une pale sur le trajet du faisceau.

8 Système d'acquisition

L'enregistrement des spectres est piloté en temps réel par un système d'acquisition développé au laboratoire. Celui-ci permet d'avoir un contrôle sur les différents paramètres du spectromètre et la visualisation en direct du spectre enregistré, de la pression et de la température au sein des cellules d'absorption.

Il contrôle le gain électronique qui est appliqué au signal reçu des détecteurs et également l'amplitude de la rampe de courant qui est ajouté au courant de polarisation du laser. Cette rampe de courant permet d'augmenter périodiquement la quantité de courant transmise au laser pour ainsi changer sa fréquence d'émission, afin de balayer une certaine plage en nombre d'onde.

De plus, la fréquence de rotation du hacheur de faisceau permet au système d'acquisition de se synchroniser sur le 0% électronique de transmission. Et enfin, sur chaque enregistrement est réalisé un certain nombre de balayages. Sur ceux-ci, une moyenne est réalisée afin de diminuer les bruits électroniques.

Quatrième partie Mesures et analyse des résultats

9 Méthodologie expérimentale

Dans le cadre de ce mémoire, deux séries de mesures ont été effectuées. La première a été réalisée dans le but d'étudier la forme de la fonction d'appareil et le rapport signal sur bruit en fonction de l'absorption des raies. Ensuite, une deuxième série de mesure supplémentaire a été réalisée afin d'étudier en particulier l'évolution du SNR en fonction du nombre de balayages, c'est-à-dire en fonction du nombre de spectres moyennés par le système d'acquisition.

Pour la première série de mesures, six enregistrements par raie d'absorption ont été réalisés. Un exemple de spectres est illustré sur la figure 9.1, où l'on retrouve le profil d'émission de la QCL (Fond), les raies saturée et Doppler, les franges de l'étalon confocal ainsi qu'une raie à des pressions de 0,6908 et 0,2603 mbar.



Nombre d'onde (cm-1)

FIG. 9.1: Spectres enregistrés à température ambiante de la raie R10 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$ de la bande ν_4 du méthane. Le fond correspond au profil d'émission de la QCL et au 100% de transmission. La raie saturée est une raie à plus haute pression (2,25 mbar) donnant le 0% de transmission. La raie Doppler est une raie à faible absorption et faible pression de gaz actif (0,0589 mbar). L'étalon confocal a une distance interfrange de 0,008323 cm⁻¹ et enfin, on retrouve deux mesures à des pressions qui correspondent à environ 85% et 65% d'absorption (respectivement 0,6908 et 0,2603 mbar). L'ensemble des mesures ont été effectuées avec du méthane (CH_4). Pour chaque série de mesures, les paramètres du laser (température et courant) ont été inchangés durant toute la durée de la mesure. De plus, l'amplification du signal ainsi que la rampe de courant n'ont pas été modifiées et une moyenne sur 100 balayages a été appliquée sur l'ensemble des spectres mesurés.

Le profil d'émission de la QCL a été enregistré avec les cellules d'absorption mises sous vide afin de n'avoir aucune absorption. On détermine ainsi le 100% de transmission. La raie saturée, quant à elle, correspond à l'enregistrement d'une raie à haute pression de gaz actif afin d'obtenir le 0% de transmission. Ces deux enregistrements permettent ainsi de définir l'échelle en intensité du spectre (échelle verticale). Ensuite, les franges de l'étalon confocal ont été enregistrées. Cela permet de calibrer le spectre de manière relative en nombre d'onde et de ce fait d'obtenir une échelle horizontale. Enfin, l'enregistrement d'une raie à faible pression et à faible absorption (raie Doppler) est réalisé. Celle-ci est particulièrement utilisée lors de l'étude de la forme de la fonction d'appareil. Pour terminer, deux raies à $\approx 65\%$ et $\approx 85\%$ d'absorption ont été enregistrée spécialement pour l'étude du rapport signal sur bruit. Ainsi, la gamme d'absorption généralement utilisée pour des mesures est représentée (100% à 20 % d'absorption) et cette étude sera significative pour toute mesures sur le spectromètre.

Les mesures sont réalisées avec les cinq QCL présentées précédemment. Pour chacune d'entre elles, deux ou trois raies ont été étudiées. En effet, ces raies devaient être suffisamment isolées pour que les raies voisines interfèrent le moins possible sur les mesures. De plus, les raies enregistrées sur un même QCL ont été choisie de sorte à ne pas être l'une à coté de l'autre mais les plus éloignées possible en fréquences afin d'étudier la gamme spectrale entière que propose une QCL. Toutes ces contraintes limitent l'étude à 2 ou 3 raies par QCL.

Ensuite, la seconde série de mesures a été réalisée afin d'étudier l'influence du nombre de balayages sur le SNR. Pour cela, deux enregistrements par QCL ont été effectués. Cette mesure consiste à enregistrer le profil d'émission de la QCL pour 7 balayages différents. Un exemple de spectres est illustré à la figure ci-dessous (Fig. 9.2).



