

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université SAAD DAHLEB, Blida
Institut des sciences exactes
Département de physique

Mémoire de Magister en Physique Appliquée

**DETECTION DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES PAR
LASER DANS LE DOMAINE INFRAROUGE. CAS
PARTICULIER DU METHANE.**

Soutenu par : MME NABILA CHERFI-BOURAS

Devant la commission de jury composée de :

Dr. Djelloul LOUHIBI	Maître de recherche au CDTA	Rapporteur
Pr. Abdelouahab TALEB	Maître de conférence à l'USTHB	Président
Dr. Abdelhamid KELLOU	Maître de conférence à l'USTHB	Examineur
Dr. Achour MAHRANE	Maître de recherche à l'UDTS	Examineur

Remerciements

Je tiens par la présente à honorer la mémoire de feu Dr. Ahmed El-amine Mokhtari, chercheur au CDTA (Centre de Développement des Technologies Avancées), à Alger, qui a bien voulu m'encadrer pour ce travail de thèse.

Je garde en mémoire l'image d'un être gentil et compréhensif, ainsi que le grand scientifique qu'il a été. Je le respecte pour ce qu'il a été.

Je suis très reconnaissante à ce chercheur de qui j'ai beaucoup appris, je le regrette fortement.

Très émue par son décès accidentel survenu en août 1999, je qualifie son absence par une perte potentielle d'un point de vue humain aussi bien que du point de vue scientifique.

« Nous sommes à Dieu et à lui nous reviendrons, Que Dieu ait pitié de son âme. »

Je remercie vivement M. Djelloul Louhibi, maître de recherche au CDTA, qui a bien voulu poursuivre le travail déjà entamé. J'ai beaucoup apprécié sa disponibilité à continuer dans le même thème de recherche. Je suis reconnaissante qu'il m'ait permis d'achever la thèse.

Je tiens à remercier MM. Les membres du jury, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury d'examen et leurs appréciation de mon travail.

Sans oublier M. Youcef Belkacem, je le remercie sincèrement. J'ai pu trouvé chez lui un soutien moral qui m'a toujours poussé vers l'avant.

Je remercie M. Mustapha Hamici, technicien supérieur au CDTA, qui m'a apporté une aide substantielle lors du montage du dispositif expérimental.

Je remercie aussi M. Abderezzak Ghariani, Technicien au CDTA. J'apprécie l'aide qu'il m'a apporté et sa collaboration au travail d'équipe.

Aussi, je remercie M. Kamel Bourai, ingénieur au CDTA, ainsi que ceux des collègues MM. Larbi Hioul et Rachid Boushaki. J'apprécie leurs conseils.

Je témoigne une grande reconnaissance pour tous les éléments du labo Laser du CDTA. Merci à vous tous, sans votre aide je n'aurais pas pu achever le travail de recherche.

Je remercie M. Abdelghani Bouras, mon mari, qui a toujours été là pour me soutenir. Son soutien moral me fût d'un grand réconfort. J'apprécie sa patience et sa disponibilité quand j'ai eu besoin de lui. Merci énormément.

Une grande reconnaissance envers mes parents, toujours à mes cotés pour me pousser vers l'avant, ainsi que tous les membres de ma famille. Je leur dédie ce travail, c'est en partie pour eux que j'ai fait cette thèse. Que Dieu me donne la force de leur rendre une partie d'attention.

Egalement, je remercie vivement mes amies, Melles Ourida Azi et Bahia Si-lakhal ainsi que Mme Amina Mebdoua-Lahmar, qui étaient toujours présentes quand j'ai eu besoin d'elles. Le soutien moral qu'elles m'ont apporté me réconfortait toujours.

A M. Merzak Ramda, merci beaucoup pour avoir été à ma disposition dans des moments très utiles. Sa disponibilité et sa gentillesse me laisse sans mot.

J'adresse mes vives remerciements à tout ceux et celles qui m'ont aidé pour l'accomplissement de ce travail.

<i>Introduction</i>	6
<i>Théorie et Spectroscopie.</i>	
II.1 Historique bibliographique	12
II.2 Introduction	13
II.3 Groupe de symétrie	14
II.3.1 Enumération des opérations de symétrie	14
II.3.2 Représentations irréductibles du groupe	15
II.4 Mouvement moléculaire	17
II.4.1 Rotation pure	18
II.4.2 Vibration pure	18
II.4.3 Vibrations normales du méthane	19
II.5 Interaction Coriolis entre vibrations, spectre de vibration-rotation	21
II.5.1 Couplage des moments angulaires	23
II.5.2 Poids statistique nucléaire	23
II.5.3 Règles de sélection	24
II.5.4 Splitting des niveaux rotationnels par effet Coriolis	25
II.6 Spectroscopie du méthane	28
II.6.1 Diagramme d'énergie pour l'isotope principal $^{12}\text{CH}_4$	29
II.6.2 Spectres des différents isotopes	30
II.6.3 Spectres chevauchants des autres espèces chimiques	33

Description du montage expérimental.

III.1 Description de la cellule à gaz et du groupe de pompage	37
III.1.1 Le groupe de pompage	37
III.1.2 La cellule à gaz	38
III.1.2.1 Cellule en verre-métal	38
III.1.2.2 Cellule en inox	39
III.1.3 Connexion du groupe de pompage à la cellule	40
III.1.4 Remplissage de gaz	41
III.2 La diode laser	42
III.2.1 Spectre modal	42
III.2.2 Description de la diode laser	44
III.2.3 L'accordabilité	45
III.2.4 Intensité émise et courant de seuil	47
III.2.5 Distribution radiale de la puissance	49
III.2.6 Refroidissement par l'azote liquide	51

III.3 La détection du rayonnement infrarouge	52
III.3.1 Caractérisation du détecteur	52
III.3.1.1 Présentation du détecteur	52
III.3.1.2 La sensibilité	53
III.3.1.3 La détectivité	54
III.3.2 Estimation de la puissance reçue en cas d'irradiation par le soleil	55
III.3.4 Détection synchrone	56
III.4 Etalon Fabry-Perot	57
III.5 Conditions expérimentales	58

Résultats expérimentaux.

VI.1 Choix de la Fréquence de modulation	64
VI.2 Sauts de modes	66
VI.3 Absorption et résultats	67
VI.4 Température de fonctionnement 91.5 K	68
VI.4.1 Observation	68
VI.4.2 Identification et étalonnage	71
VI.5 Spectre de la bande Q observé	72
VI.5.1 Observation	72
VI.5.2 Comparaison des calculs avec la référence Hirtran	76
VI.6 Les raies P observées	78
VI.7 Raie R(0)	82
VI.8 Les raies observées à la température de fonctionnement $T = 93$ K	85
VI.9 Effet de la pression sur les raies	87
VI.9.1 Raies Q : Première série à $T = 91$ K	88
VI.9.2 Effet de la pression sur les raies P	90
VI.10 Effet de la température sur les raies	92
VI.11 Mesures à l'atmosphère libre	93
VI.11.1 Raie R(0), à $T = 95$ K	94
VI.11.2 Série 4, à $T = 95$ K	95
VI.11.3 Série 3, à $T = 90.3$ K	96
VI.11.4 Série 2, à $T = 90.5$ K	96
VI.11.5 Série 1, à $T = 91.5$ K	96
VI.11.6 Raies P(1), P(2) et P(3)	98

<i>Conclusion</i>	100
--------------------------	-----

Préface

La pollution atmosphérique

La définition du terme pollution atmosphérique, d'après le comité scientifique officiel de la Maison Blanche en 1965, est résumé dans le texte intégral suivant:

« La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités réactives du milieu ou encore en enlaidissant la nature ».

Une définition plus restreinte limite l'usage du terme de pollution au rejet de produits chimiques ou radioactifs dans l'environnement.

Les combustibles fossiles, charbon et pétrole, de plus en plus demandés pour satisfaire les besoins énergétiques pour le développement industriel, devinrent la source d'innombrables pollutions de l'air, de l'eau et des sols depuis le stade de leurs extraction jusqu'à celui de leurs utilisations.

La civilisation industrielle, tout au long de son histoire, s'est caractérisée par une croissance spectaculaire du nombre et de l'intensité des pollutions dont elle est la cause. En sus de leurs conséquences néfastes à la santé humaine, celle-ci perturbent divers processus écologiques fondamentaux propres au fonctionnement de la biosphère.

I. Introduction

Dans le passé, les gaz étaient contrôlés dans les zones industrielles principalement à des fins de sécurité et de contrôle de pollution. Cela nécessitait le prélèvement d'échantillons de gaz et leur traitement (chimiquement) dans des laboratoires. Cette technique est peu pratique pour une mesure en temps réel, d'autant plus que son coût revenait cher.

Au cours des dernières années, l'intérêt de détecter et de doser les polluants dans les différentes zones (urbaines entre autre) fût rendu possible par des analyseurs de gaz. Ces derniers se basent sur l'interaction rayonnement-matière et ne cessent de se développer, permettant ainsi d'atteindre de très hauts niveaux de sensibilité d'analyse en temps réel.

La méthode de détection est basée sur l'absorption résonnante des radiations par les différentes espèces chimiques (atome, ion, molécule).

Les caractéristiques spectrales, position et intensités relatives des raies d'absorption, représentent l'empreinte caractéristique pour chaque molécule, assurant la spécificité de l'analyse et du contrôle atmosphérique. En effet, chaque espèce chimique possède un spectre d'absorption qui lui est propre puisque découlant de la distribution de ses niveaux d'énergie.

L'infrarouge moyen, de 2 μm à 25 μm , est la région du spectre où prennent lieu les transitions vibrationnelles fondamentales de la plupart des molécules gazeuses.

Le méthane est l'hydrocarbure le plus abondant dans le système solaire. Les études des atmosphères planétaires portent sur la recherche et le dosage des espèces chimiques. Beaucoup de travaux ont porté sur le méthane, notamment sur la planète Mars.

Il est mélangé pratiquement uniformément dans l'atmosphère terrestre. Sa durée de vie est d'environ 12 ans.

Il est émis principalement par les champs et les élevages en zone agricole. En zone urbaine, il est émis par les moteurs à explosion. Dans une atmosphère non-polluée, i.e. au niveau de la mer loin de toute perturbation, sa concentration est de l'ordre de 1 ppm. C'est un constituant mineur de l'atmosphère. Sa concentration a augmentée au fil des ans, suite au développement industriel mondial. Il est considéré comme un gaz à effet de serre, qui induit le réchauffement de la planète.

Les laser tendent à devenir de plus en plus sollicités pour le contrôle atmosphérique. Notre travail porte sur la détection du méthane CH_4 par laser. Ce choix est dicté par l'importance des hydrocarbures en tant que polluants dans les milieux urbains aussi bien qu'à proximité des complexes d'industrie pétrolière.

Les laser à IR peuvent être à fréquence fixe ou à fréquence accordable. Les diodes laser présentent l'avantage d'accordabilité continue sur 1 cm^{-1} ou plus sur un intervalle de l'ordre de centaines de cm^{-1} . Ce sont les plus adéquats à utiliser pour une détection différentielle et/ou pour la détection de plusieurs raies.

L'expérience montée consiste en l'utilisation d'une Diode laser dont le faisceau traverse un échantillon de méthane pur, contenu dans une cellule, et est focalisé sur un détecteur de rayonnement infrarouge. Le spectre enregistré révèle des raies d'absorption. Le calcul exact des amplitudes permet d'estimer la concentration de l'absorbant.

Le rayonnement spectral fourni par les diodes laser permet l'utilisation de la détection synchrone sur de larges bandes passantes. Cela permet d'utiliser des techniques de mesure rapides et pratiques, dans lesquelles le mode laser est balayé rapidement et le signal détecté est directement visualisé avec un oscilloscope. Avec les diodes Laser, le balayage est accompli par superposition d'une rampe de courant sur le courant d'injection.

La spectroscopie directe consiste à mesurer des petits changements dans un signal très large (dans le cas des faibles concentration, afin d'évaluer la limite de sensibilité). On applique une rampe de courant suffisamment grande afin d'assurer un balayage de la longueur d'onde émise sur une portion qui contient une (des) raie (s) d'absorption. Le signal détecté reflète l'intensité transmise qui, à part une composante continue de variation avec la longueur d'onde, présente des creux d'absorption spécifiques. C'est la technique adoptée dans nos expériences (à défaut de manque de matériel pour utiliser des techniques plus avancées).

Pour des mesures plus sensibles, la DL est modulée pendant le balayage de la raie d'absorption avec une fréquence f (modulation rapide). On utilise une détection synchrone à la fréquence f (ou $2f$, ou plus), le spectre d'absorption est moyenné sur un intervalle temporel spécifié. Le signal détecté est composé des harmoniques nf (la transmission est exprimée en série de Fourier), où $n > 0$. Si l'amplitude de modulation est faible, les termes harmoniques peuvent être approximés par une série de Taylor, le $n^{\text{ième}}$ terme harmonique est alors

proportionnel à la $n^{\text{ième}}$ dérivée du coefficient d'absorption. Cette technique est appelée spectroscopie dérivative, qui est beaucoup plus avantageuse que la spectroscopie directe.

Le signal de sortie est un signal différentiel directement proportionnel à la concentration (technique de signal de base nulle). Elle permet d'atteindre des limites de l'ordre du PPBV pour les différentes petites molécules dans l'air (1PPBV = 10^{-9} Volume en taux de mélange), avec des temps de moyennement du spectre de l'ordre de quelques minutes.

Un autre type de modulation peut être utilisé, dans la spectroscopie dérivative où on étudie l'absorption différentielle. Il s'agit d'un signal carré tel que le laser est alternativement accordé entre le centre d'une raie d'absorption et une région adjacente d'absence d'absorption. Le faisceau serait mécaniquement choppé, et détecté via un amplificateur à détection synchrone. Le rapport de ces deux signaux donne le taux d'absorption du gaz étudié.

Nous allons voir dans le premier chapitre le traitement théorique de la vibration moléculaire. L'idéal serait de choisir une bande de vibration intense, dont la zone spectrale est exempte de toute autre absorption atmosphérique. Notre choix fut porté sur la bande fondamentale ν_3 , centrée à 3018.92 cm^{-1} qui remplit assez bien les deux conditions énumérées auparavant. En effet, parmi les bandes actives en IR c'est la plus intense, et sa gamme d'étendue voit peu d'absorption atmosphérique. Les constituants majeurs de l'air n'absorbent pas dans cet intervalle spectral, à part quelques raies attribuées à la molécule H_2O alors que le CO_2 ne présente aucune absorption.

On étudie la symétrie de la molécule, en se limitant aux deux isotopes principaux qui appartiennent au groupe toupie sphérique. On passe ensuite à la spectroscopie de la molécule, tout isotope compris, dans un intervalle spectral réduit qui correspond à celui balayé dans nos expériences. On enchaîne avec le traitement théorique des intensités des raies, qui donne par la même occasion les règles de sélection des transitions ro-vibrationnelles. On verra alors les interactions qui permettent la levée partielle de dégénérescence sur les niveaux vibrationnels et les sous-niveaux rotationnels. On termine le chapitre par la loi théorique d'évolution de l'intensité d'une raie avec la pression.

Dans le chapitre 2, on décrit les différentes étapes de montage du dispositif expérimental, qui nous a servi à conduire des manipulations fructueuses. Vu que le fonctionnement de la diode laser n'était pas conforme aux caractéristiques du Data-Sheet, on a procédé à la caractériser à nouveau. Les facteurs les plus intéressants à connaître sont ses taux d'accordabilité en température et en courant, la gamme spectrale d'émission et la

distribution modale du rayonnement émis. Comme on n'a pas les moyens de faire une cartographie modale, on s'est contenté d'observer le spectre d'absorption et de tirer de là les points de fonctionnement (température-courant) où la diode est principalement monomode. Par la suite, on décrit le détecteur à IR et son mode de fonctionnement. On procède à des mesures de caractérisation afin de quantifier sa sensibilité, sa détectivité et sa réponse en cas d'irradiation par le soleil. On termine par une description de la chaîne de mesure utilisée au long de nos expériences.

Dans le chapitre 3, on présente les résultats expérimentaux, on commence en justifiant le choix du mode et la fréquence de modulation utilisé dans toute manipulation. On étudie alors l'étalon Ge dont on dispose, qui représente la pièce maîtresse d'étalonnage du spectre. Les étalons en Ge sont largement utilisés pour des longueurs d'onde typiquement plus petites que $15\mu\text{m}$. On présente par la suite le spectre observé, entre raies des différentes branches P, Q et R du méthane et les raies qui n'appartiennent pas à sa bande étudiée et/ou à l'espèce étudié, soit 39 raies au total. Prenant comme référence de base les données enregistrées dans la base de données Hitran 96, disponible sur CDROM, on a procédé à l'identification des transitions génératrices et l'isotope responsable. Les mesures portent sur un échantillon de méthane en mélange naturel, seuls les deux isotopes $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$ sont détectables par notre dispositif. On verra ensuite l'effet de la pression sur toutes les raies enregistrées, en présentant d'une façon qualitative leur dégradation à hautes pressions. On termine par une importante étape, la détection à l'atmosphère libre, où on cherche à voir quelles raies sont détectables par notre montage expérimental tel qu'il est. De toutes les raies notées, on ne détecte que 11 raies appartenant à l'isotope principal, dont 7 appartiennent à la branche Q de la bande ν_3 .

A la fin, on note toutes les conclusions concernant notre travail, ainsi que les perspectives attendues de ces travaux entre les améliorations possibles et son éventuel port à l'air libre dans le but d'élaborer dans le futur un Lidar.

Première partie :

Théorie et Spectroscopie

- Symétrie
- Le mouvement de vibration-rotation
- Les niveaux énergétiques
- La spectroscopie du méthane

Cette thèse a été conduite à l'université de Blida. Le travail expérimental a été réalisé au sein du laboratoire des lasers et applications du Centre de Développement des Technologies Avancées, à Alger. Le projet mère intitulé « PNR » se fait entre 5 états et est financé par l'UE.

La problématique que nous allons traiter concerne la mise en œuvre d'une expérience de détection de gaz. Le procédé pourra alors être extrapolé vers des dosages de polluants atmosphérique et leur distribution spatiale. L'intérêt principal d'une telle détection est sûrement la surveillance de l'environnement et la qualité de l'air. C'est de cette façon qu'on pourra tirer la sonnette d'alarme en cas de forts taux de pollution.

Nos expériences portent sur le méthane (molécule : CH_4), ce choix est dicté par l'importance de l'industrie d'hydrocarbures dans notre pays, aussi envisageons-nous en perspective de modéliser un télédécteur de fuite utilisable dans les milieux urbains et/ou industriel.

A l'échelle du laboratoire, l'expérience se fait sur le méthane pur contenu dans une cellule à gaz. Les spectres moléculaires, qui invoquent essentiellement des transitions vibro-rotationnelles, se situent globalement dans le domaine du proche et moyen infrarouge. L'excitation optique se fait à l'aide d'une diode laser à infrarouge, le faisceau traverse l'échantillon sur une longueur donnée et est absorbé par résonance, donc il se trouve partiellement atténué en sortie. La détection se fait au moyen d'un détecteur infrarouge et une détection synchrone. La variation du courant d'injection et la température de fonctionnement de la diode implique une variation de la longueur d'onde d'émission nous permettant ainsi d'avoir un spectre constitué de plusieurs raies. La variation de la pression du gaz dans la cellule nous permettra d'apprécier la sensibilité du montage et les raies détectables à l'atmosphère libre.

Dans la gamme spectrale d'étude, les raies du méthane doivent être isolées (pas de recouvrement), distinctes (pas de similitude d'intensité et/ou de largeur spectrale), dominantes (pour une meilleure identification, surtout à faible pression).

L'étude de la bande ν_3 montre que celle-ci est de loin la plus intéressante car elle est la plus intense parmi les autres bandes actives en IR, et est très bien transmise par l'atmosphère avec un coefficient de transmission d'environ 80% sur un trajet de 1 Km, en plus, seulement quelques spécimens chimiques (en particulier l'acétylène) dont l'abondance est plus faible que celle du méthane absorbent autour de cette longueur d'onde. Notre choix s'est enfin fixé sur la bande ν_3 après avoir trouvé sur le marché une diode laser dont l'émission est accordable autour de 3.3μ avec de grandes qualités spectroscopiques.

II.1 Historique bibliographique

Dans toute étude de spectre moléculaire, la référence la plus souvent utilisée est certainement le « Herzberg » [1]. On y trouve un traitement des groupes de symétrie possibles, la théorie de rotation, vibration et leur interaction. Les constantes rotationnelles, les vibrations fondamentales, les tables de caractère ainsi que les spectres recordés à l'époque. Les études sur le méthane sont nombreuses et diversifiées. Les bandes fortement étudiées sont celles qui se situent dans le proche infrarouge. Au moyen IR, maintes études sur l'absorption infrarouge ou l'absorption Raman ont été menées notamment depuis les années 40.

Le traitement théorique des états énergétiques de vibration-rotation a été mené par Hetch [2], le calcul des intensités des raies a été étudié par Pascaud [3].

En absorption infrarouge, plusieurs travaux ont porté sur les bandes de combinaison et/ou harmonique au proche IR. Pour une première, Weldon & al. [4] ont établi une détection simultanée du CH_4 et de CO_2 autour de 1.64μ , avec une très bonne sensibilité.

A. Nielsen & H. Nielsen [5], en 1935, ont étudié la bande ν_3 qui a été enregistré avec une grossière résolution, où la branche Q n'est qu'une raie large et nul splitting n'a été recordé sur les raies R et P. Par la suite, plusieurs auteurs ont tenté d'améliorer l'étude tel Plyler & al. [6] Herranz & Stoïcheff [7], Gray & Robiette [8], Pierre & al. [9], Toth & Brown [10]. On y trouve des spectres recordés avec une résolution typique de 0.5 cm^{-1} . Les raies ne sont pas individuelles, Les spectres enregistrés présentent typiquement des amas de raies au lieu de raies distinctes. Quelques travaux ont porté sur une des composantes de la raie P7 de ν_3 qui correspond à la raie laser 3.39μ de l'He-Ne, tel Byron & al. [11].

L'apparition des lasers spectroscopiques autour de 3.3μ a déclenché une ruée d'études à hautes résolutions de la bande ν_3 . Baxter & al. [12] ont montré un très bon travail avec un appareillage d'absorption photoacoustique. Les raies de la branche Q ont été enregistrées avec une résolution de l'ordre de 0.01 cm^{-1} .

Les travaux les plus récents, notamment conduit par Werle [13, 14], tentent d'améliorer la détectivité en réduisant le bruit en $1/f$, et ce en modulant à haute fréquence. La méthode est notée FM-spectroscopy (High Frequency Modulation).

La version la plus récente de la base de donnée Hitran 1996 est disponible sur CDROM et qui reste de loin la plus simple à utiliser. L'auteur principal L.S. Rothman a depuis toujours tenté de créer des bases de données ; il a commencé par la compilation AFGL dans les années 78 et 80, puis ce fût HITRAN en 86 et 96.

II.2 Introduction

Le spectre moléculaire est déterminé par les masses nucléaires et les forces internucléaires entre ses constituants.

Le traitement du mouvement d'une molécule à N atomes suppose au préalable la définition d'un système d'axes XYZ par rapport et auxquels tout les mouvements de la molécule peuvent être rapportés. En général, ce système d'axes correspond aux axes principaux d'inertie et son origine est définie au centre de masse de la molécule. Ce choix particulier d'axes a pour effet d'annuler les produits d'inertie dans la matrice du tenseur d'inertie.