FIG. 9.2: Exemple de spectres enregistrés de la QCL Q1 pour l'étude de l'influence du nombre de balayages sur le SNR. En particulier, on y retrouve sept balayages différents (1-10-50-100-200-300-400).

10 Étude de la forme de la fonction d'appareil

Cette section présente les résultats obtenus pour l'étude de la forme de la fonction d'appareil. L'objectif est de déterminer la forme de celle-ci. Pour ce faire, trois fonctions d'instruments ont été considérées.

Tout d'abord, la méthode employée pour comparer les différents modèles d'ajustement est présentée. Ensuite, les résultats pour la forme de la fonction d'appareil supposée gaussienne, lorentzienne ou de Voigt sont exposés pour chacune des raies enregistrées. Pour terminer, les résultats obtenus sont discutés.

10.1 Ecart quadratique moyen

La méthode qui est utilisée pour comparer les différents modèles est l'écart quadratique moyen (RMSD - *Root-Mean-Square Deviation*). Cette méthode très efficace permet de comparer dans notre cas le profil expérimental de la raie et l'ajustement de celui-ci par les différentes fonctions utilisées.

L'écart quadratique moyen est défini mathématiquement de la manière suivante

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (profil_i - fit_i)^2}{N}}$$
(10.1)

Cette quantité permet alors de déterminer la qualité du fit. De plus, celle-ci est positive et plus elle se rapproche de zéro et plus les deux ensembles de données s'ajustent parfaitement.

10.2 Fonction d'appareil de forme gaussienne

Considérons une fonction d'appareil de forme gaussienne. Dès lors, la demilargeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil se détermine facilement. En effet, étant donné le régime de pression dans lequel les mesures sont réalisées, les effets collisionnels peuvent être négligés et seuls les effets Doppler sont à prendre en compte. De ce fait, le profil observé est une convolution entre un profil Doppler et la fonction d'appareil. Le profil de cette dernière s'exprime alors par la relation suivante

$$f_{app}(\nu_i) = \sqrt{\frac{ln2}{\pi}} \frac{1}{\gamma_{app}^G} exp\left[-ln2\left(\frac{\nu_i}{\gamma_{app}^G}\right)^2\right]$$
(10.2)

avec γ^G_{app} (cm⁻¹), la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil gaussienne.

Alors, étant donné que la convolution entre deux gaussiennes donne une gaussienne, la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil et donnée par la relation suivante

$$\gamma^G_{app} = \sqrt{\gamma^2_{obs} - \gamma^2_{D_{th}}} \tag{10.3}$$

où γ_{obs} (cm⁻¹) et $\gamma_{D_{th}}$ (cm⁻¹) sont les demi-largueurs à mi-hauteur du profil observé et Doppler théorique.

Donc, par la mesure de la demi-largeur à mi-hauteur expérimentale γ_{obs} et en calculant la valeur de la demi-largeur Doppler théorique $\gamma_{D_{th}}$, nous avons directement accès à la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil γ_{app}^{G} et ainsi à l'impact de l'instrument sur la mesure.

Voici illustré ci-dessous un exemple de profil de raie Doppler ajustée par un profil gaussien (Fig. 10.1). Ensuite, l'ensemble des résultats obtenus sont présentée dans le tableau (Tab. 2).



FIG. 10.1: Illustration du profil expérimental de la raie Q11 E(3) \leftarrow E(1) de la bande ν_4 du méthane enregistrée à 0,1575 mbar et ajustement par un profil gaussien. Les résidus y sont également représentés.

Mesure de la fonction d'appareil - Profil gaussien							
QCL	Raie	$\gamma_{D_{th}} (10^{-3} \text{ cm}^{-1})$	$\gamma^G_{app} \ (10^{-3} \ {\rm cm}^{-1})$				
Q1	R10 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$	2,0894	0,4142				
	$R10 A_2(1) \leftarrow A_1(1)$	2,0901	0,5855				
Q2	R12 $F_1(2) \leftarrow F_2(2)$	2,1038	0,5506				
	R12 $F_2(2) \leftarrow F_1(2)$	2,1056	0,4382				
Q4	Q11 E(3) \leftarrow E(1)	1,9946	0,5854				
-	$P2 F_1(1) \leftarrow F_2(1)$	1,9883	0,3943				
	Q9 $F_2(3) \leftarrow F_1(1)$	1,9896	0,3317				
Q5	P6 $F_1(4) \leftarrow F_2(1)$	1,9531	0,3484				
	$P6 A_2(1) \leftarrow A_1(1)$	1,9476	0,3781				
Q6	R7 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$	2,0682	0,3587				
2	R8 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$	2,0759	0,3890				
	$R8 A_2(1) \leftarrow A_1(1)$	2,0786	0,0033				

TAB. 2: Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour l'ajustement des raies par une fonction gaussienne.