Le nombre de coordonnées nécessaires pour décrire le mouvement global de la molécule s'élève à $3N$ degrés de liberté. Dans le cas de molécules non linéaires, trois de ces coordonnées décrivent sa translation, et trois autres définissent sa rotation autour. Le reste des coordonnées, soit $3N-6$, sont les degrés de liberté de vibration.

Dans le cas de la molécule de méthane CH_4 constituée de cinq atomes, on compte 9 degrés de liberté de vibration, donc neuf vibrations fondamentales, les vibrations k fois dégénérées étant comptées k fois.

Comme cela a été démontré dans la littérature, cette molécule possède quatre modes fondamentaux dont seulement un est singulier, le deuxième étant deux fois dégénéré alors que les deux restants sont trois fois dégénérés.

La vibration de la molécule ne se restreint pas seulement aux bandes fondamentales. Elle engendre également d'autres bandes : harmoniques, de combinaisons : faisant intervenir les fondamentales et/ou leurs harmoniques, chaudes : le niveau inférieur n'est pas le fondamental.

Les niveaux énergétiques moléculaires peuvent être étudiés en spectroscopie. Le spectre d'absorption moléculaire est le résultat de transitions d'un état énergétique à un autre. Ces transitions sont provoquées par les combinaisons vibrations-rotations.

Les transitions de rotation pure, dans une configuration électronique et vibrationnelle constante, se situent dans le domaine du micro-onde.

Les transitions vibro-rotationnelles, dans une configuration électronique constante, se situent dans le domaine de l'infrarouge.

Les transitions Raman et électroniques se situent dans le domaine du visible et de l'UV.

L'émission spontanée est négligeable dans le bilan transmission – absorption. La probabilité que le photon soit dans l'axe avec la phase adéquate est infiniment faible, il est donc perdu.

Nous allons voir dans ce qui suit la symétrie de la molécule, la rotation, la vibration et leur interaction, en donnant les expressions théoriques des niveaux énergétiques moléculaires afin de schématiser leur distribution. Les règles de sélection des transitions radiatives entre les différents niveaux seront également représentées.

II.3 Groupe de symétrie

Certaines caractéristiques des molécules telle que la symétrie conditionnent ces transitions. Ainsi une configuration symétrique donnée pour une molécule élimine de facto certaines transitions et par là-même ne provoque pas d'absorption dans l'infrarouge.

II.3.1 Enumération des opérations de symétrie

Pour décrire la symétrie d'une molécule, les différents types d'opérations de symétrie utilisées se regroupent selon quatre catégories : symétries par rapport à un plan, inversions par rapport à un centre, une ou plusieurs rotations propres autour d'un axe dit propre, une ou plusieurs rotations impropres autour d'un axe dit impropre.

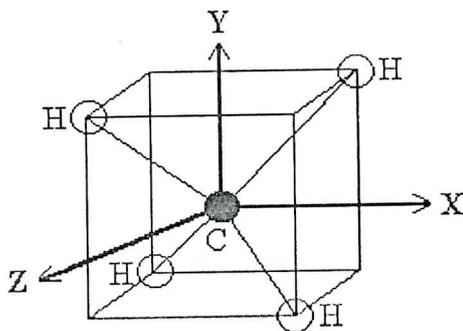


Fig. II.1 : Géométrie de la molécule CH₄

La molécule de Méthane CH_4 est tétraédrique. Pour simplifier sa géométrie, on la présente dans une forme cubique où l'atome de Carbone C se place au centre du cube et les quatre atomes d'Hydrogène H se mettent sur quatre sommets de façon à s'opposer un à un sur une même face. Elle est caractérisée par les éléments de symétrie dénombrés ci-dessous:

1. Trois axes propres de rotation d'ordre 2, notés C_2 . Chacun engendre une opération de rotation C_2 d'angle π . Ce sont les axes principaux X, Y et Z de la molécule.
2. Quatre axes propres de rotation d'ordre 3, notés C_3 . Chacun de ces axes passe par un sommet H et l'atome C coupant la base constituée par les autres atomes H en son centre. C'est l'ordre de rotation le plus élevé de cette molécule, chaque axe engendrant deux opérations: C_3 et C_3^2 .
3. Les axes X, Y et Z constituent également trois axes impropres de rotation d'ordre 4, notés S_4 . Chacun passe par les milieux de deux arêtes opposées liant les atomes H, correspondant aux axes définis XYZ (voir figure). Chacun engendre les opérations de rotation-inversion S_4 d'angle $\pi/2$, S_4^2 (qui n'est autre qu'une rotation propre C_2) et S_4^3 .
4. Six plans de symétrie correspondant aux plans diagonaux du cube, notés σ . Chacun passe par deux atomes H et l'atome C. Chaque couple de plans mutuellement perpendiculaires donne lieu par intersection à un axe C_2 . On associe une opération de symétrie σ_d à chacun des six plans.
5. L'opération identité notée E.

Cet ensemble complet d'opérations forme un groupe de symétrie. Il comprend 6 rotations impropres d'ordre 4, 3 rotations propres d'ordre 2, 8 rotations propres d'ordre 3, 6 symétries planes et l'opération identité, soit un total de 24 opérations. Ce groupe ponctuel est désigné par T_d en notation de Schönflies.

II.3.2 Représentations irréductibles du groupe

On associe à un groupe de symétrie donné un certain nombre de représentations. On entend par représentation du groupe l'ensemble des matrices des opérations du groupe dans une base vectorielle ou fonctionnelle de l'espace, choisie sans condition sur le nombre de ses éléments, ni sur leur indépendance linéaire. Il est clair avec cette définition que les représentations d'un groupe donné sont en nombre illimité.

Le choix de la base qui sert à définir une représentation peut être tel que les matrices associées aux différentes opérations du groupe soient diagonales par blocs. Dans ce cas, les éléments appartenant à une même classe du groupe n'agissent que sur un sous-ensemble de la base, les sous-ensembles ainsi formés étant disjoints. Lorsque la dimension des blocs matriciels diagonaux ne peut plus être réduite par un choix judicieux des vecteurs de la base, la représentation est dite irréductible.

Ces représentations, longuement traitées en théorie des groupes, reflètent en réalité les états vibrationnels possibles de la molécule. Les plus simples sont obtenues en attribuant la valeur 1 ou -1 à chaque opération. Toutes les propriétés de ces représentations reposent sur un théorème fondamental sur les éléments des matrices qui les constituent [15].

Les molécules entrant dans la catégorie des toupies sphériques, comme CH_4 , possèdent cinq classes de symétrie donc cinq états différents. Nous les présenterons sous forme de table de caractères, souvent rencontrée quand il s'agit d'appliquer la théorie de la symétrie moléculaire.

T_d : état \ classe	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	ν_1
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	ν_2
F_1	3	0	-1	1	-1	$(J_x, J_y, J_z), R_x, R_y, R_z$
F_2	3	0	-1	-1	1	$\nu_3, \nu_4, (\mu_x, \mu_y, \mu_z), T.$

Tableau II.1 : Table des caractères du groupe T_d .

Les significations des différentes parties de la table peuvent être résumées ci-après de la manière suivante ([1], p. 121):

Dans la 1ère colonne, on trouve les différentes représentations notées par les symboles proposés par R.S. Mulliken dont on récapitule la signification ci-après:

- A: représentation unidimensionnelle. Elle correspond à un état non dégénéré. Pour des représentations unidimensionnelles, les caractères +1 et -1 correspondent respectivement à des opérations symétriques et antisymétriques.

- E: représentation à 2 dimensions. Elle correspond à un état deux fois dégénéré. Les caractères peuvent prendre des valeurs autres que ± 1 , en occurrence 0 ou 2. Ce sont des résultats de combinaison des caractères des deux états possibles.
- F: représentation à 3 dimensions. Idem trois fois dégénéré. Les indices 1 et 2 désignent respectivement une symétrie et une antisymétrie par rapport à un plan. Les caractères se combinent d'une façon plus complexe. La valeur maximale d'un caractère dans ce type de classe est 3.

L'existence des états triplement dégénérés est une conséquence directe de la présence de plus d'un axe de symétrie d'ordre 3 ([1], p. 101).

On peut déduire à partir de la 3ème colonne la symétrie des mouvements de la molécule : la vibration, la rotation, le nombre quantique J, la translation T et le moment dipolaire μ .

Enfin, la symétrie d'une transition sera, par définition, celle du niveau inférieur.

II.4 Mouvement moléculaire

Le spectre moléculaire infrarouge est principalement un spectre vibro-rotationnel. Les niveaux d'énergie de vibration-rotation se calculent en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$(H-E)\psi = 0, \quad (I.1)$$

où H représente le Hamiltonien de vibration-rotation de la molécule, E et ψ étant respectivement son énergie et sa fonction d'onde.

L'Hamiltonien définissant la vibration et la rotation ainsi que leurs interactions comporte un grand nombre d'éléments. La méthode générale pour résoudre l'équation consiste à scinder l'expression du Hamiltonien en somme de termes distincts. Ce partage permet de définir les mouvements séparément et traitent leurs interactions comme termes perturbateurs. On exprime H sous la forme générale suivante :

$$H = H_R^0 + H_V^0 + H_R^1 + H_V^1 + H_{VR}^1 + \dots \quad (I.2)$$

H^0 représente le hamiltonien à l'ordre zéro. Il correspond à la somme entre l'énergie d'un corps rigide en rotation (H_R^0) et l'énergie de vibration d'une molécule sans rotation (H_V^0). A l'ordre zéro, la rotation et la vibration sont indépendants et peuvent être traités séparément.

H^1 regroupe les termes de vibration et de rotation au premier ordre, d'une part, et les termes d'interaction entre les deux mouvements d'autre part.

II.4.1 Rotation pure

On définit la constante rotationnelle B , dans le cas où le moment d'inertie I est scalaire, par :

$$B = h/8\pi^2 cI \quad (\text{exprimée en cm}^{-1}) \quad (I.3)$$

où h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière.

Cette valeur est aussi notée B_e , constante à l'équilibre pour la distinguer de la constante de rotation B_v , quand la molécule est dans l'état vibrationnel $|v\rangle$.

Dans le cas de la molécule CH_4 qui nous intéresse, et en absence de toute vibration, on a, d'après Herzberg ([1], p.40) : $B = B_e = 5.25\text{cm}^{-1}$.

L'énergie d'un niveau rotationnel est donnée par l'équation:

$$E = BJ(J+1) \quad \text{où } J \text{ est le nombre quantique rotationnel, qui est entier } \geq 0 \quad (I.4)$$

Si une molécule possède un axe de symétrie, son moment dipolaire électrique permanent doit nécessairement avoir sa direction. Par conséquent, si elle possède deux ou plusieurs axes de symétrie disjoints, son moment permanent est forcément nul.

Un spectre de rotation pure ne peut exister que si la molécule possède un large moment dipolaire permanent (supérieur ou égal à 0.01 D). La symétrie de la molécule CH_4 impose un moment dipolaire permanent nul. Elle ne possède donc pas de spectre rotationnel pur.

II.4.2 Vibration pure

Si, dans une molécule donnée, tous les atomes sont déplacés simultanément suivant une certaine configuration puis relâchés, leurs mouvements traduisent des vibrations à la même fréquence, généralement en phase, où chaque particule décrit un mouvement harmonique simple. Cette vibration est dite normale. Ce sont les déplacements initiaux et leurs amplitudes relatives qui déterminent le mode vibrationnel.

Le traitement théorique classique des vibrations normales, en appliquant la relation fondamentale de la dynamique a été explicité dans [1, Herzberg].

Dans l'approximation où le mouvement d'une molécule est la superposition de $3N$ mouvements harmoniques simples dans un repère de $3N$ coordonnées normales, l'énergie vibrationnelle totale E est la somme des énergies des oscillateurs harmoniques aux fréquences propres moléculaires, on écrit:

$$E = \sum_i E_i = \omega_1 (v_1 + 1/2) + \omega_2 (v_2 + 1/2) + \omega_3 (v_3 + 1/2) + \dots \quad (I.5)$$

où ω_i représente la i ème fréquence non dégénérée exprimée en cm^{-1} , et v_i le nombre quantique vibrationnel qui lui est associé.

II.4.3 Vibrations normales du méthane

L'étude du mouvement vibrationnel pur permet de dénombrer quatre modes normaux de vibration avec les fréquences respectives $\nu_1 = 2914\text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1533\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3019\text{cm}^{-1}$, $\nu_4 = 1306\text{cm}^{-1}$.

On voit, d'après le tableau II.1, que la vibration fondamentale ν_1 est de symétrie A_1 . La vibration deux fois dégénérée ν_2 correspond à l'état E. Les composantes du nombre quantique J suivant les axes X, Y et Z sont de symétrie F_1 . Il en est de même pour les rotations autour de ces axes notées R_x , R_y et R_z , et donc également pour toute rotation R. Les deux vibrations triplement dégénérées ν_3 et ν_4 sont de symétrie F_2 .

Aussi, les composantes du moment dipolaire μ , et par réciprocité la translation le long de ces axes, sont de symétrie F_2 . On déduit que seules les vibrations ayant cette symétrie sont actives en absorption infrarouge.

Le traitement théorique du mouvement vibrationnel pur, où la résultante des déplacements des atomes ne doit comporter ni rotation ni translation, a permis de configurer les différentes vibrations normales. Elles sont schématisées sur la figure II.2.

Le but de l'expérience est de travailler à basse pression, dans la perspective de détecter dans l'atmosphère libre. Le choix de la bande à étudier fut conduit par la recherche de l'absorption la plus importante.

Dans le proche infrarouge, les absorptions qui y prennent lieu sont généralement issues de bandes de combinaisons ou des harmoniques. Ces bandes ont des amplitudes typiques de un à plusieurs ordre de grandeur plus faibles que les bandes fondamentales.

Le plus intéressant est donc de travailler sur des fondamentales. Entre les bandes ν_3 et ν_4 , on a opté pour la bande ν_3 vu que sa zone spectrale est plus ou moins affranchie d'absorptions atmosphériques.

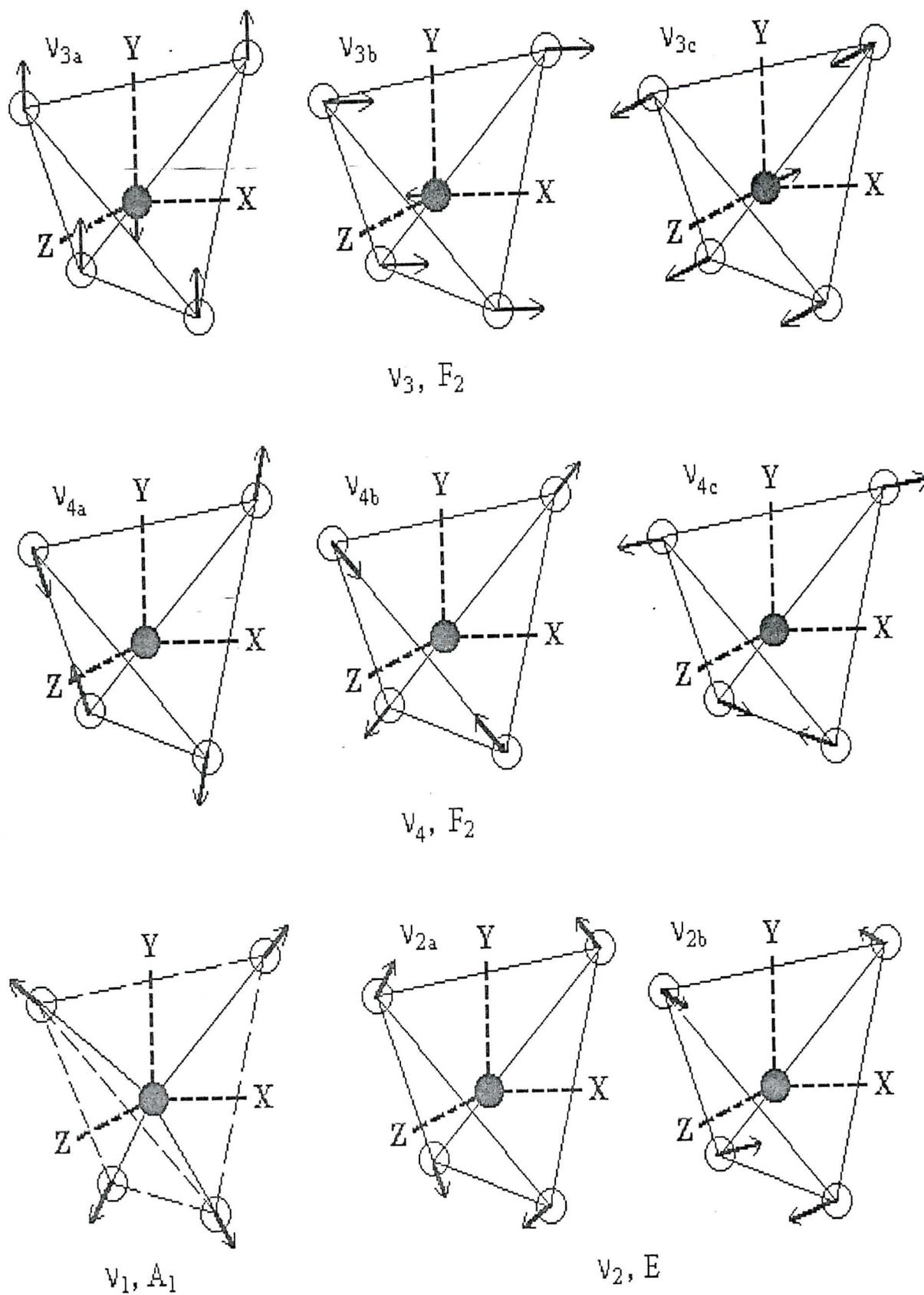


Fig. II.2 : Schéma des déplacements atomiques dans chacun des quatre modes vibrationnels normaux de la molécule CH₄

11.5 Interaction Coriolis entre vibrations, spectre de vibration-rotation

La variation de la constante rotationnelle B avec le nombre quantique vibrationnel est dû à :

- Oscillations harmoniques suite aux variations du moment d'inertie I durant une vibration. La valeur moyenne de $1/I$ (I : moment d'inertie) n'est pas égale à $1/I_e$.
- L'anharmonicité des vibrations : la valeur moyenne de r (r : distance internucléaire) durant une vibration est plus large que r_e (valeur à l'équilibre).
- Présence de l'interaction Coriolis.

La force Coriolis produit une interaction entre les vibrations, même si de symétries différentes. Elle est plus importante pour les niveaux rotationnels de grand J et son effet est perceptible à travers une contribution dans la constante rotationnelle, soit α_{Cor} . Cette contribution est d'autant faible que les vibrations en interaction sont espacées.

Cette même interaction prend lieu entre les vibrations mutuellement dégénérées et est d'une grande importance. En effet, si une des composantes d'une vibration dégénérée est excitée, par une des opérations de symétrie la force de Coriolis tend à exciter l'autre composante. Du moment que les deux composantes ont la même fréquence, la transition de l'une à l'autre se fait rapidement. Il en résulte une importante influence sur les niveaux d'énergie.

L'interaction de Coriolis dans ce cas est forte, elle est du premier ordre. Elle cause la levée de dégénérescence sur les états vibrationnels en question.

Les atomes ne se meuvent plus en lignes droites mais en ellipses. Ces ellipses sont parallèles les unes aux autres, cela donne naissance à un moment angulaire vibrationnel l . Ce moment, d'amplitude η exprimé en unité $h/2\pi$, induit un changement dans l'énergie moléculaire.

Dans la vibration ν_3 , considérons par exemple la rotation autour de l'axe Z . Si la composante ν_{3c} est excitée, alors les forces de Coriolis naissantes tendent à exciter la composante ν_{3a} alors que ν_{3b} reste non-influencable (voir fig. II. 2).

Dans ce cas, il y a levée de dégénérescence et le niveau vibrationnel éclate en trois composantes dont l'une garde la fréquence originale, soit ν_{3b} . Les deux autres correspondent à une combinaison linéaire de ces deux vibrations de part et d'autre de la fréquence originale. Ces combinaisons ne sont autres que les oscillations elliptiques. Le mouvement de l'une se fait dans le sens des aiguilles d'une montre alors que l'autre c'est le sens opposé.

On représente ci-après un schéma donnant les niveaux vibrationnels ainsi dissociés pour la vibration ν_3 .

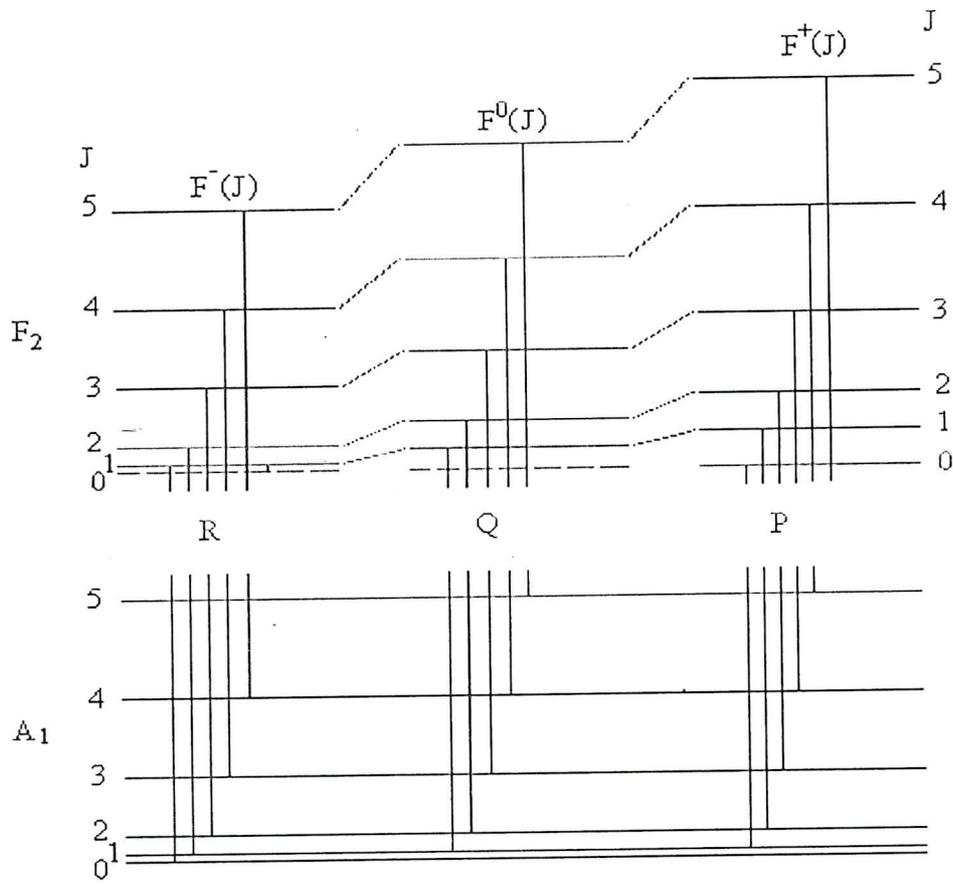


Fig.II.3 : Eclatement du niveau vibrationnel F_2 . Représentation du niveau fondamental et les transitions permises pour la vibration ν_3 .

La bande vibrationnelle est constituée des branches P, Q et R. Les raies de type P sont issues de transitions entre l'état $|F^+\rangle$ de $V_3 = 1$ vers le niveau fondamental, elles obéissent à la règle $\Delta J = -1$. La branche Q prend lieu entre l'état $|F^0\rangle$ et le niveau fondamental, avec $\Delta J = 0$. La branche R prend lieu entre $|F^-\rangle$ et le niveau fondamental, avec $\Delta J = +1$.

L'énergie rotationnelle pour les trois sub-bandes sont données par les formules suivantes, (d'après W.H. Shaffer et al. [21]) :

$$F^{(+)} = B_{|\nu|} J(J + 1) + 2 B_{|\nu|} \eta(J + 1). \tag{II.6}$$

$$F^{(0)} = B_{|\nu|} J(J + 1). \tag{II.7}$$

$$F^{(-)} = B_{|\nu|} J(J + 1) - 2 B_{|\nu|} \eta J. \tag{II.8}$$

Pour calculer d'une façon générale les énergies des raies P, Q et R, notons la constante rotationnelle du niveau supérieur ($V_3 = 1$) par B' , et celle du niveau fondamental par B'' . Soit E'' l'énergie du niveau fondamental, et soit E' celle du niveau supérieur. Notons d'abord les formules énergétiques des niveaux :

$$E''(J) = B'' J(J+1) \text{ et } E'(J) = \nu_0 + F^i(J) \quad (\text{II.9})$$

On trouve pour les raies :

$$P(J) = E'(J-1) - E''(J) = \nu_0 + (B' + B'' - 2 B' \eta)J + (B' - B'')J^2 \quad (\text{II.10})$$

$$Q(J) = E'(J) - E''(J) = \nu_0 + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (\text{II.11})$$

$$R(J) = E'(J+1) - E''(J) = \nu_0 + 2 B' - 2 B' \eta + (3B' - B'' - 2 B' \eta)J + (B' - B'')J^2 \quad (\text{II.12})$$

II.5.1 Couplage des moments angulaires

Le formalisme tensoriel développé par J. Moret-Bailly [19] est généralement utilisé pour l'étude des états triplement dégénérés d'une molécule toupie sphérique.

Dans l'étude de l'intensité des raies d'absorption, le moment angulaire total J est couplé avec le moment angulaire vibrationnel $l=1$. Le moment résultant de rotation pure R prend les valeurs $J-1, J, J+1$. Les états excités se scindent alors en 3 sous-niveaux J_{J+1}, J_J, J_{J-1} , qu'on note pour abrégé +, 0, -, respectivement. Cette levée de dégénérescence est due à l'interaction Coriolis entre les états mutuellement dégénérés.

Le couplage le plus approprié du moment angulaire J avec le moment vibrationnel l se fait suivant le schéma ci-bas, donnant le moment angulaire de rotation pure $R = J-l$. [3]

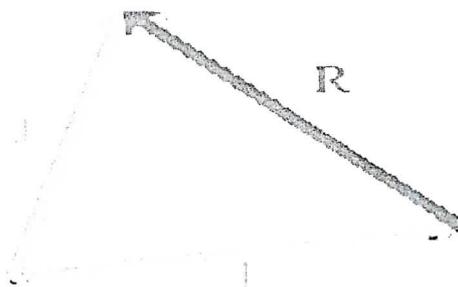


Fig.II.4 : Couplage des moments angulaires J et l .

II.5.2 Poids statistique nucléaire

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, toute fonction propre de l'hamiltonéen H_{total} s'écrit comme le produit d'une fonction électronique par une fonction nucléaire. La fonction

nucléaire est à son tour le produit d'une fonction de vibration-rotation par une fonction de spin nucléaire.

Chaque opération de symétrie du groupe T_d consiste en une permutation des quatre indices attribués aux noyaux Y de la molécule XY_4 . Dans le cas du méthane, les atomes H sont des fermions. Ils possèdent un spin de $\frac{1}{2}$.

La représentation de T_d construite sur la base des $2^4 = 16$ fonctions de spins élémentaires est donnée d'après H. Berger [20] par :

$$\Gamma_s = 5A + E + 3F = \sum_c n_c \Gamma_c \quad (\text{II.13})$$

On déduit alors les valeurs n_c : $n_A = 5, n_E = 1, n_F = 3$.

Càd. qu'il existe 5 fonctions nucléaires de type A, 1 de type E et 3 de type F. Or, on sait que chaque sous-état rotationnel est double, soit A qui se scinde en A_1 et A_2 , F qui se scinde en F_1 et F_2 , et E qui scinde en deux niveaux E.

Le poids statistique nucléaire des niveaux A, E et F vaut alors 5, 2 et 3, respectivement.

On écrit les poids statistiques nucléaires, g_c , pour les différentes symétries :

$$g_{A_1} = g_{A_2} = 5, g_E = 2, g_{F_1} = g_{F_2} = 3. \quad (\text{II.14})$$

II.5.3 Règles de sélection

Le traitement quantique de l'amplitude de transition $A_{m \rightarrow n}$, entre choix des fonctions de base et calcul des divers éléments matriciels requis dans la formule générale de l'amplitude, détermine les règles de sélection pour les bandes vibrationnelles en étude.

Les nombres quantiques principaux utilisés pour le calcul de l'intensité sont : J, R, C et n. Le label n est attribué aux états de même symétrie conventionnelle. Il différencie entre deux états ayant les mêmes nombres J, R, C et prend les valeurs 1, 2, 3 ...etc. suivant l'ordre croissant de l'énergie.

Dans le cas de la bande vibro-rotationnelle ν_3 , les raies permises obéissent aux cinq règles de sélection suivantes :

- La règle de sélection vibrationnelle qui réapparaît : seules les transitions F_2 sont permise en infrarouge.
- La règle de sélection rotationnelle : $\Delta J = 0, \pm 1$.

- La règle de sélection sur la symétrie des niveaux rotationnels : $\Delta C = 0$ ou plus explicitement : $A_1 \leftrightarrow A_2$; $E \leftrightarrow E$; $F_1 \leftrightarrow F_2$.
- La règle de sélection sur R : $\Delta R = 0$
- Règle sur le label n, qui est une conséquence de la règle précédente $\Delta R = 0$, s'exprime par : $\Delta n = 0$.

Les trois premières règles sont rigoureuses. Les raies dites interdites n'obéissent pas aux 4^{ème} et 5^{ème} règles. Leurs intensités est très faibles comparées à celles des raies permises.

II.5.4 Splitting des niveaux rotationnels par effet Coriolis

Les fonctions rotationnelles possèdent la symétrie dont les propriétés sont celles des types du sous-groupe rotationnel auquel appartient la molécule CH_4 [1].

Le sous-groupe rotationnel du groupe ponctuel T_d est le groupe ponctuel qui a comme éléments de symétrie rien que les axes de symétrie de T_d : c'est le groupe T. Les symétries possibles de ce groupe sont : A, E et F, voire A_1 et A_2 , E, F_1 et F_2 .

Les niveaux rotationnels de la molécule CH_4 sont de types A, E et F, et implicitement de type A_1 , A_2 , E, F_1 et F_2 . Par conséquent, pour chaque niveau vibrationnel, les sous-niveaux rotationnels coexistent suivant les 5 types de symétrie notés plus haut. Exception faite pour les premières valeurs de J, où l'on remarque que quelque types n'ont pas lieu d'exister.

Chaque niveau rotationnel J consiste en $(2J+1)$ sous-niveaux. Si on considère les termes du deuxième ordre de l'interaction vibration-rotation, il y a alors une levée de dégénérescence partielle des niveaux rotationnels. Cette levée de dégénérescence sur le niveau J est due largement à l'interaction Coriolis entre différentes vibrations. Le splitting est d'autant large que les vibrations sont voisines

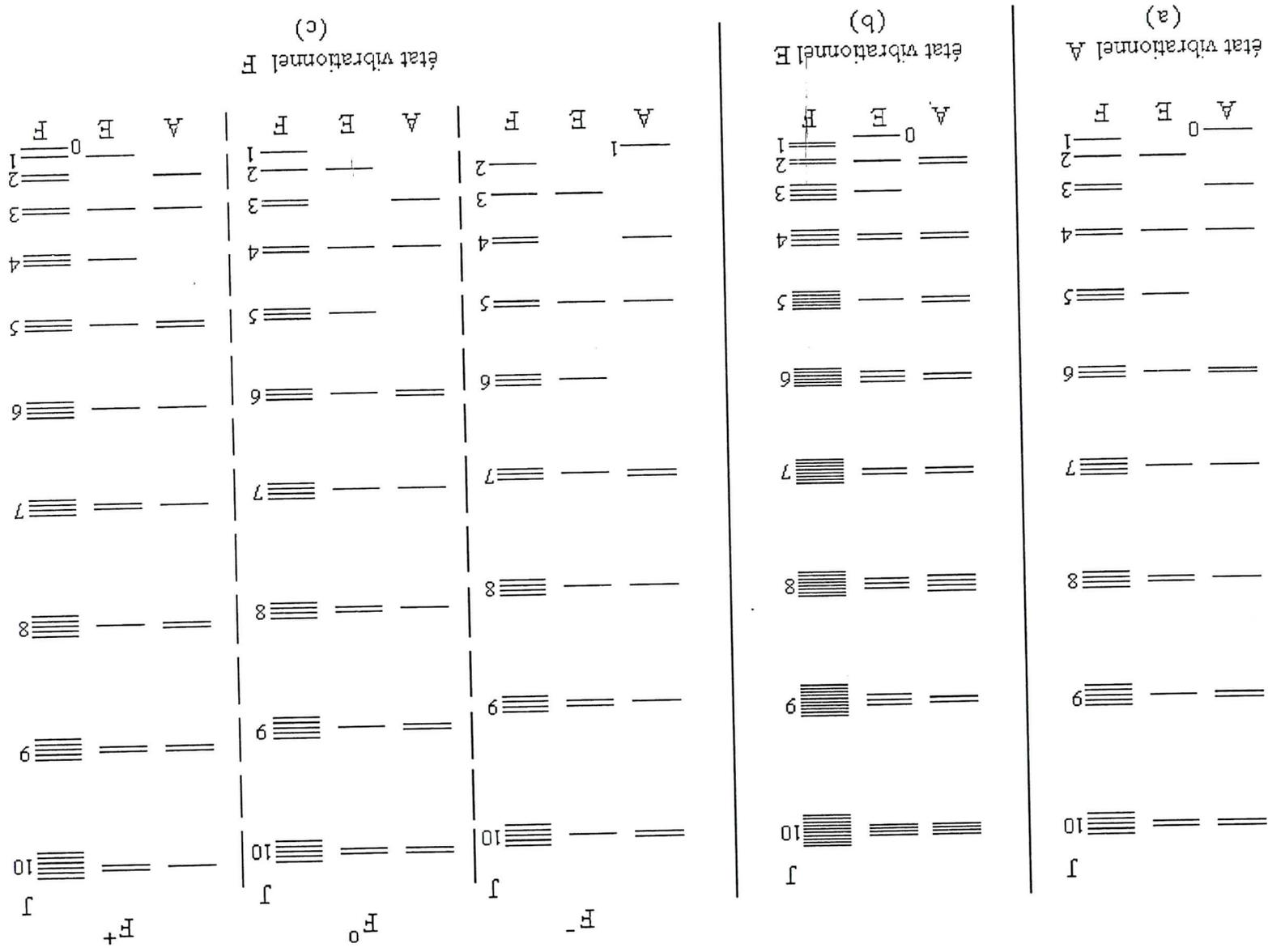
Les niveaux rotationnels éclatent dans une structure fine qui dépend de l'état vibrationnel dans lequel la molécule se trouve. Les interactions entre sous-niveaux rotationnels diffèrent d'un état vibrationnel à un autre.

D'après la figure II.2, on représente l'éclatement des sous-niveaux rotationnels dans les différentes vibrations possibles [1]. On récapitule ensuite dans, le tableau II.4, la structure fine en dénombrant les sous-niveaux, tout en notant le poids statistique total, jusqu'à $J = 10$.

Tableau II.2 : Symétrie et nombre de sous-niveaux rotationnels dans les différents états vibrationnels possibles de la molécule CH₄

Etat Vibrat- ionnel	Nombre de sous-niveaux et poids statistique			Nombre de sous-niveaux et poids statistique			Nombre de sous-niveaux et poids statistique			Nombre de sous-niveaux et poids statistique			Etat vibrat- ionnel		
	A	E	F	A	E	F	A	E	F	A	E	F			
0	(1×5)×1	(0×2)×1	(0×3)×1	5×1	0×1	2×1	0×1	2×1	0×1	0	0	0	3		
1	(0×5)×3	(0×2)×3	(1×3)×3	3×3	0×3	6×3	1	6×3	0	0	0	0	13		
2	(0×5)×5	(1×2)×5	(1×3)×5	5×5	10×5	2×5	0	6×5	0	0	0	0	19		
3	(1×5)×7	(0×2)×7	(2×3)×7	11×7	0×7	2×7	0	12×7	1	1	1	1	29		
4	(1×5)×9	(1×2)×9	(2×3)×9	13×9	10×9	4×9	1	12×9	0	2	1	1	35		
5	(0×5)×11	(1×2)×11	(3×3)×11	11×11	10×11	2×11	1	18×11	1	2	0	2	45		
6	(2×5)×13	(1×2)×13	(3×3)×13	21×13	10×13	6×13	0	18×13	1	3	2	1	51		
7	(1×5)×15	(1×2)×15	(4×3)×15	19×15	10×15	4×15	2	24×15	1	3	1	4	61		
8	(1×5)×17	(2×2)×17	(4×3)×17	21×17	20×17	6×17	1	24×17	1	4	1	4	67		
9	(2×5)×19	(1×2)×19	(5×3)×19	27×19	10×19	6×19	1	30×19	1	4	2	5	77		
10	(2×5)×21	(2×2)×21	(5×3)×21	29×21	20×21	8×21	2	30×21	2	5	2	5	83		
Total	F	F⁰	F⁺	F	E	A	Total	F	E	A	Total	F	E	A	Total

Fig. II.5 : Eclatement des niveaux rotationnels (jusqu'à $J = 10$), dans les états vibrationnels A (en a), E (en b) et F (en c)



II.6 Spectroscopie du méthane

Le spectre du CH_4 enregistré dans la base de données Hitran 96, qui comporte des datas expérimentaux, s'étale entre 1000 cm^{-1} et 6200 cm^{-1} , soit entre les longueurs d'onde 1.6μ et 10μ . On dénombre 24 bandes vibrationnelles attribuées dans cet intervalle.

A partir du CD « Hitran 96 », on peut compiler des portions de spectre. On peut tracer l'intensité des raies ou la probabilité de transition en fonction de la longueur d'onde. Les paramètres à fixer sont la molécule d'intérêt, l'isotope, l'intervalle spectral, la bande vibrationnelle, la température et le critère de coupure en intensité. Les paramètres fixes dans tous les plots sont : température = 298K, critère de coupure = 0.

Dans la figure II.3, on représente la totalité du spectre vibrationnel du CH_4 , tout isotopes confondus (ici, on prend toutes les bandes vibrationnelles).

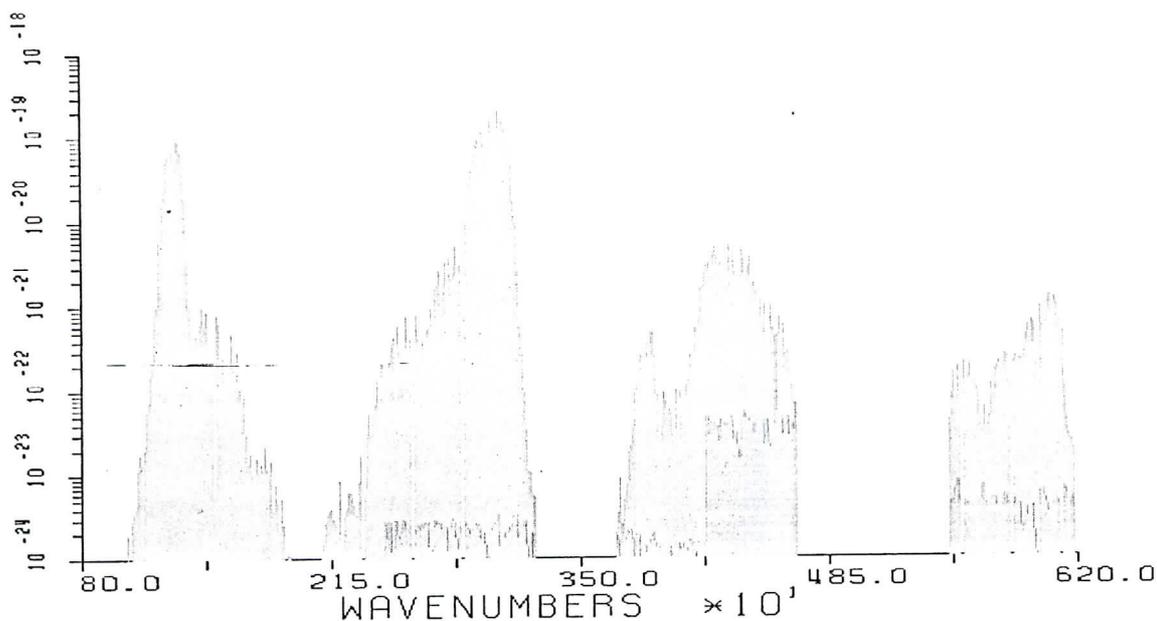


Fig.II.6 : Spectre total du CH_4 , tout les isotopes, d'après les data de Hitran

Les plots se présentent sous forme de bâtonnets. En général, lorsqu'il y a une densité élevée de raies dans l'intervalle spectral choisi, le graphe apparaît sur l'écran en un mélange de couleur. Les raies sont soit en bleu ou en rouge.

L'intensité lumineuse est donnée en $\text{cm}^{-1}/\text{molécule}\cdot\text{cm}^{-2}$. On peut aussi rencontrer dans la littérature une autre unité $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$. Les deux unités sont reliées par la relation d'équivalence suivante : $\text{In}[\text{cm}^{-2}/\text{atm}] = \text{In}[\text{cm}^{-1}/\text{molécule}\cdot\text{cm}^{-2}] * \text{Nlosch}$, où Nlosch est le nombre de Loschmidt. Il correspond au nombre de molécules présentes dans 1 cm^3 de gaz à 297 K et sous une pression de 1 atm. Il vaut : $\text{Nlosch} = 2.687 \cdot 10^{19}$.

II.6.1 Diagramme d'énergie pour l'isotope principal $^{12}\text{CH}_4$

En prenant les centres des bandes énergétiques du $^{12}\text{CH}_4$, on trace son diagramme d'énergie tout en séparant les bandes suivant leurs natures : fondamentales, harmoniques, de combinaisons et bandes chaudes (ici on ne prend que la valeur de la longueur d'onde, le niveau inférieur n'est pas tracé).

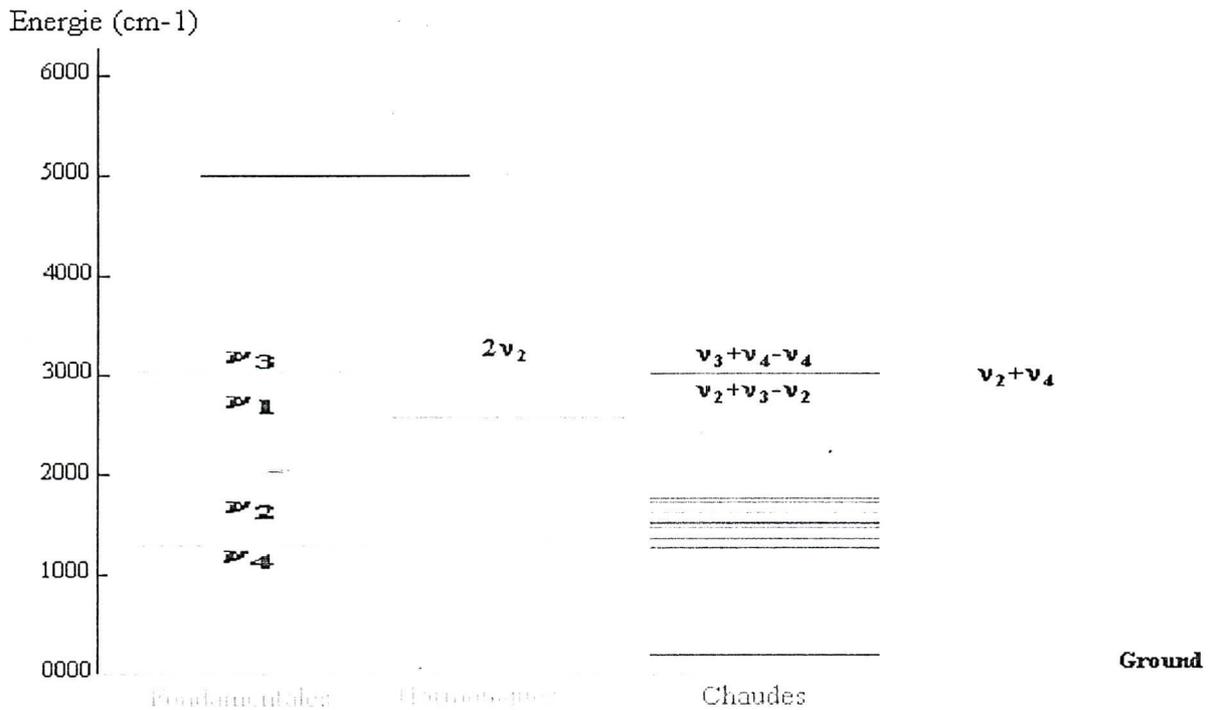


Fig. II.7 : Diagramme des bandes énergétiques vibrationnelles du méthane $^{12}\text{CH}_4$.

On remarque que les bandes proches en énergie de la fondamentale ν_3 , qui risquent d'avoir des spectres en chevauchement, se chiffrent à 5. Il s'agit de :

1. $\nu_2 + \nu_4$: bande de combinaison, centrée autour de 2830 cm^{-1} , et qui s'étend entre 2573 cm^{-1} et 3168 cm^{-1} .
2. ν_1 : bande fondamentale, centrée autour de 2917 cm^{-1} , et qui s'étend entre 2764 cm^{-1} et 3068 cm^{-1} . Cette bande n'est pas active en infrarouge.
3. $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$: C'est une bande chaude qui est centrée autour de 3010 cm^{-1} , s'étendant de 2898 cm^{-1} à 3106 cm^{-1} .
4. $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$: également c'est une bande chaude, centrée autour de 3010 cm^{-1} s'étendant de 2880 cm^{-1} à 3136 cm^{-1} .
5. $2\nu_2$: C'est une bande harmonique, centrée autour de 3062 cm^{-1} , et qui s'étend entre 2919 cm^{-1} et 3254 cm^{-1} . Cette bande n'est pas active en infrarouge.

Les bandes chaudes nécessitent une double excitation : la première pour peupler le niveau inférieur et la seconde pour porter l'électron vers le niveau supérieur. On ne peut donc pas observer de raies d'absorption issues de bandes chaudes par notre montage.

Les seules bandes qui risquent d'apparaître dans nos enregistrements sont : $\nu_2+\nu_4$, et peut être la bande $2\nu_2$ qui peut être rendue active par interaction Coriolis [].

II.6.2 Spectres des différents isotopes

Les isotopes naturels du méthane, $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ et $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, sont présents en mélange naturel en proportion 98.83%, 1.11% et 0.616%, respectivement [16].

Les isotopes secondaires du méthane, soit le $^{13}\text{CH}_4$ et le CH_3D , ne présentent pas un grand intérêt vu leurs faibles abondances et leurs raies faibles d'intensités.