10.3 Fonction d'appareil de forme lorentzienne

Considérons à présent une fonction d'appareil de forme lorentzienne et notons que de la même manière que précédemment (Section 10.2), les conditions expérimentales sont telles que les effets collisionnels sont négligés et seul les effets Doppler sont considérés. L'objectif consiste ainsi à déterminer la demi-largeur à mi-hauteur lorentzienne γ_{app}^{L} . Pour cela, nous allons ajuster un profil de Voigt au profil expérimental.

En effet, comme mentionné dans la section 3.3, un profil de Voigt est une convolution entre un profil gaussien et lorentzien. Afin de déterminer γ_{app}^L , nous allons considérer que celui-ci constitue la contribution lorentzienne du profil de Voigt tandis que la contribution gaussienne sera assurée par $\gamma_{D_{th}}$, qui sera fixé à sa valeur théorique. Ainsi, γ_{app}^L met en évidence la déformation (de forme lorentzienne) due à l'appareil, sur un profil dont la seule contribution lorentzienne provient des effets instrumentaux car les effets collisionnels sont négligeables dans ce régime de pression.

L'ensemble des mesures sont représentées dans le tableau 3 et un exemple de raie ajustée par un profil de Voigt est illustré à la figure 10.2.

Mesure de la fonction d'appareil - Profil lorentzien						
QCL	Raie	$\gamma^L_{app} \ (10^{-3} \ {\rm cm}^{-1})$				
Q1	$\begin{array}{l} R10 \ F_2(1) \leftarrow F_1(2) \\ R10 \ A_2(1) \leftarrow A_1(1) \end{array}$	$0,0647 \\ 0,1244$				
Q2	$\begin{array}{l} \text{R12} \ \text{F}_1(2) \leftarrow \text{F}_2(2) \\ \text{R12} \ \text{F}_2(2) \leftarrow \text{F}_1(2) \end{array}$	$0,1265 \\ 0,7608$				
Q4	$\begin{array}{l} \operatorname{Q11} \mathrm{E}(3) \leftarrow \mathrm{E}(1) \\ \operatorname{P2} \mathrm{F}_1(1) \leftarrow \mathrm{F}_2(1) \\ \operatorname{Q9} \mathrm{F}_2(3) \leftarrow \mathrm{F}_1(1) \end{array}$	$1,1684 \\ 0,0650 \\ 0,0414$				
Q5	$\begin{array}{l} P6 \ F_1(4) \leftarrow F_2(1) \\ P6 \ A_2(1) \leftarrow A_1(1) \end{array}$	$0,0517 \\ 0,0560$				
Q6	$\begin{array}{l} \operatorname{R7} \operatorname{F}_2(1) \leftarrow \operatorname{F}_1(2) \\ \operatorname{R8} \operatorname{F}_2(1) \leftarrow \operatorname{F}_1(2) \\ \operatorname{R8} \operatorname{A}_2(1) \leftarrow \operatorname{A}_1(1) \end{array}$	$0,0522 \\ 0,0572 \\ 0,0490$				

TAB. 3: Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour l'ajustement des raies par une fonction lorentzienne.



FIG. 10.2: Illustration du profil expérimental de la raie R8 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$ de la bande ν_4 du méthane enregistrée à 0,0167 mbar et ajustement par un profil de Voigt. Les résidus y sont également représentés.

10.4 Fonction d'appareil avec un profil de Voigt

Afin de tester si la fonction d'appareil est un profil de Voigt, un profil de Voigt a été ajusté sur le profil expérimental. Ce profil contient deux paramètres ajustables : γ_{app}^{L} pour la partie lorentzienne et γ_{app}^{G} pour la partie gaussienne.

En pratique, un profil de Voigt est ajusté sur le profil expérimental en laissant les parties gaussienne et lorentzienne ajustables sachant que théoriquement la contribution gaussienne ne peut pas être plus faible que la valeur Doppler théorique $\gamma_{D_{th}}$. C'est pourquoi, une borne inférieure est imposée à la partie gaussienne du profil de Voigt.

Un exemple de profil ajusté par le profil de Voigt est illustré à la figure 10.3. On y retrouve bien les résidus en forme de W caractéristiques des ajustements par le profil de Voigt.



FIG. 10.3: Illustration du profil expérimental de la raie P6 $F_1(4) \leftarrow F_2(1)$ de la bande ν_4 du méthane enregistrée à 0,0198 mbar et ajustement par un profil de Voigt.

10.5 Discussion des résultats

Lors de cette étude sur la forme de la fonction d'appareil, trois fonctions ont été ajustées sur les profils expérimentaux. L'adéquation des ajustements ont été calculés par RMSD et vont être utilisés pour comparer et discuter des résultats. Ceux-ci sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tab. 4).