Nous allons voir dans ce qui suit les spectres de référence des différents isotopes, d'après la base de données Hitran, et principalement les datas dans la fenêtre de détection (les spectres des isotopes secondaires sont présentés sans étude préalable des bandes actives en IR).

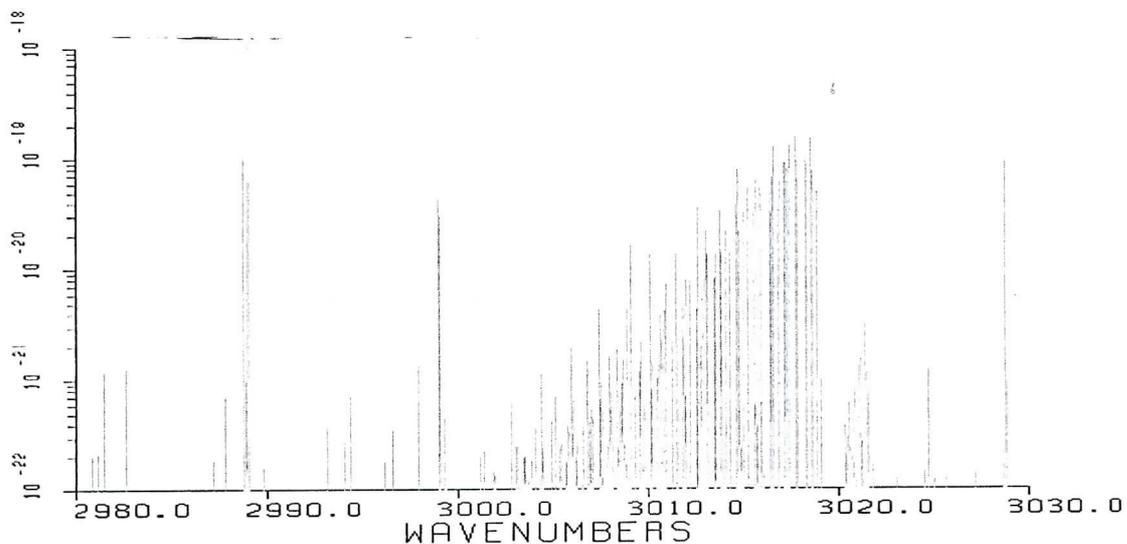


Fig. II.8 : Spectre du méthane, tout isotope compris, dans la fenêtre de détection

On représente ci-après les schémas de l'intensité en fonction de la longueur d'onde pour les bandes ro-vibrationnelle ν_3 et $\nu_2+\nu_4$ de l'isotope $^{12}\text{CH}_4$ afin de voir les raies additionnelles qu'apporte la bande de combinaison $\nu_2+\nu_4$. La bande vibrationnelle ν_3 est centrée autour de $3018.9205 \text{ cm}^{-1}$. La raie la plus intense vaut : $1.65 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. D'après les Datas, le spectre enregistre des transitions jusqu'à $J_{\text{max}} = 20$.

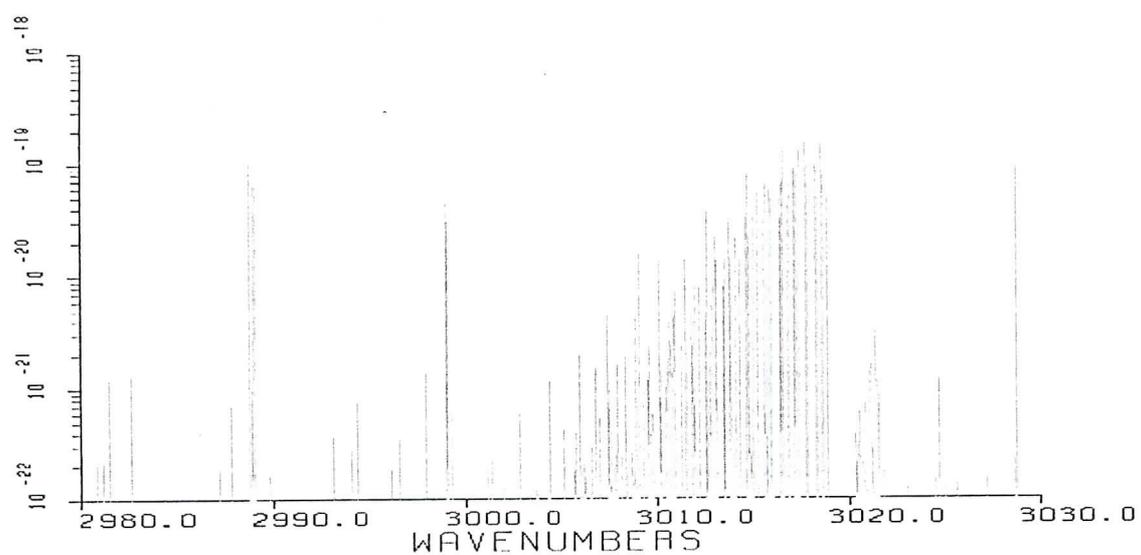
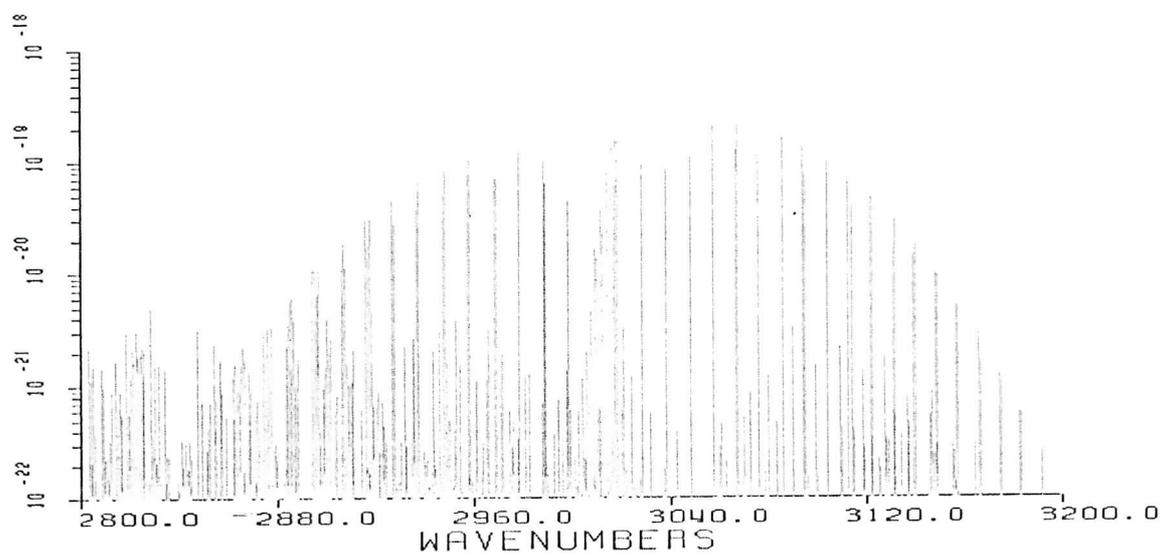
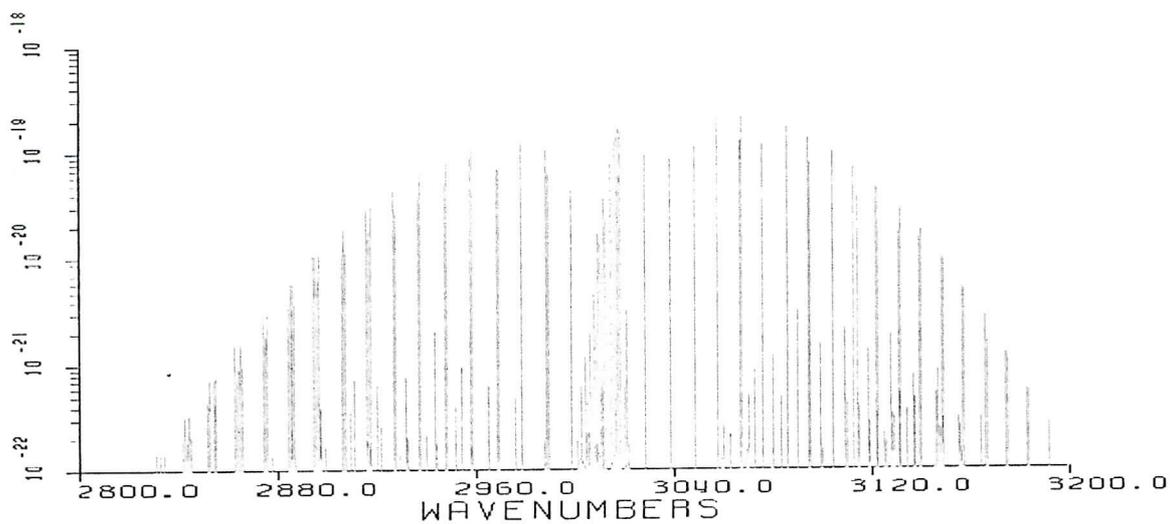


Fig.II.9 : Spectres de l'isotope $^{12}\text{CH}_4$. **En haut** : bande ν_3 . **Au milieu** : bandes ν_3 et $\nu_2+\nu_4$.
En bas : portion (ν_3 et $\nu_2+\nu_4$) s'étalant de 2890 cm^{-1} à 3030 cm^{-1} .

L'isotope $^{13}\text{CH}_4$, proche de l'isotope principal par sa géométrie (symétrie T_d) et ses caractéristiques spectroscopiques, possède en effet une vibration normale ν_3 centrée à 3009.049 cm^{-1} s'étendant de 2832 cm^{-1} à 3168 cm^{-1} . La molécule possède en outre, dans cet intervalle spectral, deux autres bandes : la bande chaude $\nu_3+\nu_4-\nu_4$ centrée à 3000 cm^{-1} qu'on ne peut pas exciter dans nos expériences (voir même explication que pour l'isotope principal), et la bande de combinaison $\nu_2+\nu_4$ centrée à 2822.4513 cm^{-1} . La raie la plus intense de cet isotope vaut $2.25 \cdot 10^{-21}\text{ cm}^{-1}/\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Elle est 100 fois moins que celle de l'isotope principal.

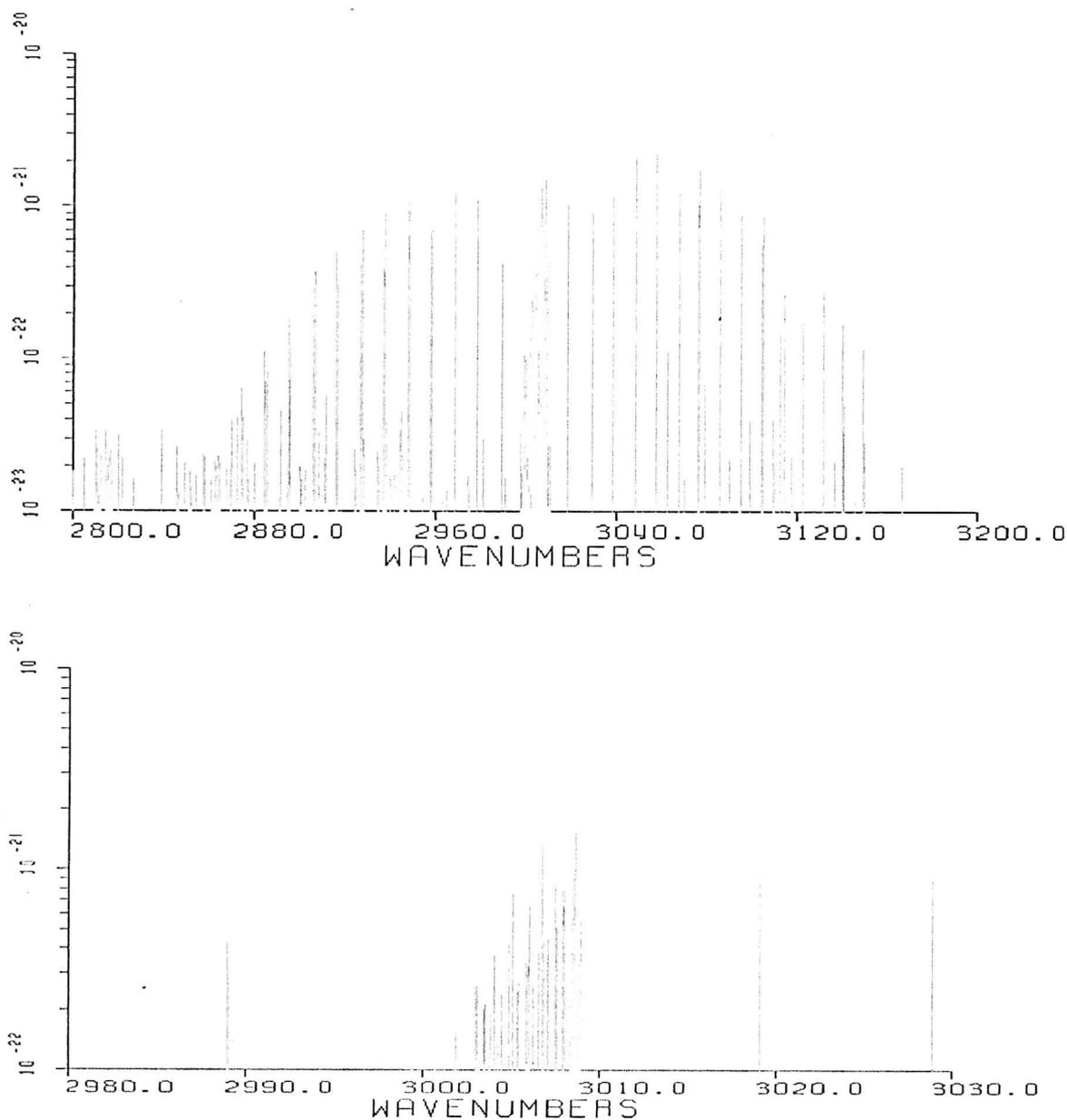


Fig. II.10 : **En haut** : Bande ν_3 et $\nu_2+\nu_4$ du $^{13}\text{CH}_4$. **En bas** : raies entre 2980 et 3030 cm^{-1} .

L'isotope $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, qui perd la symétrie T_d et devient toupie symétrique (groupe C_{3v}), nécessite un traitement spectroscopique à part. Vu ses faibles bandes vibrationnelles, son étude n'a pas fait un sujet d'études. Il possède trois bandes centrées à 3000 cm^{-1} , correspondant à ν_4 , ν_1 et $2\nu_5$. Groupées, elles couvrent la plage $[2902-3147]\text{ cm}^{-1}$. La plus intense étant ν_4 qui est 4 fois plus importante que les deux autres, équivalentes en intensité. La raie la plus intense est environ 500 fois moins que celle de l'isotope principal [17].

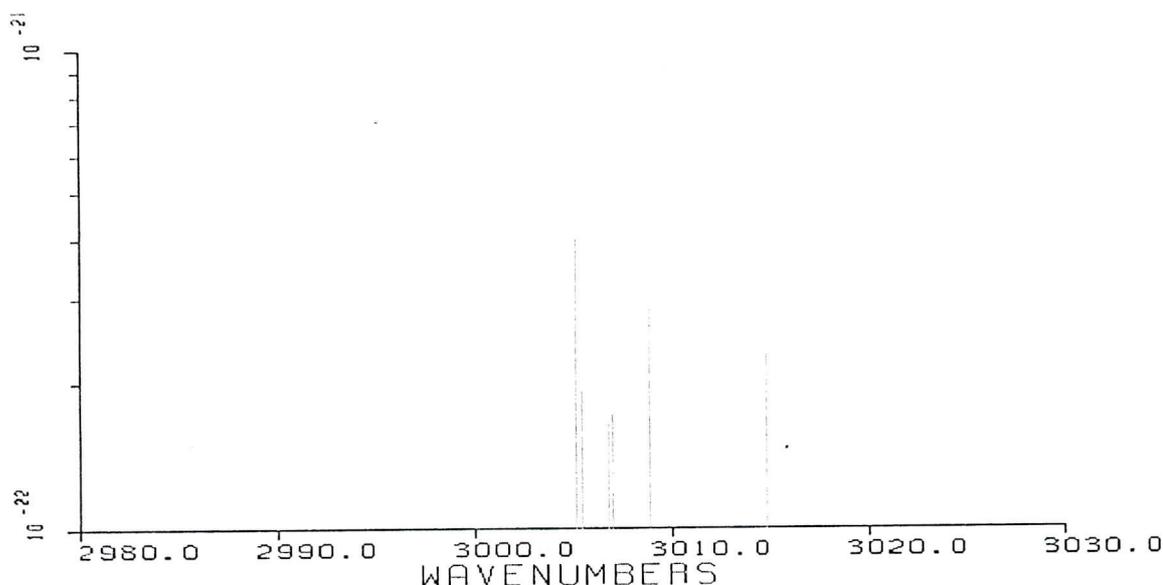


Fig. II.11 : Spectre vibrationnel de l'isotope $^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

II.6.3 Spectres chevauchants des autres espèces chimiques

A partir d'Hitran, nous avons noté certaines absorptions étrangères dans la fenêtre de détection de notre montage expérimental, soit l'intervalle spectral $[2980-3030]\text{ cm}^{-1}$.

En sondant en premier lieu les constituants et/ou polluants majeurs de l'atmosphère, i.e. l'azote, l'oxygène, l'oxyde de carbone CO_2 , le monoxyde de carbone CO , et la vapeur d'eau, on voit que seule la molécule H_2O absorbe dans cet intervalle spectral.

D'autres espèces présents en trace dans l'air absorbent aussi dans cette gamme. Il s'agit des molécules de l'ozone O_3 , de l'éthane C_2H_6 et du radical OH .

D'autres espèces non-enregistrés dans la base de données absorbent également autour de 3000 cm^{-1} , tels que HCHO et le radical CH [13].

On reprend ci-bas les figures tirées à partir de Hitran.

La figure II.12 représente l'absorption de l'eau. En considérant sa bande active en IR dans cette gamme spectrale, on se limite à l'isotope principal H_2^{16}O (vu la faible intensité des raies, on ne prend que l'isotope principal à 99.73%).

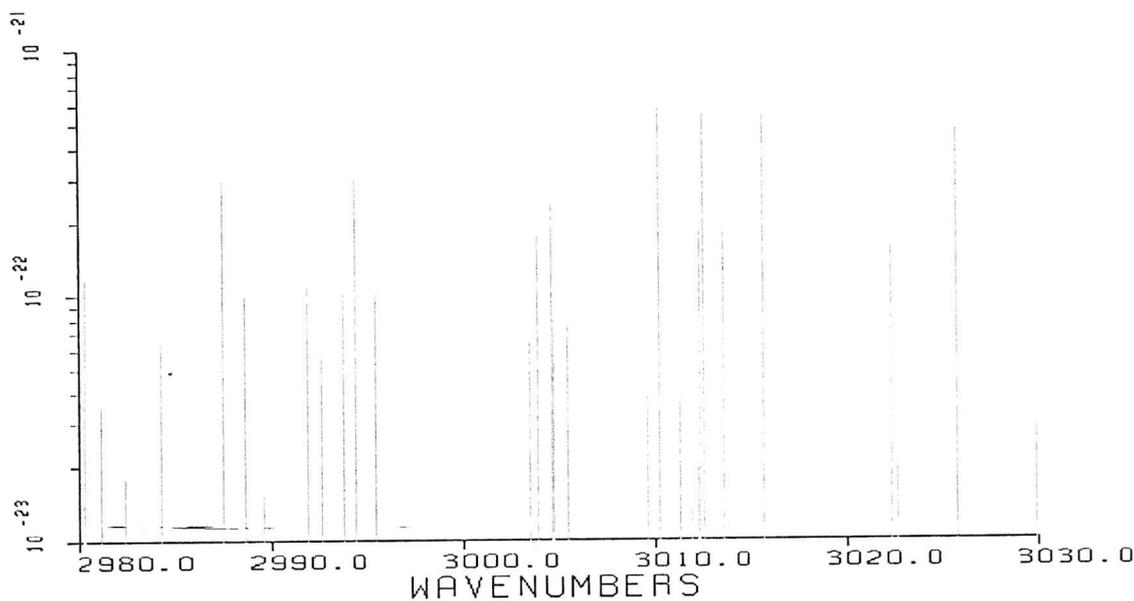


Fig.II.12 : Spectre de H_2O

Dans la figure suivante, on note l'absorption de l'éthane. On remarque des raies non-résolues distantes d'environ 3 cm^{-1} . Si on regarde la structure fine (à partir d'Hitran toujours), l'espacement est de l'ordre de 0.001 cm^{-1} . La résolution de notre système ne permet de percevoir qu'une structure pareille à celle en Fig.II.13.

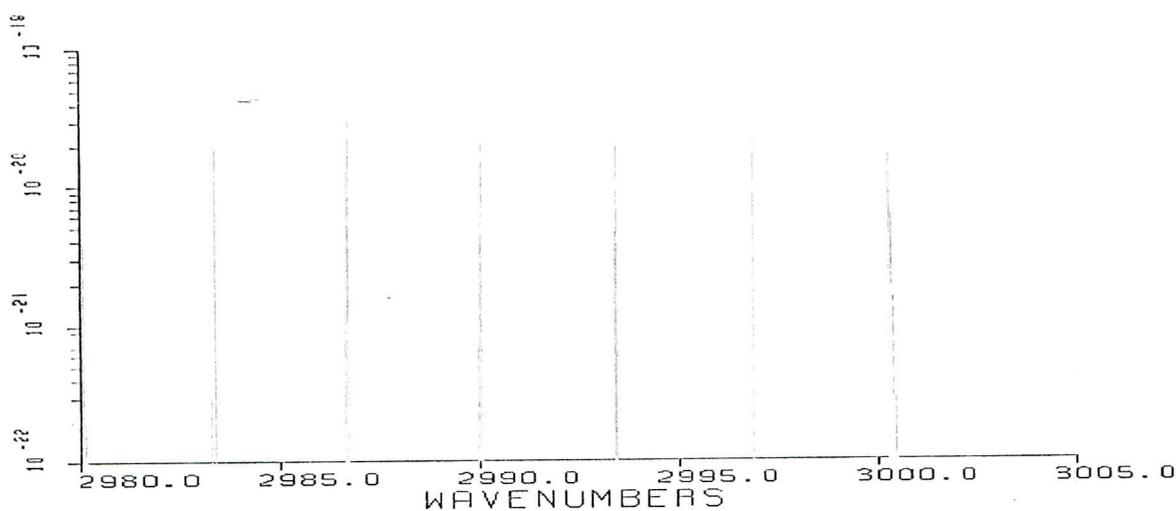


Fig.II.13 : Portion de spectre du C_2H_6 entre 2980 cm^{-1} et 3020 cm^{-1}

Le radical [OH] possède 8 raies d'absorption qui, si on note l'intensité sur l'axe des Y, est très faibles par rapport aux raies du méthane (au moins 3 ordre de grandeur). Notre montage n'est pas assez sensible pour de telles intensités, voir Fig. II.12.