Mesure de la forme de la fonction d'appareil - Résidus (cm^{-1})							
QCL	Raie	Gaussien $(.10^{-5})$	Lorentzien $(.10^{-5})$	Voigt $(.10^{-5})$			
Q1	R10 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$	1,097	0,892	$2,\!659$			
	$R10 A_2(1) \leftarrow A_1(1)$	1,712	1,201	2,862			
Q2	R12 $F_1(2) \leftarrow F_2(2)$	$3,\!588$	3,092	$6,\!542$			
·	R12 $F_2(2) \leftarrow F_1(2)$	2,113	1,749	3,581			
Q4	Q11 E(3) \leftarrow E(1)	1,225	0,961	2,989			
Ū	$P2 F_1(1) \leftarrow F_2(1)$	1,847	$1,\!521$	2,761			
	Q9 $F_2(3) \leftarrow F_1(1)$	$0,\!658$	$0,\!580$	1,444			
Q5	P6 $F_1(4) \leftarrow F_2(1)$	1,273	1,016	$6,\!193$			
-	$P6 A_2(1) \leftarrow A_1(1)$	0,909	0,694	2,691			
Q6	R7 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$	1.313	1.270	3.044			
- v -	R8 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$	1,616	1,287	2,235			
	$R8 A_2(1) \leftarrow A_1(1)$	0,866	0,867	2,357			

TAB. 4: Tableau récapitulatif des erreurs sur le fit calculées par RMSD pour l'ensemble des raies étudiées.

Nous pouvons remarquer que l'ensemble des ajustements donnent des résultats du même ordre de grandeur. Cependant, l'ensemble des résidus sont systématiquement plus élevés dans le cas Voigt que dans les cas gaussien et lorentzien. La forme de la fonction d'appareil ne serait donc pas un profil de Voigt.

Nous voyons également que les résidus pour le profil lorentzien sont un peu plus faible que dans le cas gaussien. Cela signifierait que la forme de la fonction d'appareil serait plutôt lorentzienne que gaussienne. Néanmoins, la différence entre les résidus de ces deux profils est très faible, de l'ordre de 10^{-6} cm⁻¹. Ceci se trouve dans les limites de l'appareil, rendant difficile d'affirmer avec certitude que la forme de la fonction d'appareil est lorentzienne.

11 Étude du rapport signal sur bruit

11.1 Méthodologie

La méthode choisie pour le calcul du SNR est celle proposée dans l'article de Bentz *et al.* [20]. La formule pour calculer le SNR est donc la suivante

$$SNR = \frac{A_{signal}}{\sigma_{bruit}} \tag{11.1}$$

En effet, celle-ci a été jugée comme étant la plus pertinente et efficace pour réaliser une étude du SNR dans notre cas.

Tout d'abord, pour l'étude du SNR en fonction de l'absorption des raies, l'amplitude du signal A_{signal} a été choisie comme étant la valeur maximale d'absorption de la raie. L'écart-type du bruit σ_{bruit} a été calculé sur un certain intervalle où la raie n'absorbe pas, au-delà des ailes de la raie (comme illustré sur la figure 11.1). Afin de rester cohérent et de pouvoir comparer le mieux possible l'ensemble des mesures, il a été choisi de prendre un intervalle égal à la largeur à mi-hauteur de la raie considérée.



FIG. 11.1: Illustration de la méthode utilisée pour le calcul du SNR. La raie présentée est la raie Q9 $F_2(3) \leftarrow F_1(1)$ de la bande ν_4 du méthane à $\approx 65 \%$ d'absorption (0,0359 mbar).

Ensuite, pour l'étude de l'influence du nombre de balayages sur le SNR, le principe de la mesure est identique. Cependant, étant donné que cette mesure s'applique uniquement sur le fond, aucune raie n'était présente sur le spectre. De ce fait, l'amplitude maximale A_{signal} a été posé égal à 1 pour que le fond représente bien le 0% d'absorption. De plus, l'intervalle choisi pour la mesure de l'écart-type du bruit a été choisi avec une largeur de 50 points fichiers pour toutes les mesures. En effet, comme la taille de l'intervalle joue sur la valeur de σ_{bruit} , il était nécessaire que ce dernier soit identique pour toutes les mesures afin de pouvoir les comparer.

11.2 Étude du SNR en fonction de l'absorption des raies

Cette section présente les résultats obtenus pour l'étude du rapport signal sur bruit du spectromètre QCL. Les mesures du SNR pour les différentes QCL étudiées sont tout d'abord présentées en fonction de leur absorption et celles-ci sont ensuite comparées et discutées.

11.2.1 Mesures du signal sur bruit

L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tab 5). Celui-ci donne le SNR calculé ainsi que le SNR moyen pour l'ensemble des raies étudiées et pour quatre absorptions différentes ($\approx 20\%$, 65%, 85% et 100%).

Étude du SNR en fonction de l'absorption des raies							
QCL	Raie	SNR					
		$\approx 20\%$	pprox 65%	pprox 85%	100%		
Q1	R10 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$	354	1955	2337	2754		
	$R10 A_2(1) \leftarrow A_1(1)$	616	2143	2477	2684		
Q2	R12 $F_1(2) \leftarrow F_2(2)$	233	1073	1449	1830		
	R12 $F_2(2) \leftarrow F_1(2)$	637	2282	2441	2821		
Q4	Q11 E(3) \leftarrow E(1)	633	2168	2554	2886		
	$P2 F_1(1) \leftarrow F_2(1)$	411	1581	2067	1015		
	$Q9 F_2(3) \leftarrow F_1(1)$	399	2491	2872	2966		
Q5	$P6 F_1(4) \leftarrow F_2(1)$	980	2732	3676	2841		
	$P6 A_2(1) \leftarrow A_1(1)$	649	2512	3628	2316		
$\mathbf{Q6}$	R7 $F_2(1) \leftarrow F_1(2)$	793	2302	2319	3100		
	$R8 F_2(1) \leftarrow F_1(2)$	719	2160	2192	2541		
	$R8 A_2(1) \leftarrow A_1(1)$	960	1941	2105	3767		
	SNR moyen	615	2111	2509	2626		

TAB. 5: Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour l'étude du SNR en fonction de l'absorption des raies.

Commençons par regarder les valeurs de SNR pour les raies saturées. Nous pouvons observer que ces valeurs sont pour la plupart supérieures à 2500, la valeur maximale étant même au-delà de 3700 pour la raie R8 $A_2(1) \leftarrow A_1(1)$. Néanmoins, on retrouve certaines exceptions comme pour les raies R12 $F_1(2)$ $\leftarrow F_2(2)$ et P2 $F_1(1) \leftarrow F_2(1)$. La cause de cette diminution du SNR a une origine différente. En effet, la faible valeur du rapport signal sur bruit obtenue pour la première s'explique par la très faible puissance d'émission de la QCL (<5mW) et le faible SNR obtenu sur la seconde s'explique par le fait qu'à haute pression, des raies apparaissent dans les ailes de la raie mesurée. La raie ne peut donc plus être considérée comme isolée.

Regardons maintenant les valeurs de SNR pour des raies à $\approx 85\%$ d'absorption. Pour l'ensemble des mesures, les valeurs de SNR sont supérieures à 2000 et certaines d'entre elles dépassent les 2500. On peut également noter que pour la QCL Q5, le SNR est beaucoup plus élevé que dans le cas d'une raie saturée. On peut donc en déduire que les raies saturées sont potentiellement perturbées par d'autres raies à haute pression.

Ensuite, regardons les valeurs de SNR pour des raies à $\approx 65\%$ d'absorption. Pour toutes les mesures, on peut voir que la valeur du SNR est légèrement plus faible que dans la mesure précédente. Cela s'explique par le fait que la raie étudiée absorbe moins (environ 20 % de moins) que dans le cas précédent. Or, le SNR est calculé en fonction de l'intensité de la raie étudiée. Cette dernière étant plus faible, le SNR s'en retrouve diminué.

Enfin, regardons le SNR pour des raies à faible absorption (raie Doppler). Le SNR varie de 233 pour la raie R12 $F_1(2) \leftarrow F_2(2)$ à 980 pour la raie P6 $F_1(4) \leftarrow F_2(1)$. Notons qu'une majorité des mesures du SNR sont supérieures à 600 malgré la faible absorption.

On peut en conclure que le SNR est bien, en moyenne, supérieur à 2000. En effet, lorsque l'on regarde les moyennes calculées, on remarque que le SNR dépasse les 2100 pour une raie à $\approx 65\%$ d'absorption et atteint 2626 pour la raie saturée. Le SNR de ce spectromètre serait donc supérieur au SNR des spectromètres précédents du laboratoire. Néanmoins, il n'est pas pertinent d'attribuer une et une seule valeur au SNR pour ce spectromètre. En effet, différents paramètres influent sur celle-ci et ces paramètres sont présentés à la sous-section suivante.

11.2.2 Analyse et discussion des résultats

Les résultats ci-dessous sont discutés selon la position en nombre d'onde des raies dans la plage spectrale d'émission de la QCL, en fonction de la puissance d'émission de la QCL et selon la présence d'autres raies à proximité de la raie étudiée. Ces critères sont illustrés par les trois mesures présentées ci-dessous.

La première mesure qui est présentée est la mesure du SNR pour la QCL Q1. Pour celle-ci, les deux raies considérées sont assez proches l'une de l'autre (0,4611 cm^{-1}) et on peut remarquer que le SNR mesuré est très similaire pour les deux raies, ce qui n'est pas autant le cas pour les autres mesures. On peut alors supposer que si on étudie deux raies proches l'une de l'autre, le SNR sera quasiment identique.