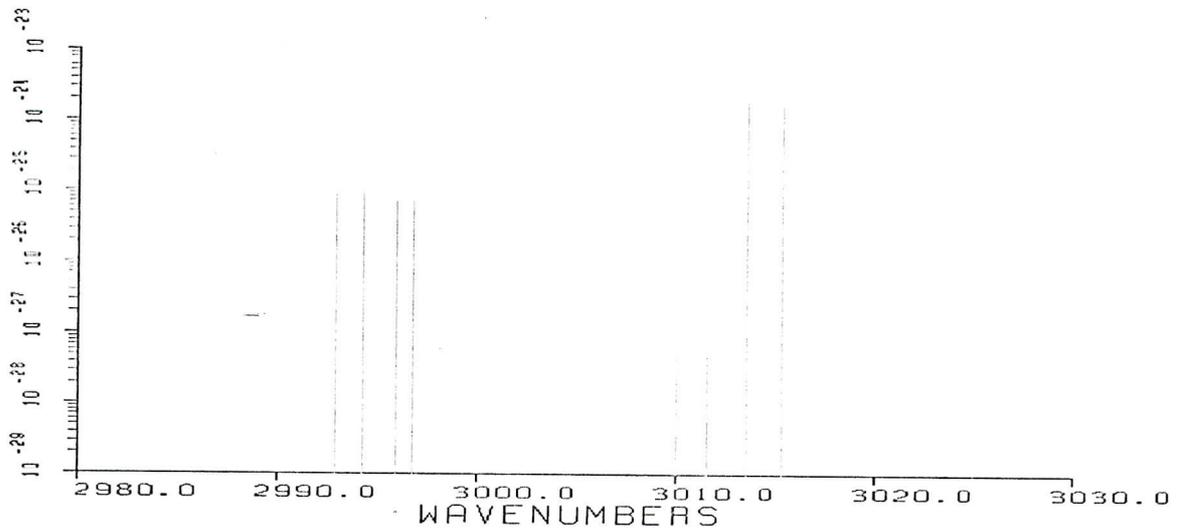


Fig.II.14 : Spectre du radical [OH]

Quant à l'ozone, il présente une absorption très riche dans cette zone. Des raies très proches dont certaines sont assez intenses pour être détectés (si la bande génératrice est active en IR).

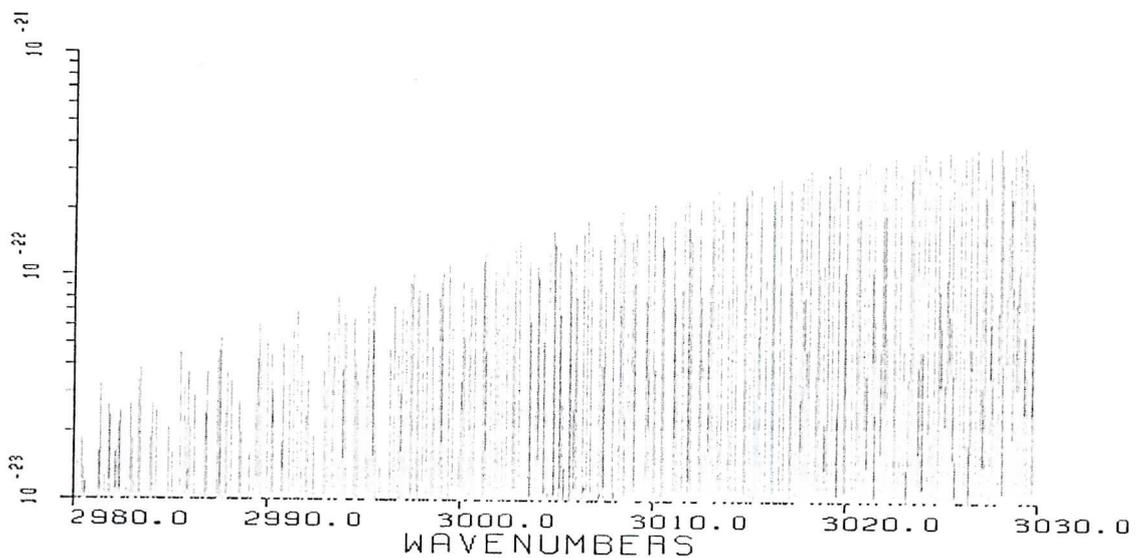


Fig.II.15 : Spectre de O₃

Le risque de chevauchement de raies atmosphériques avec celles du méthane est fortement lié au taux de présence de ces espèces en plus de leurs intensités relatives.

Dans les mesures menées, seules des raies d'eau ont été détectés avec les raies du méthane. Aucune autre espèce n'a été mise en évidence, i.e. leurs concentrations sont trop faible.

Deuxième partie :

Description du montage expérimental.

- Cellule à gaz
- Diode laser
- Détecteur
- Fabry-Perot

III.1 Description de la cellule à gaz et du groupe de pompage

III.1.1 Le groupe de pompage

Le groupe de pompage utilisé dans nos expériences est un groupe Alcatel comportant:

- une pompe primaire standard (à palettes) à deux étages, modèle 2012A.
- une pompe à diffusion d'huile, modèle Crystal 102.

Pour les mesures de la pression résiduelle, on utilise deux jauges:

- Une jauge de type Pirani modèle CA101, avec une tête de jauge modèle PI3C. Cette jauge permet de mesurer des pressions primaires dans la gamme 10^{-3} mbar - 1 atm.
- Une jauge de type Penning modèle FA101, avec un manomètre à ionisation à cathode froide modèle CF2P. Elle permet de mesurer des pressions secondaires entre 10^{-7} - 10^{-3} mbar.

Ces jauges étant calibrées d'origine pour l'azote et l'air sec, les lectures sont erronées lorsqu'il s'agit de mesurer la pression pour d'autres espèces chimiques. La correction est souvent donnée sous forme de graphe d'étalonnage qui fournit la correspondance entre pressions lue et réelle, et ce pour différents types de gaz (les plus connus). Dans le cas de certains gaz, la pression réelle est proportionnelle à la pression lue. Le facteur de correction est donné par le fournisseur des jauges.

Pour le méthane, on ne retrouve aucune courbe de correction dans la gamme de pression primaire. Cependant, les courbes d'étalonnage, trouvées dans les catalogues de jauges, pour différents types de gaz se confondent toutes dans la gamme de pressions 10^{-3} - 10^{-1} mbar. Dans cette gamme, la lecture est donc fidèle. Par contre dans la gamme de pressions de vide secondaire, on trouve un facteur de correction valant 1.4, donc $P_{réelle} = P_{lue} / 1.4$.

La pression résiduelle limite que permet d'atteindre le groupe est de $1.5 \cdot 10^{-6}$ mbar atteinte au bout d'environ trois heures de pompage.

La pompe à diffusion est systématiquement arrêtée lorsqu'on a fini de manipuler en fin de journée, alors que la pompe primaire fonctionne en permanence. Le refroidissement de la pompe à diffusion est assuré par une circulation d'eau en circuit fermé avec un débit d'environ 3 l/min, à partir d'un bac muni d'un système de climatisation utilisant un compresseur de puissance 0.5 CV.

III.1.2 La cellule à gaz

III.1.2.1 Cellule en verre-métal

La première cellule, conçue et réalisée au niveau du laboratoire, se compose de deux tubes cylindriques identiques en verre Pyrex ayant un diamètre interne de 32 mm et externe de 40 mm. Ils sont reliés au centre par une pièce métallique comportant trois sorties de diamètres NW25 pour deux d'entre elles et NW16 pour la troisième, normalisées suivant la norme Pneurop NW (Normalised Width). La première est raccordée au groupe de pompage, la seconde sert pour la jauge de mesure de pression et la troisième pour le remplissage de gaz. Les deux extrémités de la cellule sont fermées par deux fenêtres en CaF_2 , ce matériau spécialement choisi pour ses bonnes propriétés de transmission dans le proche infrarouge. Les fenêtres sont fixées sur des portes-fenêtres métalliques.

Nous disposons également des fenêtres en NaCl possédant une transmission meilleure et qui s'étend jusqu'à la longueur d'onde de $17\mu\text{m}$. Leur inconvénient réside dans une mauvaise dureté du matériau et un caractère fortement hygroscopique. On est obligé de garder l'atmosphère avoisinante chaude et sèche à l'aide de deux lampes constamment allumées. Ces fenêtres ayant des diamètres plus grand que les précédentes, elles sont plaquées aux deux extrémités de la cellule sur deux joints graissés avec de la graisse à vide Silicone. Elles sont maintenues sans fixation grâce à la différence de pression qui existe entre leurs deux faces.

Voici le schéma en coupe de la cellule, les dimensions étant données en mm.

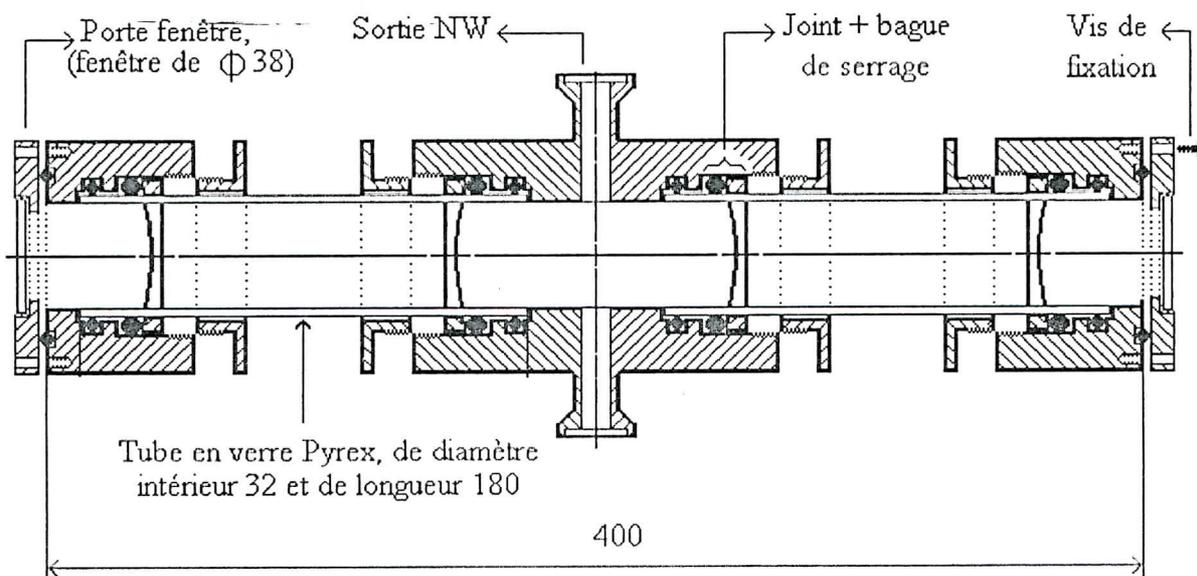


Figure III.1 : Schéma d'une coupe horizontale de la cellule en verre

Les connexions verre - métal sont assurées par un serrage avec utilisation de joints toriques. La bague de serrage présente un côté conique pour diriger l'écrasement du joint vers le verre afin d'assurer l'étanchéité, l'autre face étant droite pour uniformiser la pression.

Le système présentait des microfuites au niveau des connexions, la pression résiduelle limite atteinte était de l'ordre de 5.10^{-5} mbar. Nous avons essayé d'améliorer l'étanchéité en utilisant des joints de type RTK : ensemble joint-bague-joint-bague. La modification n'a rien amélioré. Les microfuites persistaient toujours. Ceci est dû à la circonvolution du tube étant non uniforme, des micro-jeux entre le tube et le joint sont inévitables.

Cette conception a été abandonnée au profit d'une autre avec un minimum de connexions où l'étanchéité est assurée par des joints.

III.1.2.2 Cellule en inox

Ainsi, on a opté pour une cellule en acier inoxydable constituée de deux tubes identiques de diamètre interne 32 mm, qui s'insèrent par glissement dans un autre tube de diamètre légèrement supérieur. Chacun des deux tubes vient buter contre un épaulement interne. Les raccordements sont alors assurés par des soudures étanches à l'Argon. Le tube de raccord comporte en son centre deux ouvertures, l'une pour le pompage, l'autre où viennent se fixer les jauges de mesure de pression. Nous avons choisi d'utiliser l'acier inoxydable car il est non corrosif et ne dégaze pas. Le remplissage du gaz s'effectue par deux tubes capillaires en cuivre connectés par soudure aux extrémités de la cellule, de manière à ce qu'en mode d'écoulement, la distribution du gaz injecté soit la plus homogène et symétrique possible. Les deux capillaires sont soudés aux sorties d'une pièce en cuivre sous forme de T raccordée par un autre capillaire à la bouteille de gaz. Une microvanne est placée avant l'entrée de la pièce en T pour mieux régler le débit de gaz. Les connexions entre les tubes capillaires et la microvanne sont de type NW avec joints toriques. Les dimensions restent les mêmes que dans le cas de la cellule en verre, sauf pour la longueur qui est passée de 400 mm à 500 mm.

Le dispositif que nous venons de décrire est schématisé ci-après:

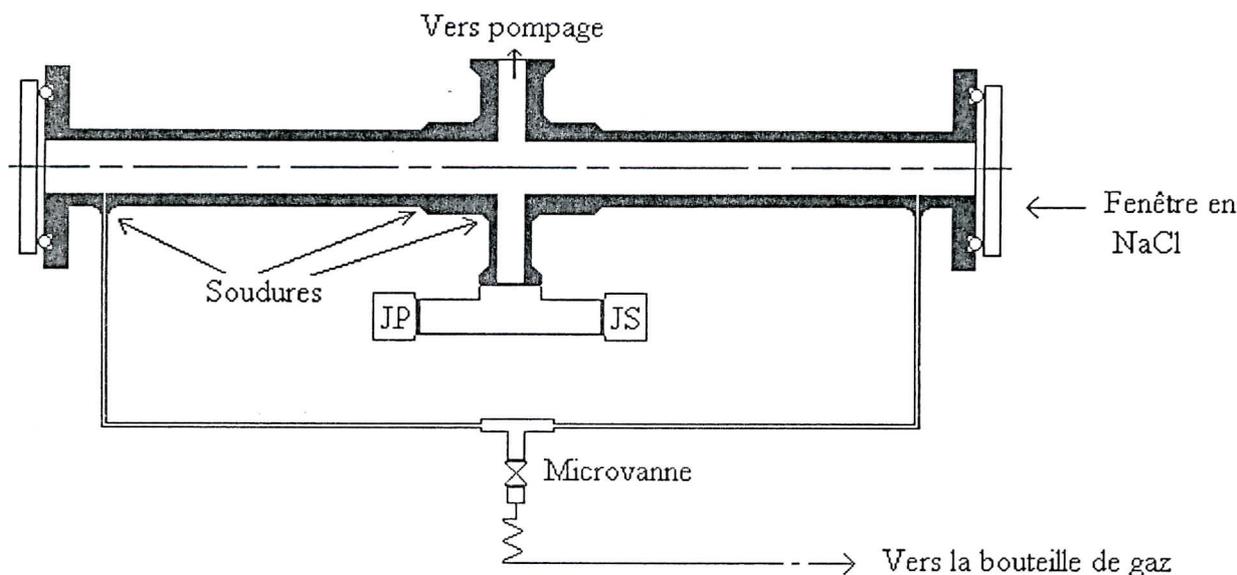


Figure III.2 : Cellule en acier inoxydable, conçue et réalisée au niveau du laboratoire

III.1.3 Connexion du groupe de pompage à la cellule

L'idéal aurait été de monter la cellule sur le groupe de pompage, la pression résiduelle limite obtenue étant d'autant plus faible que le chemin de pompage vu par la pompe à diffusion est direct. Malheureusement, le reste du montage (dispositif laser, modulateur de faisceau et détecteur) étant disposé sur un banc optique, la cellule doit y être également.

Il s'agit d'un banc en granit, large de 22 cm, dont les deux supports sont plongés dans des bacs remplis de sable, de manière à ce que les vibrations provenant du sol soient absorbées et influent le moins possible sur la stabilité du montage.

L'axe vertical de pompage se situe à environ 35 cm de l'axe optique.

La cellule est connectée au groupe par un ensemble de pièces comprenant l'étage intermédiaire qui est une pièce réductrice permettant la jonction avec l'ouverture de la pompe à diffusion, une vanne à sorties perpendiculaires et deux soufflets en acier inoxydable (tombacs) montés en série pour atteindre la cellule. Ils contribuent également à désorber les vibrations provenant du groupe de pompage, aidant à mieux stabiliser la cellule.

L'étage intermédiaire, conçu et réalisé au niveau du laboratoire, est une pièce réductrice en laiton dont le diamètre passe graduellement de 100 à 40 mm (norme NW) de manière à ne pas étouffer la pompe à diffusion.

La géométrie adoptée freine un peu le pompage par rapport à la configuration où la cellule aurait été directement montée sur l'axe du groupe. Ce freinage est principalement dû à la

III.2.6 Refroidissement par l'azote liquide

L'utilisation des liquides cryogéniques constitue actuellement le moyen le plus répandu pour obtenir et maintenir les basses températures. L'azote liquide dont la température d'ébullition est de 77.3 K constitue une réserve de frigories utilisable dans la gamme de température comprise entre 65K et 100K. Sa manipulation à l'air libre ne nécessite pas de précautions spéciales, sauf peut être prendre soin d'aérer le local (car l'air se raréfie en oxygène en cas d'évaporation importante d'azote) et d'éviter les éclaboussures du liquide qui provoquent des gelures de la peau.

Nous avons conçu un Dewar autonome, dans le but de l'utiliser en série avec le Dewar de la diode. Le but de cet ajout est de pourvoir à la diode une quantité d'azote suffisante pour la maintenir refroidie pour une longue durée d'au moins 48 heures, sans intervention de l'opérateur. L'ensemble des deux Dewar en série seraient rempli manuellement par transvasement. Le choix de l'acier inoxydable pour la conception du Dewar est expliqué par sa faible conductivité thermique par rapport aux autres métaux, son imperméabilité au gaz et à l'eau ainsi que pour ses bonnes caractéristiques mécaniques [27].

Nous avons alors usiné un Dewar répondant à nos besoins, mais il fut abandonné car il était loin de satisfaire les besoins.

Nous avons alors opté pour un système d'asservissement qui assure le remplissage du Dewar de la DL par siphonnage par pression à partir du réservoir d'azote. Il comprend un manomètre de pression, une ligne de transfert et une électrovanne cryogénique dont la commande est assurée par un circuit électronique. Ce circuit traite l'information provenant d'un thermocouple, plongé dans le Dewar, qui est utilisé comme détecteur de niveau.

L'idée principale de ce système est de placer le thermocouple à une certaine hauteur par rapport au fond du dewar. Quand le niveau du liquide est en-dessous du thermocouple, celui-ci délivre une ddp qui commandera l'ouverture de l'électrovanne. Quand le niveau s'élève immergeant le thermocouple, la nouvelle ddp délivrée donnera la commande de fermeture.

Toutefois, ce procédé fût à son tour abandonné lorsqu'on a perdu la pièce maîtresse, soit l'électrovanne.

Nous nous sommes contentés de remplir le Dewar laser quotidiennement, même pendant les week-ends. Sauf pénurie de l'azote, nous assurons un refroidissement continu de notre diode.

III.3 La détection du rayonnement infrarouge

Une cellule détectrice de rayonnement peut être assimilée à un convertisseur d'énergie. C'est une surface de captation d'aire A appelée à recevoir un certain rayonnement incident et qui doit être en mesure de délivrer un signal électrique, sous une de ses différentes formes: courant, tension, variation d'impédance. Le signal électrique est fonction de son énergie, de sa composition spectrale et doit suivre ses variations.

En sortie, Le signal recueilli est la superposition du signal utile un signal et le bruit B . Le bruit signifie toute fluctuation du signal qui se superpose au signal utile. La qualité de la détection est d'autant meilleure que le rapport signal/bruit est grand.

Les sources du bruit sont multiples. A partir du travail de P. Werle [14], il y a le bruit de rayonnement ou thermique, le bruit de modulation et de contacts en $1/f$, et le bruit de shot.

Les bruits se superposent de façon quadratique, tenant compte de l'importance des uns par rapport à d'autres. Il en résulte un bruit de courant global proportionnel à I^2/f .

Pour les basses fréquences (< 150 MHz), le bruit prédominant est celui en $1/f$. Cependant, pour les très hautes fréquences (de l'ordre du 200 MHz), on se retrouve dans la limite du bruit de shot. Une amélioration substantielle de la détection limite [13] a été obtenue par la méthode de modulation à haute fréquence, notée FM.

On récapitule dans ce qui suit de brefs généralités sur le photodétecteur et le bruit, on verra ensuite une caractérisation du détecteur : sensibilité et détectivité, et enfin la détection synchrone et les conditions expérimentales de détection.

III.3.1 Caractérisation du détecteur

III.3.1.1 Présentation du détecteur

Nous disposons d'un détecteur à infrarouge à antimoniure d'indium InSb, modèle IS-2.5 (acheté chez Graseby Infrared en Grande Bretagne).

Il fonctionne en mode photovoltaïque à une température de 77 K atteinte par refroidissement à l'azote liquide. L'aire de sa surface sensible circulaire vaut 0.05 cm^2 . Son champ de vision est

limité par une ouverture de 60° . Il est monté sur un Dewar d'isolation, dont le volume est voisin de 0.18 litres d'une autonomie de 6 heures, avec une fenêtre optique en saphir.

Il est associé avec un préamplificateur, modèle DP-8100, polarisé par deux tensions continues réglées ± 15 V. Ce préamplificateur permet de convertir le signal de courant en signal de tension, avec un gain variable de 10V/A à 130V/A. On discutera plus loin la valeur choisie.

Tout détecteur est caractérisé par deux grandeurs essentielles :

- La sensibilité : quotient du signal électrique délivré par le flux du rayonnement capté.
- La détectivité, qui qualifie son aptitude à détecter les faibles signaux.

III.3.1.2 La sensibilité

La sensibilité S , par définition, est le facteur de proportionnalité entre le courant délivré et la puissance du rayonnement absorbée par le photodétecteur, exprimée en Ampère par Watt (A/W). Elle varie en fonction de la longueur d'onde du rayonnement λ .

La gamme de sensibilité d'un détecteur donné s'étend jusqu'à une longueur d'onde maximale λ_{\max} définie intrinsèquement par le matériau. Théoriquement, la longueur d'onde maximale est donnée par la relation : $\lambda_{\max} = hc/E_g$, où E_g est la largeur de la bande interdite du sc.

Dans le cas d'un rayonnement monochromatique d'une largeur spectrale $\delta\lambda$ très petite, on peut considérer la sensibilité S constante. le courant délivré I est donné par : $I = S \cdot \Phi$, où Φ est la puissance du rayonnement capté. Cette relation est vraie dans le cas d'un capteur linéaire.

Par contre, dans le cas d'un rayonnement polychromatique sur l'intervalle $[\lambda_1, \lambda_2]$ (par exemple celui d'un corps noir), la sensibilité ne peut plus être considérée constante. On parle de sensibilité spectrale $S(\lambda)$ dont la courbe d'évolution réelle diffère d'un capteur à un autre (généralement fournie avec le détecteur).

Le courant recueilli est donné par l'intégrale: $I = \int_{\lambda} S(\lambda) \cdot \frac{\partial\phi}{\partial\lambda} \cdot d\lambda$, les bornes de l'intégrale valant les limites du rayonnement, et $\partial\phi/\partial\lambda$ représente la densité spectrale du flux lumineux incident.

A partir du data-sheet, on retrouve les données numériques suivantes :

$S_{\max} = 3.65$ A/W, $\lambda_p = 4.58\mu$, son étendue de sensibilité à 50% de la valeur maximale est comprise entre 2.5μ et 5.4μ .

la sensibilité à $\lambda=3.3\mu$ vaut 80% de S_{\max} d'après la courbe de sensibilité spectrale du détecteur, représentée ci-bas. Elle vaut $S(3.3\mu) = 2.92 \text{ A/W}$.

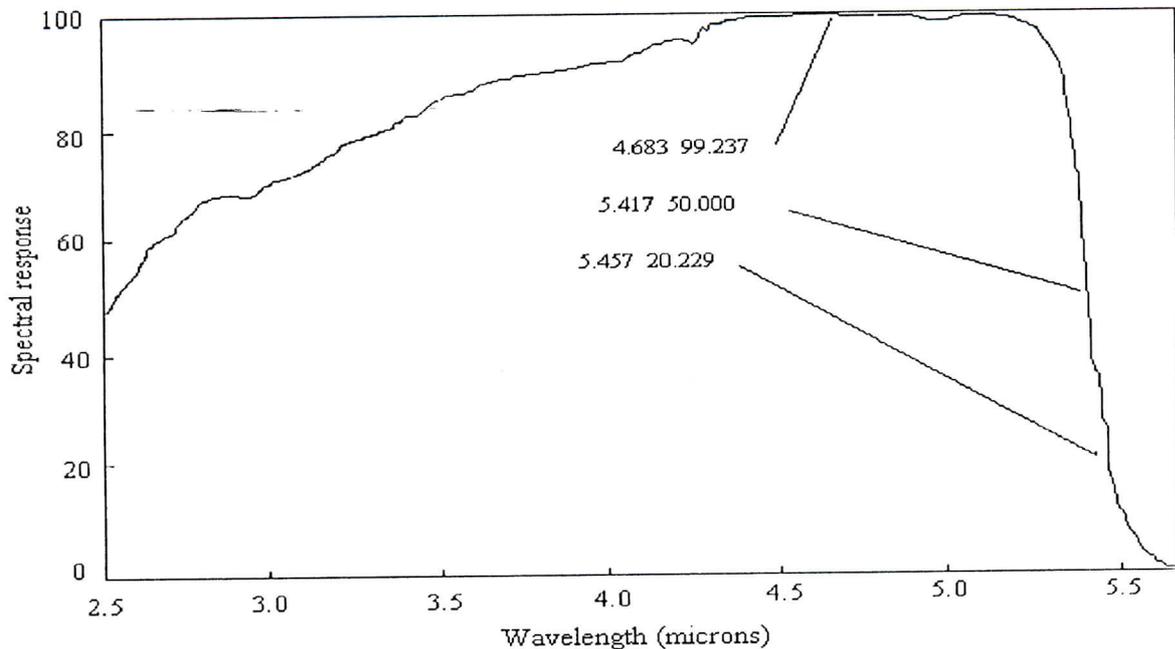


Fig. III. 9 : Sensibilité spectrale relative du détecteur

III.3.1.3 La détectivité

Un photodétecteur est limité en détection à cause des bruits enregistrés en plus du signal utile. A la sortie du détecteur, le signal utile se trouve noyé dans un bruit (qui englobe tous les bruits que rencontre le détecteur).

Il est donc question de caractériser le capteur par rapport à son bruit de fond.

On appelle P.E.B la puissance équivalente au bruit, qui est le rapport du bruit, B, par la sensibilité, S. Cette grandeur représente la limite de détection et renseigne ainsi sur la qualité du détecteur.

On définit alors la détectivité D qui vaut $1/(P.E.B)$. La détectivité spécifique D^* , paramètre caractéristique du matériau, est indépendante de la surface sensible du détecteur A, et de la bande passante du circuit de mesure Δf . Elle est donnée par le produit de D par $\sqrt{A} \cdot \sqrt{\Delta f}$, On écrit $D^* = \sqrt{A} \cdot \sqrt{\Delta f} \cdot D = \sqrt{A} \cdot \sqrt{\Delta f} / (P.E.B)$ exprimée en $\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$.

La détectivité spécifique est généralement donnée en fonction des trois paramètres: longueur d'onde λ (ou la température T de la source lumineuse, cas du corps noir), fréquence de

modulation f et la bande passante Δf , notée $D^*(\lambda, f, \Delta f)$. Elle varie globalement en fonction de λ suivant la même allure que la sensibilité relative.

Concernant notre détecteur, d'après le Data-sheet où on tire l'aire A et la bande passante Δf , le pic de détectivité atteint pour $\lambda_p = 5\mu$ vaut $D^* = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}} \text{ W}^{-1}$. La P.E.B à cette longueur d'onde est alors de l'ordre de 5 pW.

Pour la longueur d'onde d'intérêt expérimental, d'après la courbe de détectivité spectrale $D^*(\lambda)$, on calcule $D^*(3.3\mu)$ en respectant le rapport entre les deux valeurs à $\lambda_p = 5\mu$ et à $\lambda = 3.3\mu$. On trouve $D^*(3.3) = 10^{11} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}} \text{ W}^{-1}$, et par conséquent une valeur plus grande de la P.E.B qui vaut alors 8 pW.

La qualité du signal enregistré, qui est la superposition du signal utile avec le bruit total, peut être décrite par le rapport signal au bruit. En effet, un spectre obtenu avec un rapport ≥ 100 est très net (le bruit y est négligeable). Si le rapport vaut 10, alors le signal est toujours clair mais manque de netteté. Si par contre ce rapport est encore plus faible, valant 3 le signal est mauvais, et s'il chute à 1 alors le signal est presque perdu.

III.3.2 Estimation de la puissance reçue en cas d'irradiation par le soleil

En laboratoire, nous sommes tenu de travailler dans l'obscurité par précaution de ne pas irradier le détecteur. Dans pareil cas, on devrait laisser reposer le détecteur dans le noir pour au moins 24 heures.

On a fait quelques calculs afin d'estimer l'ordre de grandeur de la puissance reçue par le détecteur lorsqu'il est irradié par le rayonnement solaire. On considère une incidence perpendiculaire afin de simplifier la formule de transmission des fenêtres optiques.

Pour calculer l'ordre de grandeur de la puissance recueillie lorsque le détecteur est exposé au rayonnement solaire, on doit considérer les paramètres suivants :

- la densité spectrale de ce rayonnement (idéalisé généralement comme celui d'un corps noir à la température $T = 5777\text{K}$).
- la réponse spectrale du détecteur (courbe réelle donnée par le fournisseur).
- la transmission atmosphérique qui dépend des paramètres météorologiques.
- l'incidence du rayonnement.

D'après des données numériques et réelles de la puissance solaire extraterrestrielle (avant sa pénétration dans l'atmosphère), émise par le WRC (World Radiation Center) qui se base sur le spectre solaire réel, la densité de puissance lumineuse $P_{0-\lambda}$ comprise entre les longueurs d'ondes 0 et λ sont tabulées pour différentes valeurs de λ [28]. A partir du tableau offert, on extrait $P_{0-2.5} = 13223.16 \text{ W/m}^2$ et $P_{0-6} = 1363.5 \text{ W/m}^2$.

La puissance reçue par le détecteur entre les longueurs d'onde 2.5 et 6μ , correspondant en gros à sa fenêtre sensible, vaut $P = A \cdot \Delta P$ et est de l'ordre de 0.2 mW. On remarque qu'elle est du même ordre de grandeur que la puissance du laser, elle génère ainsi sur le détecteur un courant comparable.

En tenant compte de la transmission atmosphérique, considérée pour une atmosphère standard (en teneur de vapeur d'eau et des différents gaz, l'ozone entre autre) par un ciel clair, la puissance reçue au niveau du sol est réduite de moitié.

Ces valeurs ainsi rapprochées rendraient l'expérience, menée avec pareil matériel, inexploitable à l'air libre sans apports techniques pour réduire l'effet du rayonnement solaire.

On devrait préalablement réduire l'ouverture numérique du détecteur par une limitation spatiale de son champ de vision et/ou utiliser des filtres interférentiels de bande passante très réduite au voisinage de la longueur d'onde de travail.

III.3.4 Détection synchrone

Le détecteur est très sensible, il nous est possible de lire des signaux de l'ordre de 50 μV sur la détection synchrone. Nous disposons d'un amplificateur à détection synchrone EG&g, modèle 124A.

Le principe du traitement d'un signal S_{in} , modulé à une fréquence f , avec un amplificateur à détection synchrone, consiste à le superposer à un signal de référence S_{ref} de même fréquence f . Il moyenne ensuite ce produit sur un certain intervalle temporel T .

Le moyennement du produit $S_{ref} \cdot S_{in}$ sur une période T va éliminer les fluctuations qui sont à une échelle temporelle inférieure à T . C'est un filtrage des hautes fréquences. Il faut assurer la condition $f < 1/T$ afin que le signal de sortie inclut le signal utile à la fréquence f . Quant au bruit, il ne réside que la composante à la fréquence f .

Le signal de sortie S_{out} , qui est continu, est proportionnel à l'amplitude du signal d'entrée S_{in} .

III.4 Etalon Fabry-Perot

Dans le cas de nos expériences, l'interféromètre Fabry-Perot, considéré comme un filtre, est utilisée comme étalon permettant de mesurer les écarts spectraux entre les raies d'absorption. Il s'agit d'une lame à faces parallèles de Ge de diamètre d'environ 4cm et d'épaisseur d'environ 2cm. Il est placé à la sortie de la cellule à gaz, perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau (incidence normale).

Le rayon lumineux incident traverse sa première face et subit une multitude de réflexion entre les deux plans à surfaces parallèles. Les coefficients de réflexion R et de transmission T varient en fonction de la longueur d'onde, l'épaisseur du FP et l'angle d'incidence.

L'intensité transmise est donnée en fonction de R et T par :

$$I_t = T^2 / (1 + R^2 - 2R \cos \Psi) = T^2 / (1 - R)^2 [1 / (1 + [4R / (1 - R)^2] \sin^2(\Psi/2))] \quad (\text{III.3.a})$$

$$= [T / (1 - R)]^2 [1 + F \sin^2(\Psi/2)]^{-1} \quad (\text{III.3.b})$$

$$= [T / (1 - R)]^2 \mathcal{A}(\Psi) \quad (\text{III.3.c})$$

où : $F = 4R / (1 - R)^2$ et $\mathcal{A}(\Psi) = [1 + F \sin^2(\Psi/2)]^{-1}$ appelée « fonction de Airy » donne le profil des franges en fonction du déphasage Ψ (entre rayons successifs), d'après Vaughan [24].

On représente ci-contre le profil des franges, $\mathcal{A}(\Psi)$, pour différentes valeurs de F :

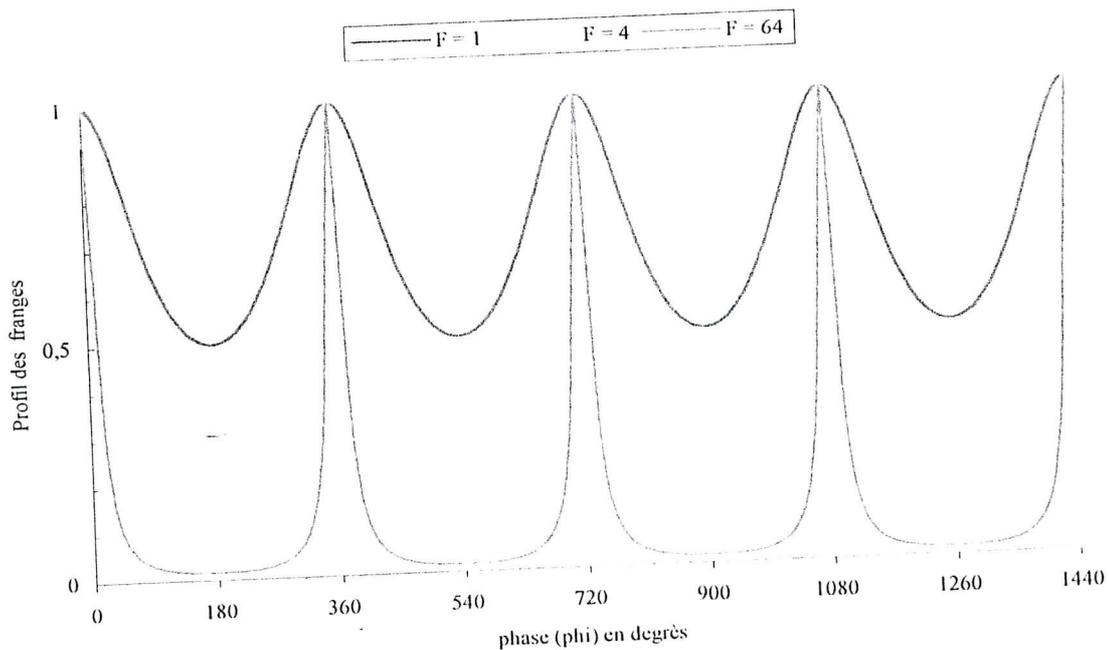


Fig. III.11 : Profil des franges de transmission du Fabry-Perot

Dans la figure III.11, le profil des franges est représenté pour une variation uniforme de Ψ . Des franges régulièrement espacées apparaissent, cette périodicité résulte du terme $\text{Sin}^2(\Psi/2)$. La finesse des franges croît quand le facteur F croît, c.à.d. quand la réflectivité croît. La variation de φ peut être due soit à $1/\lambda$: dans le cas d'un rayonnement polychromatique, θ : variation de l'angle d'incidence ou d : contrôle piézoélectrique des surfaces de la lame. La lame Ge dont nous disposons est à épaisseur fixe. On l'utilise à incidence normale, le seul paramètre qui change est la longueur d'onde λ .

III.5 Conditions expérimentales

Le montage expérimental englobant tous les éléments utilisés est schématisé ci-bas :

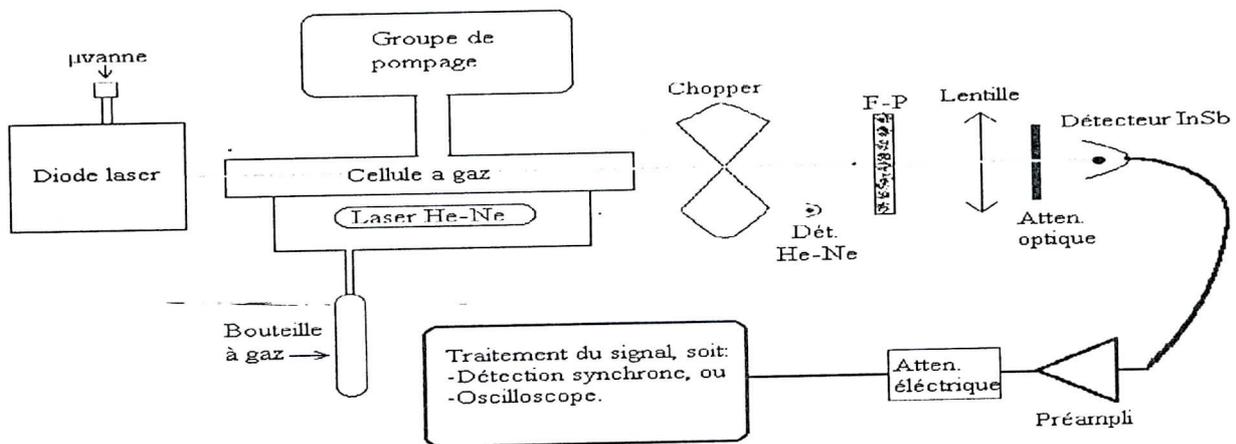


Fig. III.14 : Schéma synoptique du montage expérimental

Il s'agit d'une diode laser, dont le Dewar est doté d'une microvanne destinée à connecter avec le groupe de pompage en cas de nécessité d'un vide plus poussé que celui y régnant.

Elle est suivie, sur le banc optique, par la cellule à gaz constamment connectée au groupe de pompage afin de réguler la pression de gaz régnante. On remarque l'entrée de gaz qui se fait sur les extrémités, les jauges de mesure de pression sont raccordées au milieu de la cellule (non représentées sur la figure).

Le chopper est placé juste derrière la cellule. Cet emplacement est dicté par le manque d'espace entre la diode et la cellule à gaz où le chopper devrait être (position idéale afin de réduire la modulation du rayonnement ambiant qui peut troubler la mesure). Il s'agit d'un moteur tournant à une vitesse fixe de 9000 tr/min, soit une fréquence de rotation $f_{\text{rot}} = 150\text{Hz}$, il est porté par un support fixé à son tour par vis sur le banc optique. Sur l'arbre du moteur, on place un disque tournant qui permet de chopper le faisceau lumineux. Afin de varier la fréquence

de modulation f qui vaut $f_{rot} \times$ (nombre de trous du disque utilisé), on dispose de plusieurs disques : à 8, 12 et 16 trous. Le diamètre du trou $d = 2$ cm est voisin de celui du faisceau.

Un laser He-Ne est placé parallèlement à la cellule à gaz, son faisceau passe à travers le chopper et subit la même modulation que le faisceau IR. Un détecteur adéquat est placé sur sa trajectoire et fournit le signal de référence nécessaire à la détection synchrone.

Sur un support amovible, on dispose de la lame Ge utilisé comme un étalon Fabry-Perot utilisée pour l'étalonnage des spectres enregistrés.

Une lentille convergente, en CaF_2 , de distance focale $f = 15$ cm, est utilisée pour focaliser le faisceau IR sur le détecteur.

On montre sur ces Clichés l'ensemble du montage expérimental, vu sous différents angles :

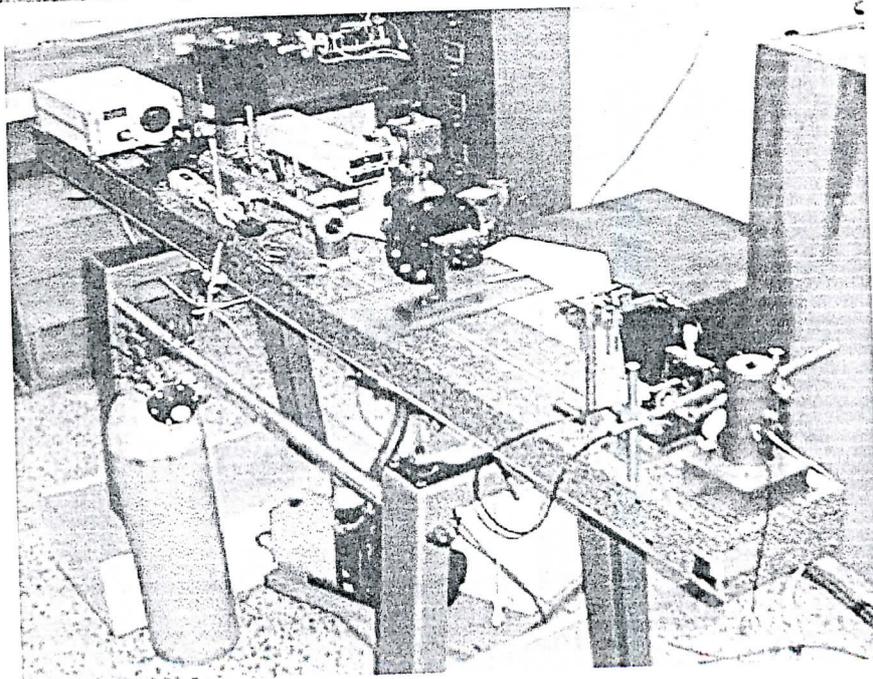
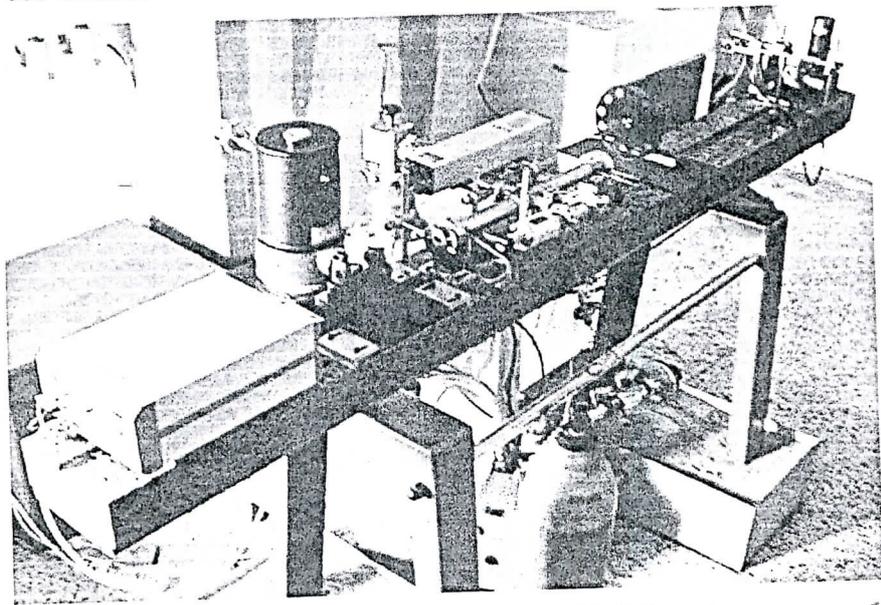


Fig. III.15 : clichés du montage expérimental

Le détecteur à InSb est placé sur l'extrémité du banc. Il est raccordé à son préamplificateur puis vient la chaîne de mesure.

La configuration du bloc de détection, utilisée tout au long de nos mesures, comporte outre le détecteur et la détection synchrone (lue généralement sur un multimètre), des atténuations à différents stades sur la chaîne de mesure.

Le schéma synoptique de la chaîne de mesure est représenté ci-bas :

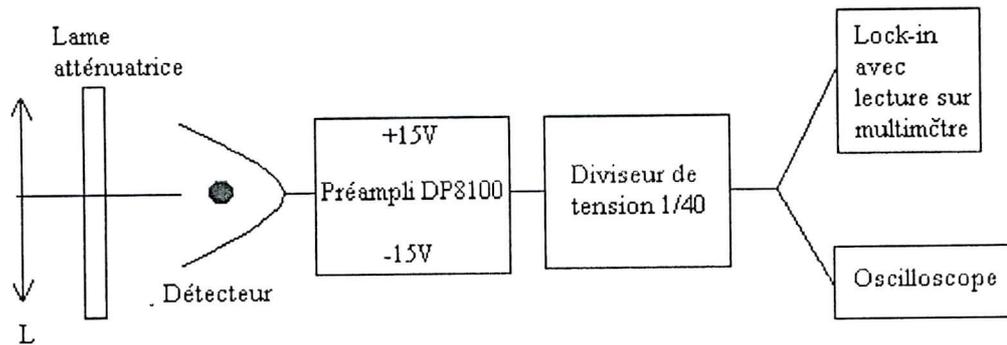


Fig. III.12 : Schéma synoptique de la chaîne de mesure

Pour que le préamplificateur ne sature pas, il fallait utiliser des atténuateurs optiques pour réduire la puissance lumineuse irradiant le détecteur. Nous disposons d'un ensemble de lames avec différents facteurs atténuateurs, dont les plus utilisées sont à 9.1, 4.1 et 2.1.

L'utilisation de la détection synchrone, sachant que son calibre maximal est 500mV, nécessite une atténuation additionnelle. Nous avons alors utilisé un diviseur de tension qui apporte une atténuation de 1/40.

Le gain du préamplificateur étant réglable entre 130 V/A et 10 V/A, il n'y a pas d'influence sur le rapport signal au bruit. En effet, les mesures enregistrant la puissance du laser et le bruit du détecteur aveugle montrent bien que le rapport 13 est vérifié lorsqu'on passe du gain max au gain min. Ce rapport vaut 7500 d'après le Data-sheet. Nous avons choisi de travailler dans la configuration du gain minimum vu la superfluité d'une amplification, la qualité signal/bruit reste conservée.