FIG. 11.2: Graphique des mesures du SNR pour la QCL Q1 réalisées en fonction de l'absorption pour quatre pressions différentes.

La seconde mesure qui est présentée est celle concernant la QCL Q2 (Fig 11.3). Pour celle-ci, ce qui diffère entre les deux mesures sont les puissances d'émission de la QCL. Pour la raie R12 $F_2(2) \leftarrow F_1(2)$, la puissance d'émission est largement supérieure. Cela se traduit par un comportement général ayant une même allure mais avec SNR sensiblement inférieur pour l'ensemble des absorptions pour de la seconde raie.



FIG. 11.3: Graphique des mesures du SNR pour la QCL Q2 réalisées en fonction de l'absorption pour quatre pressions différentes.

Enfin, regardons les mesures du SNR pour la QCL Q4. En particulier, nous voyons que l'ensemble des mesures suivent le même schéma à l'exception de la raie saturée Q11 $E(3) \leftarrow E(1)$. Cela s'explique par le fait que des autres raies apparaissent au pied de celle-ci à haute pression. Dès lors, cela influe sur le SNR et diminue ce dernier.



FIG. 11.4: Graphique des mesures du SNR pour la QCL Q4 réalisées en fonction de l'absorption pour quatre pressions différentes.

11.3 Étude de l'influence du nombre de balayages sur le SNR

Cette section présente les résultats obtenus pour la mesure du SNR en fonction du nombre de balayages considérés dans la moyenne. L'objectif est de déterminer le nombre de balayages optimal à réaliser lors des mesures afin d'améliorer les futures études de paramètres de raies sur ce spectromètre.

Pour commencer, un exemple et l'ensemble des mesures réalisées sont présentés. Celles-ci sont ensuite discutées en fonction de différents paramètres.

11.3.1 Mesure du SNR

Intuitivement, plus on augmente le nombre de balayage et plus le SNR s'en trouve amélioré car cela élimine les fluctuations électroniques, qui sont aléatoires. Néanmoins, ce n'est pas toujours le cas en pratique. En effet, la longueur d'onde d'émission du laser est fonction de la température et du courant de polarisation. Or, ces quantités peuvent légèrement varier au cours du temps et ainsi modifier la fréquence d'émission. De ce fait, une mesure plus longue augmente la probabilité qu'une telle modification se produise. Il faut donc trouver un compromis entre avoir un bon signal et un temps d'acquisition convenable. L'étude réalisée compare les SNR pour sept nombres différents de balayages (1, 10, 50, 100, 200, 300 et 400²). Un exemple est illustré à la figure ci-dessous (Fig. 11.5).



FIG. 11.5: Illustration du SNR pour 7 nombres de balayages différents (1, 10, 50, 100, 200, 300 et 400) avec la QCL Q4.

^{2.} Le nombre de balayages égal à 400 est uniquement utilisé pour l'illustration.

Mesure du SNR en fonction du nombre de balayage								
QCL	Mesure		SNR / Nombre de balayage					
		1	10	50	100	200	300	
Q1	1	186	494	542	1326	1460	1760	
	2	115	224	542	912	1045	1085	
Q2	1	119	363	671	860	1104	1538	
Ū	2	102	274	541	823	894	1148	
O4	1	306	716	1582	1709	2557	2276	
Q I	2	146	392	1002	1194	1980	1729	
_								
Q5	1	732	1090	1874	2188	2490	2301	
	2	715	1355	1833	1822	2000	3281	
Q6	1	695	1462	1850	1655	1612	1901	
Ŭ	2	1056	1179	1439	1293	1119	1468	

L'ensemble des mesures réalisées sont reprises dans le tableau ci-dessous (Tab 6). Pour chaque QCL, deux mesures ont été enregistrées et le SNR a été calculé pour six balayages différents.

TAB. 6: Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour la mesure du SNR en fonction du nombre de balayages.

11.3.2 Analyse des résultats

Les mesures peuvent être analysées suivant différents paramètres. Au vu des résultats obtenus, un paramètre semble particulièrement significatif pour expliquer les résultats. Il s'agit de la puissance d'émission. Afin d'illustrer cela, regardons les deux exemples ci-dessous pour la QCL Q2 (Fig. 11.6) et la QCL Q6 (Fig. 11.7).

Nous pouvons remarquer deux comportements différents. Dans le premier cas (Fig. 11.6), le SNR augmente avec l'augmentation du nombre de balayages alors que dans le second cas (Fig. 11.7), on obtient une haute valeur du SNR dès 50 balayages et on retrouve ensuite un « plateau » sur lequel le SNR reste plus ou moins constant. Cette différence peut s'expliquer par la différence de puissance d'émission. En effet, les régions spectrales pour lesquelles les QCL émettent avec une plus grande puissance, 50 balayages sont suffisants pour obtenir un SNR équivalent ou même supérieur au SNR obtenu avec 100 balayages (Fig. 11.7). Au contraire, si la QCL émet avec une plus faible puissance, la qualité du SNR augmente continuellement jusqu'à 300 balayages (Fig. 11.6).

La cause principale de cette différence provient du bruit électronique et plus particulièrement de son amplification. En effet, le signal mesuré par le détecteur est amplifié avant d'être envoyé au système d'acquisition. C'est pourquoi, pour des mesures de faible intensité, une amplification importante est appliquée et le bruit électronique engendré par cette dernière se réduit en fonction du nombre de balayages que l'on applique. Au contraire, pour des mesures où on applique une faible amplification, les fluctuations électroniques sont éliminées dès 50 balayages. Dans ce cas, le SNR est ensuite plus constant, car l'augmentation du nombre de balayages est en compétition avec l'augmentation du temps d'acquisition, qui entraîne potentiellement la mesure de faibles fluctuations dans l'émission du laser.



FIG. 11.6: Mesures du SNR en fonction du nombre de balayages pour la QCL Q2.



FIG. 11.7: Mesures du SNR en fonction du nombre de balayages pour la QCL Q6.

Cinquième partie Conclusion et perspectives

L'objectif de ce mémoire était la caractérisation d'un spectromètre QCL développé dans le cadre du projet de recherche. En particulier, deux paramètres ont été étudiés : la forme de la fonction d'appareil et le rapport signal sur bruit.

La forme de la fonction d'appareil a été étudiée en la supposant de forme gaussienne, lorentzienne et suivant le profil de Voigt. Initialement, cette fonction d'appareil était supposée de forme gaussienne, comme c'était le cas pour les spectromètres diode-lasers développés au laboratoire. Or, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ne sont pas en faveur de cette hypothèse. En effet, les déviations entre le profil expérimental et les profils théoriques ajustés sont plus élevées pour le modèle de Voigt alors que celles-ci sont similaires si l'on compare le profil gaussien et lorentzien. Cependant, ces déviations sont également systématiquement inférieures si on considère l'ajustement par un profil lorentzien. De ce fait, il semblerait que la forme de la fonction d'appareil soit plutôt lorentzienne. Une étude de la forme de la fonction d'appareil sur davantage de raies et en utilisant différents gaz pourrait être menée afin de vérifier que la forme de la fonction d'appareil tend bien vers un profil lorentzien.

Ensuite, le rapport signal sur bruit a d'abord été étudié pour différentes raies en fonction de l'absorption. La gamme d'absorption couramment utilisée dans les mesures de paramètres spectroscopiques a donc été étudiée (de 20 à 100 % d'absorption). Les résultats ont montré que le SNR moyen du spectromètre pouvait être supérieur à 2500 mais que de nombreux paramètres influençaient largement la qualité de ce SNR. Ainsi, il a été montré que l'utilisation de QCL pouvait améliorer le rapport signal sur bruit en comparaison avec les diode-lasers précédemment utilisées. Par après, le SNR a été étudié en fonction du nombre de balayages. En effet, il avait été montré avec des diode-lasers que le nombre de balayages optimal était de 100. Néanmoins, les résultats obtenus lors de cette étude ont montré qu'il y avait un paramètre essentiel pour déterminer ce nombre optimal de balayages, à savoir la puissance d'émission. Ainsi, pour des QCL ayant une forte puissance d'émission, 50 balayages étaient suffisants pour éliminer le bruit électronique alors que dans le cas de QCL émettant avec une moindre puissance, l'augmentation du nombre de balayages était nécessaire afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit.

Grâce à l'étude de la forme de la fonction d'appareil et une meilleure connaissance du SNR, nous sommes ainsi capables de réaliser des mesures de très haute résolution des paramètres spectroscopiques, tant pour la compréhension des interactions intraet inter-moléculaires en phase gazeuse que pour les applications atmosphériques et planétologiques. De plus, ce spectromètre présente également de nombreuses perspectives de développement comme la mise sous atmosphère contrôlée, ouvrant alors la voie à de nouvelles études et mesures innovantes.