On a remarqué que la puissance lumineuse, calculée en choppant le faisceau sans aucune atténuation, commence à être écrêtée dès qu'elle atteint la valeur typique de 13 V (l'ampli étant polarisé à ± 15 V). Il fallait donc introduire des atténuations pour la réduire.

Nous avons opté pour l'utilisation, en plus d'un diviseur de tension, des lames dont les facteurs atténuateurs ont été directement calculés. Le diviseur de tension a pour effet d'atténuer le bruit et le signal utile. L'utilisation des lames d'atténuation, qui n'ont d'effet que sur le signal utile, est justifiée par la possibilité de modification s'il y a besoin de varier le coefficient d'atténuation.

La puissance lumineuse calculée dans cette configuration avec une atténuation optique /8 (utilisée généralement), lue sur oscilloscope, est de l'ordre de 400 mV.

Voyons ci-après une photographie des différents appareils de mesures. On remarque, sur le rack de bas en haut, l'ampli à détection synchrone, l'oscilloscope et l'alimentation ± 15 V conçue au laboratoire, le multimètre (en noir) et le générateur de fonctions. On peut aussi voir sur le banc optique le détecteur et la lame fixée avec le bras en L (juste avant le détecteur).

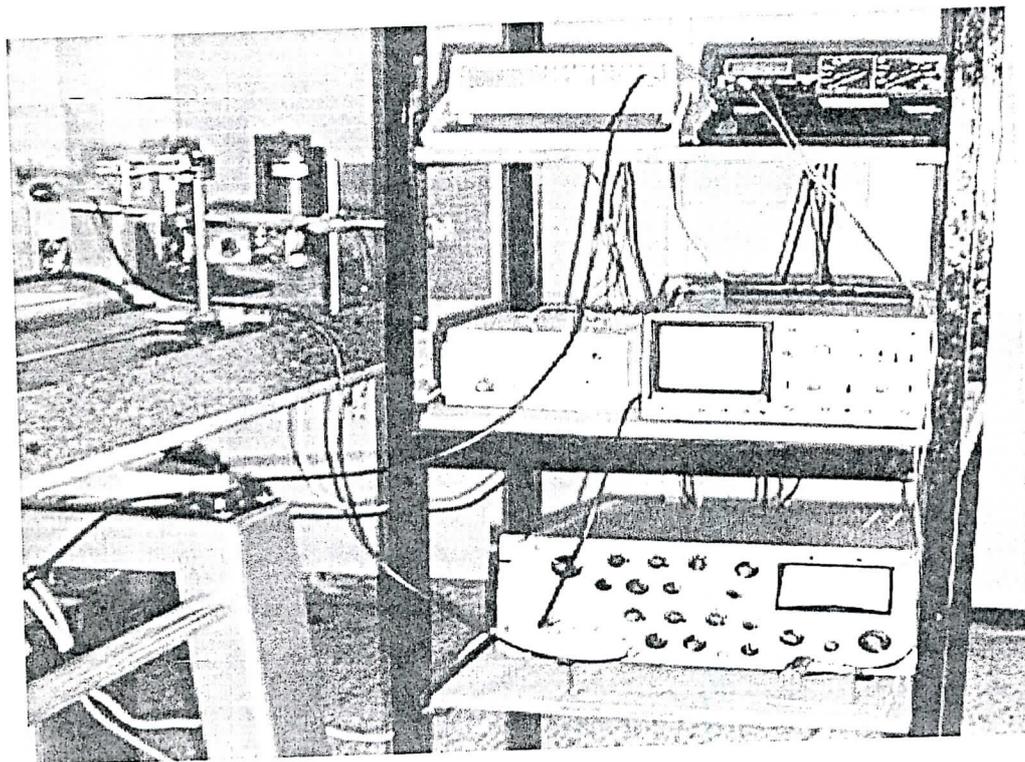


Fig. III.13 : Appareils de mesures.

Lorsqu'on visualise le signal de sortie sur oscilloscope, on prend des clichés grâce à un appareil-photo numérique.

Troisième partie :

Résultats expérimentaux

- Portion observé à $T = 91.5 \text{ K}$
- Branche Q observée
- Raies P
- Raie R
- Raies non-définis à $T = 93 \text{ K}$
- Mesures à l'atmosphère libre

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les paramètres expérimentaux et leurs influences.

Les objectifs expérimentaux posés nous ont conduit à adopter une démarche en trois étapes qui peut être résumée comme suit :

- Tout d'abord, on se propose de montrer la possibilité de détecter le CH_4 avec ce montage expérimental. Dans ce cas, la cellule de gaz ne contient que du CH_4 .
- En second, on va essayer d'apprécier la sensibilité ou seuil de détection du banc de mesure en diminuant progressivement la pression partielle du gaz dans la cellule.
- Enfin, comme dernière étape, on essayera de voir si le banc permet de travailler dans des conditions réalistes c.à.d. détecter dans l'atmosphère libre. C'est le but final à long terme de ce projet.

Nous avons une marge $\Delta\lambda$ que nous pouvons balayer en faisant varier le courant d'injection et la température de fonctionnement. Pour observer des raies d'absorption (calcul d'intensités relatives), une modulation du courant suffit. Dans le but étant de varier uniformément la longueur d'onde, le signal généralement utilisé est la rampe de courant. Le signal de modulation appliqué est un signal triangulaire, la sinusoïde engendre un aplati autour de son sommet alors que le carré induit des battements aux changements d'état. Lorsqu'il s'agit de calcul réel d'intensité et /ou de détection synchrone, il faut alors moduler avec le chopper. Les différentes mesures que nous avons faites nécessitent : la source d'émission (DL + les optiques de focalisation), la cellule à gaz, le FP, les lames d'atténuation, la lentille, le détecteur + ampli.

On se propose d'abord de justifier le choix que nous avons retenu pour la fréquence de modulation. On observe ensuite un exemple des différents sauts de modes du faisceau laser pour une température de fonctionnement fixe.

On présente alors les spectres d'absorption du méthane. Un balayage en température et courant nous permet de visualiser une portion de la bande ν_3 du méthane. On identifie les raies observées en les attribuant à l'isotope adéquat, sans oublier quelques raies parasites appartenant à d'autres espèces chimiques. On observe l'effet de la pression sur la forme du spectre entre perte de résolution et l'apparition de raies faibles. On termine par la détection du CH_4 dans l'atmosphère où on distingue les raies qui restent encore exploitables.

VI.1 Choix de la Fréquence de modulation

Dans le but de déterminer la meilleure fréquence de modulation à adopter, nous avons étudié la réponse quantitative et qualitative du détecteur en variant la fréquence.

Pour ce faire, on a choisi de moduler le courant de la diode avec un signal sinusoïdal. Le courant de fonctionnement étant fixé à 346.5 mA (émission pour laquelle on a un signal presque pur) et l'amplitude de modulation valant 200mV crête à crête. Le signal de référence est le signal incident modulé qui traverse l'étalon sans être passé par la cellule à gaz (cellule vide).

On visualise sur l'oscilloscope le signal et en faisant varier la fréquence de modulation, on a noté les variations de l'amplitude de la réponse qu'on représente dans la figure VI.1.

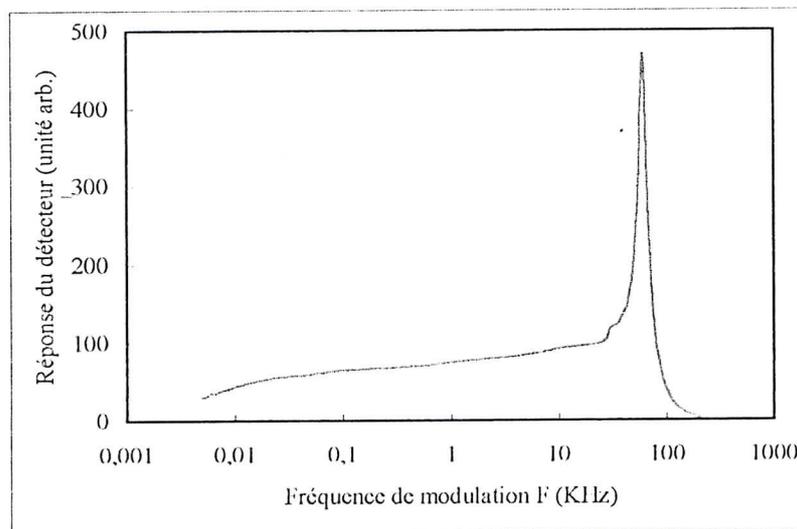


Fig. VI.1 : Réponse du détecteur en fonction de la fréquence de modulation

D'après cette courbe, on remarque que la réponse augmente progressivement en fonction de la fréquence de modulation dans l'intervalle [0.01 - 20] KHz. Elle augmente ensuite rapidement et présente un pic de réponse autour de la fréquence 60 KHz (environ 5 fois plus important que la première portion du graphe). Elle chute suivant une allure exponentielle et devient très faible pour les fréquences au-delà des 100 KHz.

Nous avons choisi de travailler à basse fréquence afin de ne pas solliciter le détecteur en hautes fréquences lors de l'utilisation du Fabry-Perot. En effet, pour des taux de modulation assez élevé, lorsqu'on utilise la lame F-P plusieurs franges par période apparaissent. Désignons par N leur nombre (généralement grand de l'ordre de 10) et f la fréquence de

modulation (typique 100 Hz), le détecteur reçoit un signal de fréquence : $N.f$ ($Nf \approx 1$ KHz). Une fréquence de modulation de l'ordre de 100 Hz paraît raisonnable à toute expérience.

On représente ci-après différentes photos mettant en évidence la dégradation du signal avec l'augmentation de la fréquence. Le laser fonctionne à la température de 91.6 K.

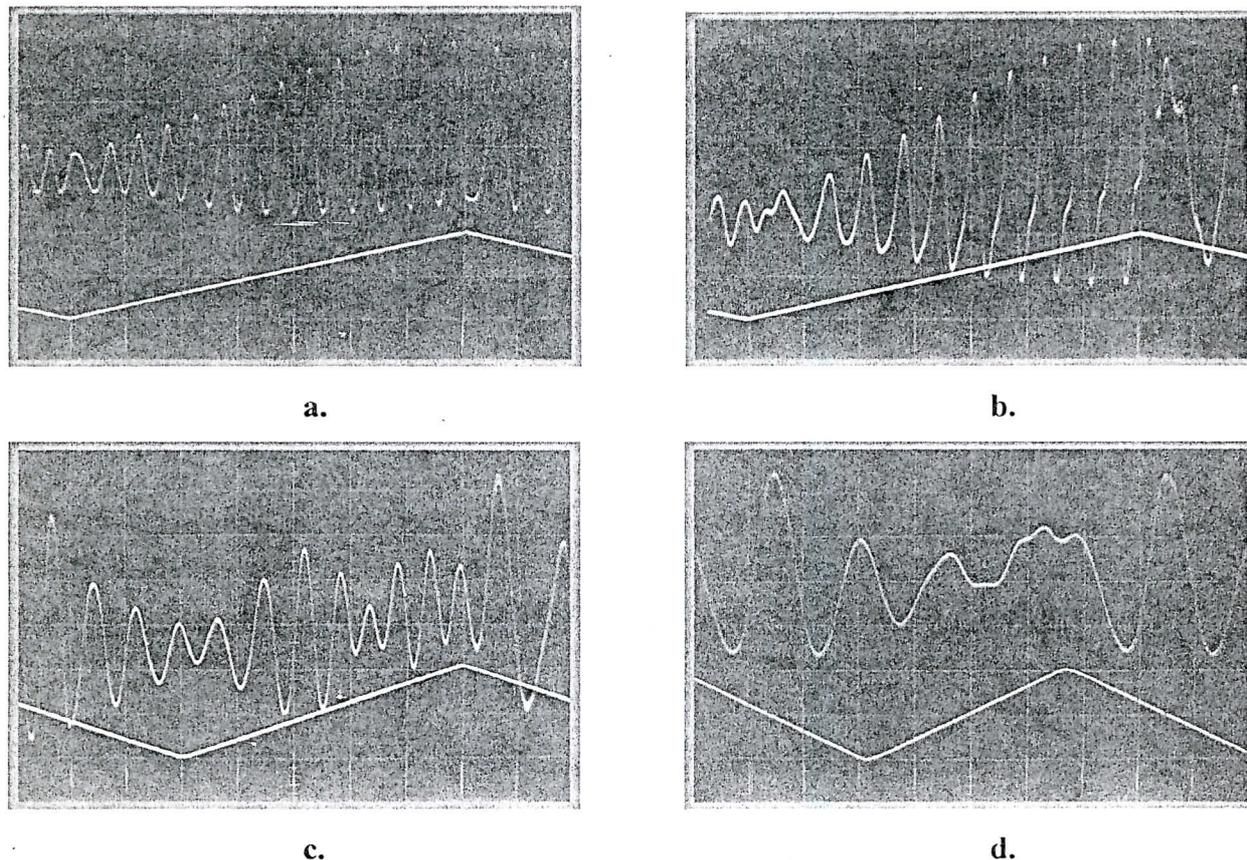


Fig. VI.2 : Signal d'étalonnage à différentes valeurs de la fréquence.

a. $f = 140$ Hz. b. $f = 1.4$ KHz. c. $f = 5$ KHz. d. $f = 14$ KHz.

Ces enregistrements sont fait pour un courant et un taux de modulation fixes. On remarque le début de dégradation pour la fréquence 1.4 KHz (perte de formes régulières), puis elle évolue jusqu'à la perte de symétrie sur une période pour les fréquences 5 KHz et 14 KHz.

Pour les valeurs extrêmes, très basses fréquences (≤ 5 Hz) et très hautes (≥ 150 KHz), le signal présente des déformations le rendant inexploitable. La meilleure forme obtenue, qui approche le plus possible un signal pur, a été enregistrée au voisinage de 100 Hz.

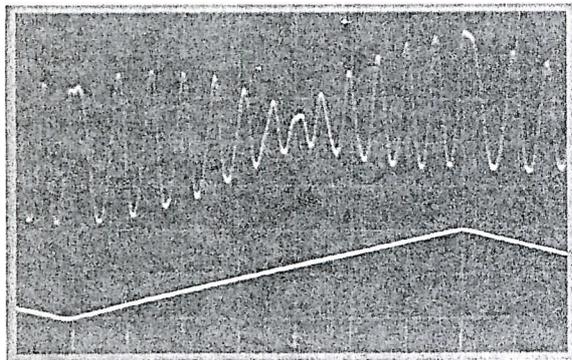
Tout au long de nos expériences, le besoin de moduler avec de grandes amplitudes s'impose pour voir la continuité du spectre. Il nous convient alors de travailler à basses fréquences de modulation. Nous avons choisi de moduler à 100 Hz où 140 Hz.

VI.2 Sauts de modes

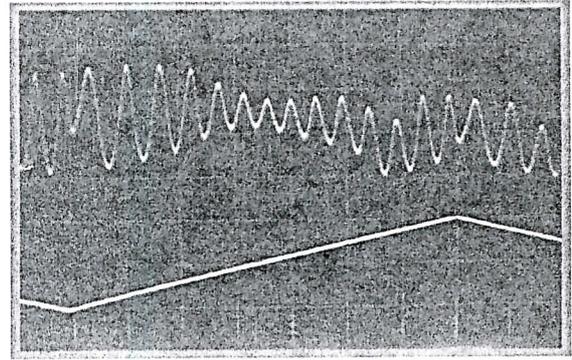
L'observation des sauts de modes est possible à travers l'étalon F-P.

En effet, un saut de mode correspond à un déphasage et/ou un saut d'amplitude dans les modes de l'étalon. On observe généralement une irrégularité dans la succession des pics du F-P accompagnée d'un changement d'intensité net et perceptible.

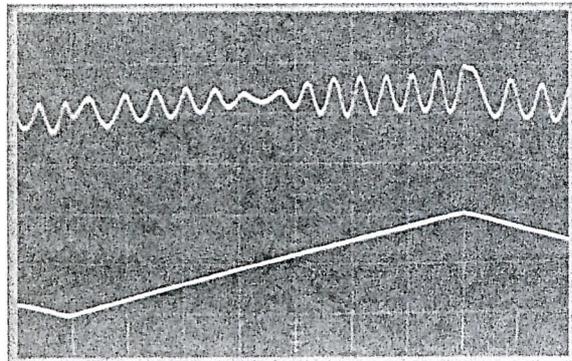
Sur les figures **a**, **b**, **c** et **d**, on observe 4 sauts qui se produisent pour des courants de 346 mA, 365 mA, 390 mA et 410 mA respectivement, c.à.d. espacés de 1.6 cm^{-1} , 2.1 cm^{-1} et 1.7 cm^{-1} .



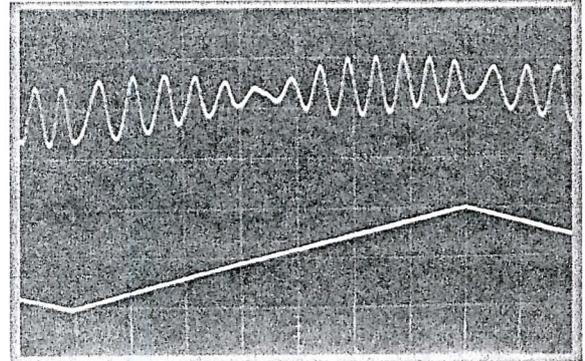
a. $i = 345 \text{ mA}$, $\Delta V = 200 \text{ mV}$. (0.5 T)



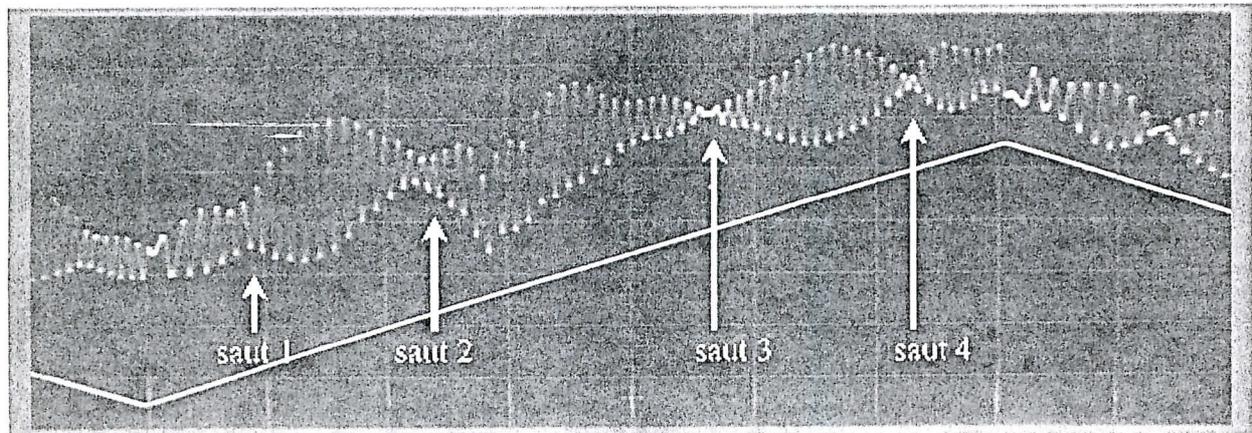
b. $i = 365 \text{ mA}$, $\Delta V = 200 \text{ mV}$.



c. $i = 390 \text{ mA}$, $\Delta V = 200 \text{ mV}$.



d. $i = 410 \text{ mA}$, $\Delta V = 200 \text{ mV}$.



e. $i = 380 \text{ mA}$, $\Delta V = 1000 \text{ mV}$, les quatre sauts ensemble.

Fig.VI.3 : Sauts de modes observés dans le spectre de la diode à 91.5 K.

La figure e regroupe les 4 sauts de mode, on y remarque un creux dans l'intensité entre le 1^{er} et le 2^{ème} sauts, c'est une absorption atmosphérique qui prend lieu dans l'espace libre du banc.

Dans ces figures, on a montré à titre d'exemple les sauts qui peuvent apparaître dans l'émission laser, ils sont caractéristiques à la température de fonctionnement $T = 91.5$ K. Pour d'autres températures, les sauts existent toujours mais pas spécialement au même nombre et avec les mêmes espacements. A chaque température sa distribution modale, on peut le voir sur le data-sheet qui accompagne la diode mais on ne peut pas se fier car on a vu qu'il était erroné. Il y a dérive vers des courants plus élevés quand la température augmente.

VI.3 Absorption et résultats

D'après la figure II.9 , on y représente la portion du spectre balayé par la diode laser, schéma tiré à partir d'Hitran.

Le critère de coupure est fixé à 10^{-22} $\text{cm}^{-1}/\text{mol.cm}^{-2}$, ne mettant en cause que les raies observées (on a éliminé les raies faibles). Pour pouvoir représenter tout le spectre, on doit abaisser le critère de coupure. La valeur minimale de ce dernier, appelé critère de coupure atmosphérique, vaut $3,3 \cdot 10^{-24}$ $\text{cm}^{-1}/\text{mol.cm}^{-2}$ [2].

Pour balayer la région spectrale d'intérêt, en allant par exemple des longueurs d'onde les plus faibles vers les plus élevées, la procédure est la suivante :

1. D'abord fixer la température de la diode, on va pouvoir balayer une portion du spectre d'absorption. On commence par $T = 91.5$ K.
2. Fixer la pression du gaz à une valeur suffisante pour que les raies puissent être visualisées sur oscilloscope. Appliquer une rampe de courant, avec un taux de modulation qui permette d'obtenir Quelques raies ensemble au lieu de raies isolées, ce qui rend l'identification plus facile. La fréquence de modulation ayant déjà été choisie.
3. On fait varier le courant de la diode à partir du courant de seuil (qui varie en fonction de la température) de façon à ce que les clichés pris aient un recouvrement entre eux.

Lors de chaque balayage, il arrive qu'on modifie un des paramètres ΔV , ou P. Augmenter ΔV est fait dans le but de voir plusieurs raies sur le même clichés. Augmenter P induit une plus forte absorption, pour mieux visualiser les raies faibles.

Une fois la première portion spectrale enregistrée et identifiée, on fait varier la température de la diode pour passer à une autre portion du spectre et l'on refait les étapes 1, 2 et 3.

Après avoir fixé les différents paramètres T , P , ΔV , i , on fait passer le faisceau à travers la cellule à gaz et on enregistre la portion du spectre balayé. Juste après et dans les mêmes conditions, on enregistre la transmission du FP en absence de méthane dans la cellule, ce qui constituera le spectre étalon. En utilisant la base de données Hitran, on procèdera alors à l'identification du spectre enregistré en étalonnant les distances séparant les raies d'absorption, puis en les référant à des raies déjà identifiées. Lorsque se produit un saut de mode, référencer de nouvelles raies par rapport à celles déjà identifiées devient impossible. On procède, comme pour les premières raies identifiées, à trouver à partir d'Hitran une structure qui leur est identique.