Références

- T. Roland. Développement d'un spectromètre double voie basé sur un laser à cascade quantique pour l'étude de polluants atmosphériques et la compréhension des interactions moléculaires en phase gazeuse. Projet de recherche, juin 2021.
- [2] J. Faist *et al.* Quantum Cascade Lasers: New Resonant Tunnelling Light Sources for the Mid-Infrared. Science 284, 553 (1994).
- [3] S. Kirschke *et al.* Three decades of global methane sources and sinks. Nature geoscience, review article. Published online: 22 september 2013.
- [4] I. Simpson *et al.* Implications of the recent fluctuations in the growth rate of tropospheric methane. Geophysical Research Letters, Vol 29, NO. 10, 1479, 10.1029/2001GL014521, 2002.
- [5] E. Dlugokencky. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide and Methane. https: //gml.noaa.gov/ccgg/trends-ch4/, consulté le 13 avril 2022.
- [6] National Oceanic and Atmosphéric Administration National Climatic Data Center. https://search.usa.gov/search?affiliate=NCDC&query=methane &x=0&y=0, consulté le 01 avril 2022.
- [7] T. Roland. Validation of spectrometers for atmospheric constituents measurements. Rapport de stage (BIRA-IASB), janvier 2022 - avril 2022.
- [8] É. Biémont. Spectroscopie moléculaire : structures moléculaires et analyse spectrale. De Boeck, Bruxelles, 2008.
- [9] G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand Reinhold Company, 1945.
- [10] M. Lepère. Cours SPHYM216 : Physique moléculaire et environnement. Université de Namur, 2021.
- [11] M. Lepère. Cours SPHYM215: Profils spectraux. Université de Namur, 2020.
- [12] B. Vispoel. Étude par spectroscopie diode-laser de paramètres collisionnels de raies d'absorption infrarouge du méthane aux basses et hautes températures. Thèse de doctorat, Université de Namur, 2016.
- [13] S. Léonis. Etude par spectroscopie diodes-laser de l'élargissement collisionnel des raies du chlorométhane: des basses jusqu'aux hautes température. Thèse de doctorat. Université de Namur, 2019.
- [14] W. Voigt. Über das gesetz intensitätsverteilung innerhalb der linien eines gasspektrams. Sitzber. Bayr Akad. München Ber, pages 603–620, 1912.
- [15] A. K. Hui *et al.* Rapid computation of the Voigt and complex error functions. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 19(5):509–516, 1978.
- [16] J.P. Peters. Cours d'acquisition et traitement numérique des données. Université de Namur, 2021-2022.
- [17] M. Lepère. Paramètres d'intensité et coefficients d'élargissement collisionnel de raies d'absorption du fluorure de méthyle par spectroscopie diode-laser. Thèse de doctorat, Université de Namur, 1999.
- [18] Pollard *et al.* Intercomparison of Total Carbon Column Observing Network (TCCON) data from two Fourier transform spectrometers at Lauder, New Zealand. Atmos. Meas. Tech., 14, 1501–1510, 2021.

- [19] A. Subramanian et al. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. DOI:10.1016/B978-0-12-374136-3.00007-9, 2009.
- [20] M. Bentz et al. Signal to Noise Ratio (SNR) Enhancement Comparison of Impulse-, Coding- and Novel Linear-Frequency-Chirp-Based Optical Time Domain Reflectometry (OTDR) for Passive Optical Network (PON) Monitoring Based on Unique Combinations of Wavelength Selective Mirrors. Photonics 2014, 1, 33-46; doi:10.3390/photonics1010033.
- [21] V. Zeninari *et al.* Laboratory spectroscopic calibration of infrared tunable laser spectrometers for the in situ sensing of the Earth and Martian atmospheres. Appl. Phys. B 85, 265–272 (2006).
- [22] E. Es-sebbar *et al.* Quantum Cascade Laser Measurements of Line Intensities, N₂-, O₂- and Ar- Collisional Broadening Coefficients of N₂O in the ν_3 Band Near 4.5 μ m. Applied Spectroscopy. 2016.
- [23] A. Grossel *et al.* Quantum cascade laser spectroscopy of N₂O in the 7.9 μ m region for the in situ monitoring of the atmosphere. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 109 (2008) 1845–1855.
- [24] M. Minissale *et al.* First pressure shift measurement of ozone molecular lines at 9.54 μ m using a tunable quantum cascade laser. Journal of Molecular Spectroscopy 348 (2018) 103–113.
- [25] Hao Deng *et al.* Impact of H_2O broadening effect on atmospheric CO and N_2O detection near 4.57 μ m. Journal of Molecular Spectroscopy 331 (2017) 34–43.
- [26] T. Roland. Travail sur les lasers à cascade quantique. SPHYM106 nanomatériaux et applications de la physique du solide, juin 2021.
- [27] L. Bizet. Spectrométrie laser avec sources moyen infrarouge largement accordables et application à la détection de gaz. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne, 2019.
- [28] S. Houver. Optique non-linéaire résonante dans les lasers à cascade quantique. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [29] D. Chastanet. Nouvelles sources compactes dans le moyen infrarouge : Lasers à cascade quantique au-delà de 16 microns et LED électroluminescentes en régime de couplage fort. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay, 2016.
- [30] V. Moreau. Etude du confinement optique dans les lasers à cascade quantique et leurs applications à la détection. Thèse de doctorat. Université Paris-Sud 11, 2008.
- [31] B. Nassima. Étude des lasers à cascade quantique à base d'antimoniures *III-Sb* et applications. Thèse de doctorat. Université d'Oran, 2010.
- [32] P. Laffaille. Lasers à cascade quantique moyen infrarouge à base d'InAs. Thèse de doctorat. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2013. Français. NNT: 2013MON20109. tel-01021281.