VI.4 Température de fonctionnement 91.5 K

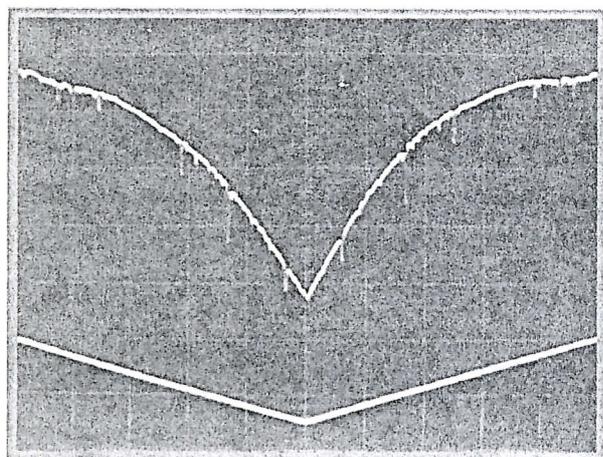
VI.4.1 Observation

On s'est intéressé, dans un premier temps, à faire fonctionner la diode à la température $T = 91.5$ K. On enregistre alors le spectre d'absorption.

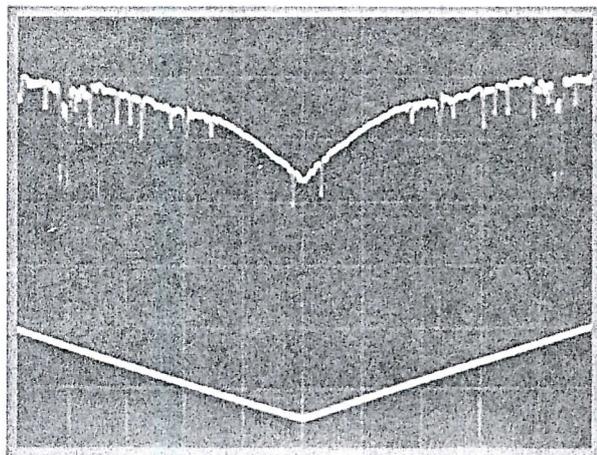
Dans la figure VI.4, comportant les clichés de **a.** à **f.**, on a choisi une pression de gaz égale à 10 mBar, c'est une pression suffisamment grande pour observer d'éventuelles absorptions. Le taux de modulation est de $\Delta V = 300$ mV, soit environ $\Delta i = 29.5$ mA. La fréquence de modulation étant fixée à 100 Hz. Le premier enregistrement est fait pour le courant $i = 264$ mA, proche du courant de seuil qu'on peut remarquer par la croissance rapide de la puissance du laser au début de la rampe de courant. On incrémente le courant avec un pas de 10 mA afin de faire recouvrir les différentes parties du spectre. On observe bien des raies d'absorption fines et distinctes, et sur le cliché **f.**, on observe en plus une structure particulière de largeur spectrale beaucoup plus importante que celles des autres raies. Cette particularité est mieux reprises sur la figure VI.4.g. Cependant, nous étions dans l'impossibilité d'identifier les raies obtenus sur ces figures.

On a constaté que les raies étaient pratiquement toutes inexploitables, et en général, on n'a pas pu les identifier. A l'exception d'une portion de spectre qui comporte 8 raies bien prononcées, observées autour du courant d'injection $i = 327$ mA. Ces raies sont bien résolues, on a pu les reconnaître par comparaison à un spectre de référence tiré de Hitran. La première, très faible en intensité, appartient à l'isotope $^{13}\text{CH}_4$, qui est mieux visualisée pour $P = 10$ mBar. Les 7

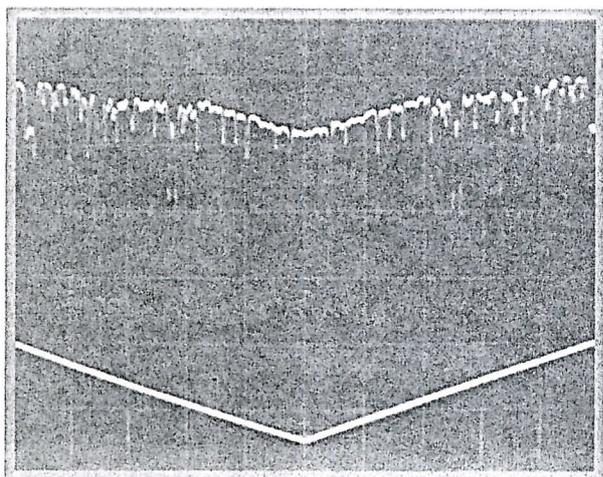
autres raies représentent les premières raies de la branche Q du $^{12}\text{CH}_4$. Elles sont reprises séparément sur le cliché **i** de la Fig.VI.4. On a pu les identifier facilement car leurs intensités relatives sont reproduites conformément à la théorie.



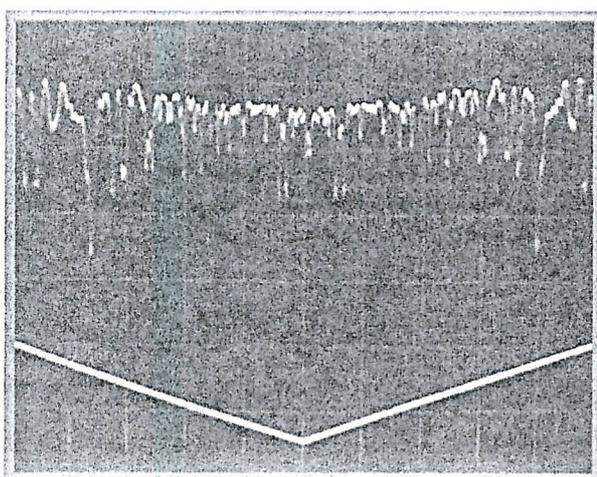
a. $i = 264 \text{ mA}$



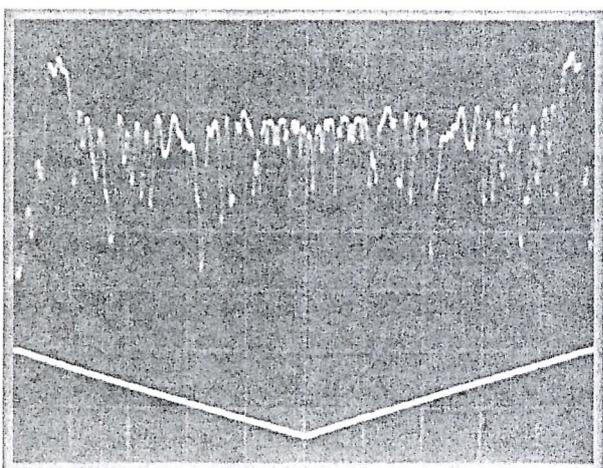
b. $i = 275 \text{ mA}$



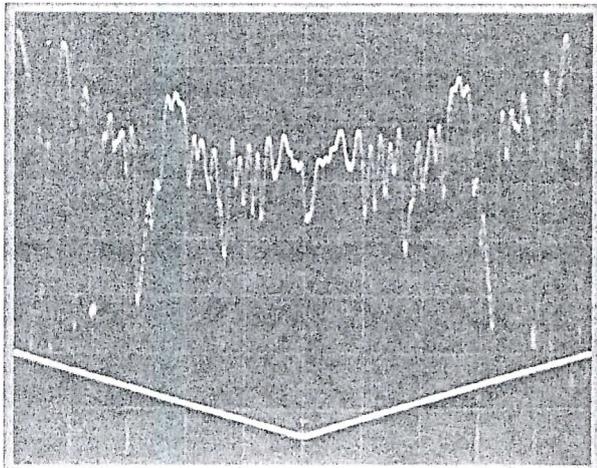
c. $i = 285 \text{ mA}$



d. $i = 295 \text{ mA}$

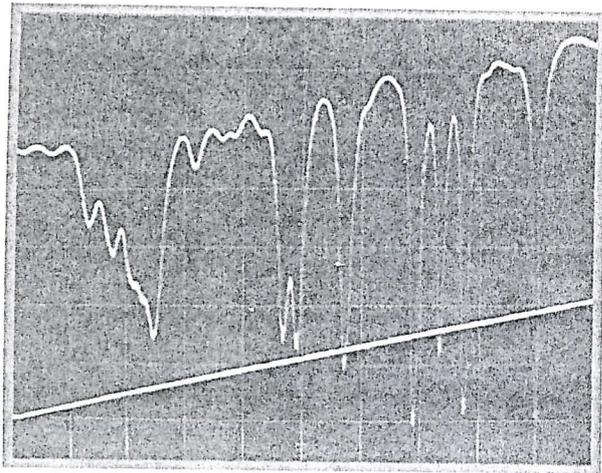


e. $i = 305 \text{ mA}$

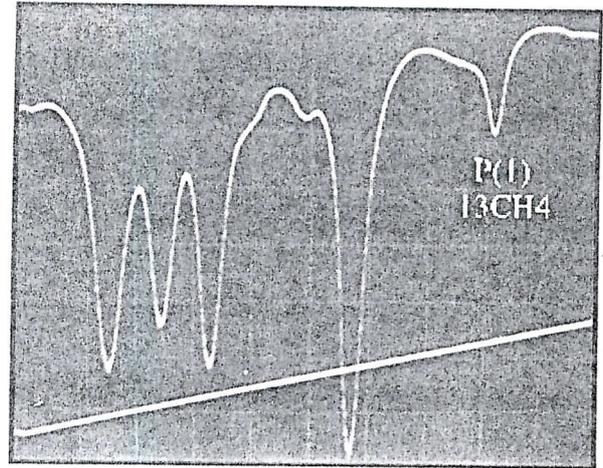


f. $i = 315 \text{ mA}$

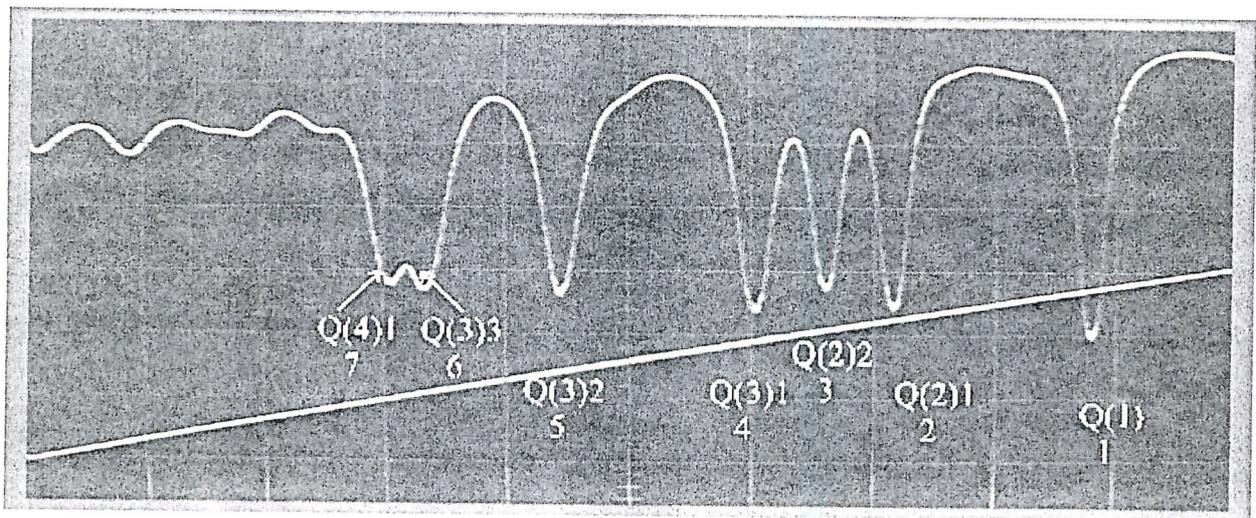
Fig. VI.4 : Portion du spectre observé. $\Delta V = 300 \text{ mV}$. $T = 91.5 \text{ K}$. $f = 100 \text{ Hz}$. $P = 10 \text{ mbar}$.



g. $i = 325 \text{ mA}$, $P = 1 \text{ mBar}$, $\Delta V = 200 \text{ mV}$



h. $i = 329.5 \text{ mA}$, $P = 10 \text{ mBar}$, $\Delta V = 100 \text{ mV}$



i. $i = 327 \text{ mA}$, $P = 10 \text{ mBar}$, $\Delta V = 150 \text{ mV}$

Fig. VI.4 : Suite du spectre observé pour une température de fonctionnement $T = 91.5 \text{ K}$.

Dans ces trois figure, quelques paramètres changent par rapport aux précédents.

Dans la figure VI.4, l'amplitude de la modulation est réduite afin de pouvoir visualiser au mieux la portion du spectre qui nous intéresse.

Le cliché g, enregistré pour une pression de 1 mBar et un taux de modulation de 200 mV (soit 19.6 mA), montre à gauche une structure large sur laquelle on perçoit nettement deux raies. En notant que toutes les autres raies ont un élargissement fin, on penserait que cette structure est soit un ensemble de raies non-résolues, ou alors une raie parasite appartenant à une autre espèce chimique. Nous verrons ces hypothèses plus loin. Sur la droite du cliché on observe sept raies dont un doublet, elles appartiennent toutes à l'isotope principal $^{12}\text{CH}_4$ et ont été identifier comme étant les premières raies Q de la bande ν_3 . La branche Q de cet isotope débute avec la première raie à droite (voir confirmation plus loin avec les data de Hirtran).

VI.4.2 Identification et étalonnage

On représente dans la figure VI.5 la superposition du spectre enregistré et les franges de l'étalon. L'étalonnage des raies se fait par projection sur une ligne graduée en ISL. Le calcul des distances séparant les différentes raies devient facile, par une simple règle de trois.

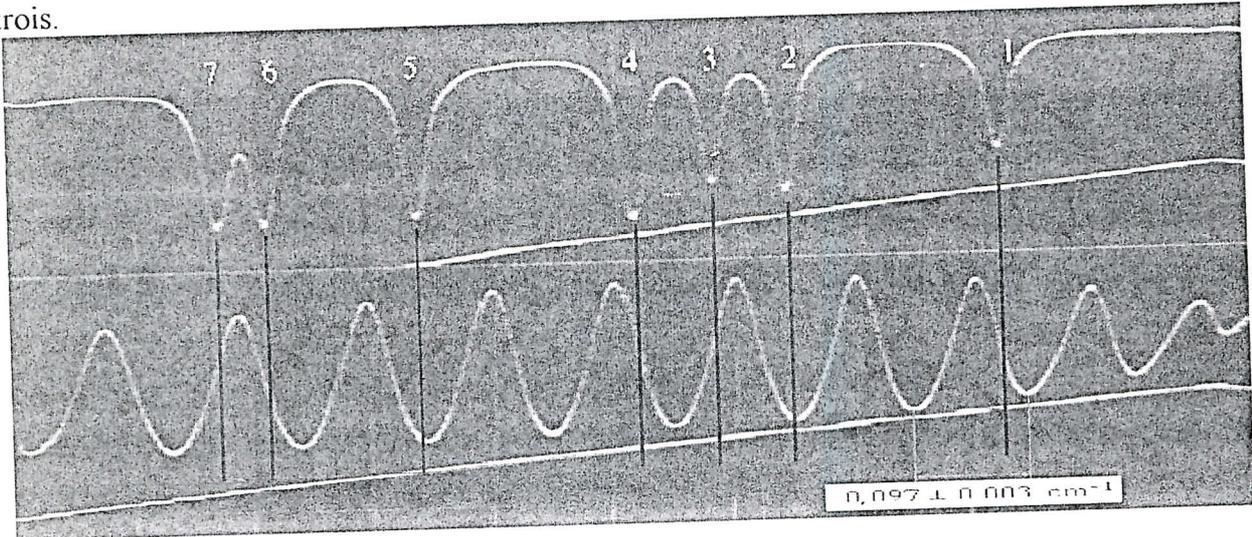


Fig. VI.5 : Etalonnage des raies avec le réseau Fabry-Perot

Dans le cliché **i**, enregistré pour une pression de 10 mBar et un taux de modulation de 150 mV, donc sur un intervalle spectral de 1.25 cm^{-1} , on montre les sept raies qui ont fait l'objet de maintes mesures, ce sont (notée (JC \rightarrow J'C')) :

- Q(1) : une seule composante, la première à droite: $1F_2 \rightarrow 1F_1$ à $3018.8242 \text{ cm}^{-1}$.
- Q(2) : deux composantes, les deux suivantes dans la direction droite \rightarrow gauche, notées : $2F_1 \rightarrow 2F_2$ à $3018.6502 \text{ cm}^{-1}$, $2F_2 \rightarrow 2F_1$ à $3018.5911 \text{ cm}^{-1}$.
- Q(3) : les trois composantes suivantes, dans l'ordre : $3A_1 \rightarrow 3A_2$ à $3018.5288 \text{ cm}^{-1}$; $3F_1 \rightarrow 3F_2$ à $3018.3587 \text{ cm}^{-1}$; $3F_2 \rightarrow 3F_1$ à $3018.2422 \text{ cm}^{-1}$.
- Q(4) : on n'observe que sa première composante (elle est composée de quatre raies), c'est la deuxième raies du doublet, notée : $4F_1 \rightarrow 4F_2$ à $3018.2053 \text{ cm}^{-1}$.

Le cliché **h**, enregistré pour une pression de 10 mBar et un taux de modulation de 100 mV, montre une raie faible à droite des sept autres raies connues. Etalonnée par rapport aux 7 raies du $^{12}\text{CH}_4$ identifiées et d'après la base de données Hirtran, elle appartient à l'isotope $^{13}\text{CH}_4$. Elle est notée P(1) : $0A_2 \rightarrow 1A_1$ et est située à $3019.00156 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectre data qui nous a permis d'identifier nos raies est montré dans la figure VI.6 pour les deux isotopes $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$. La raie noté « 13C 1' » appartient au $^{13}\text{CH}_4$.

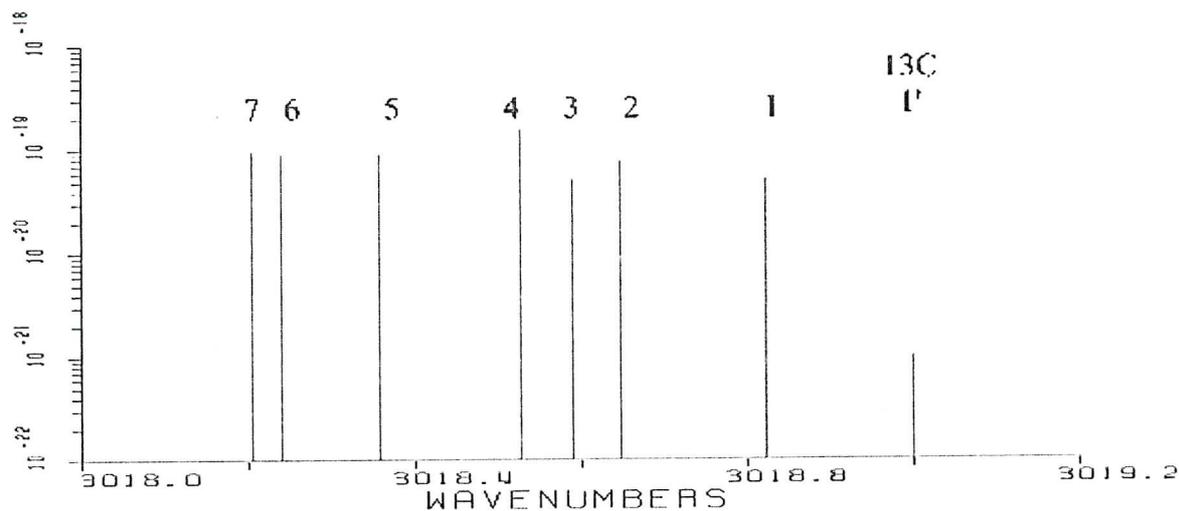


Fig. VI.6 : Raies du $^{12}\text{CH}_4$ et du $^{13}\text{CH}_4$ entre 3018.0 cm^{-1} et 3019.2 cm^{-1} .

VI.5 Spectre de la bande Q observé

En faisant varier la température de fonctionnement de la DL, nous avons pu obtenir de nouvelles raies non observées pour la température 91.5 K.

En effet, si pour une température donnée on n'a pu observer qu'un seul ensemble de raies nettes et résolues, le reste des raies n'étant pas résolues et en plus très faibles, ceci est particulièrement significatif d'un fonctionnement multimode. Seule la portion du spectre correspondant au fonctionnement monomode est exploitable.

Seule la variation de température met en évidence de nouvelles structures, mais toujours sur un petit intervalle spectral ne dépassant pas les 0.6 cm^{-1} , tout en perdant les raies observées à d'autres températures.

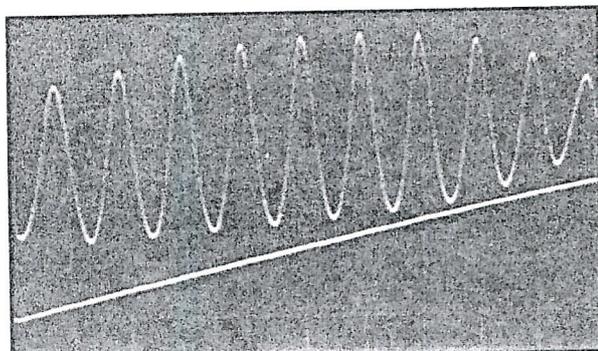
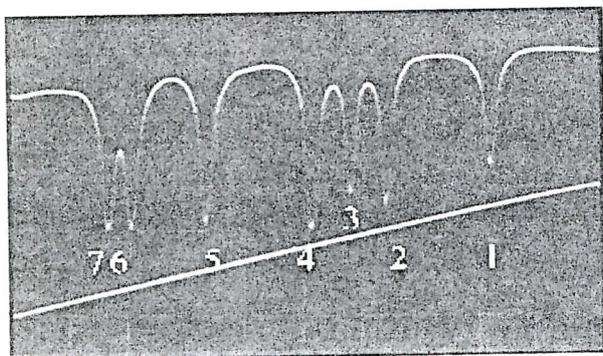
VI.5.1 Observation

En faisant varier alors la température de fonctionnement, sur l'intervalle permis [84, 95] K, nous avons enregistré un certain nombre de raies, dont 24 raies intenses de la bande Q, les trois raies P(1), P(2) et P(3) et la raie R(0).

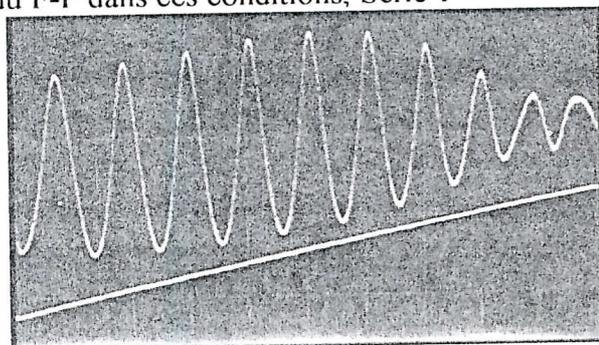
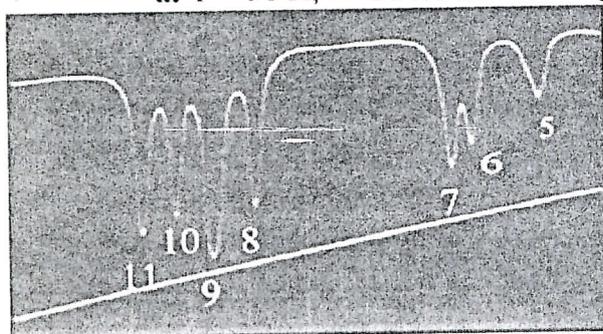
Nous n'avons pu observer le spectre dans son intégralité, à cause des sauts de modes qui éliminent certains intervalles en plus du fonctionnement multimode qui rend plusieurs intervalles non-résolus.

Le spectre enregistré est en fait un montage de plusieurs séries indépendamment observables puisqu'elles sont recordées pour des températures différentes.

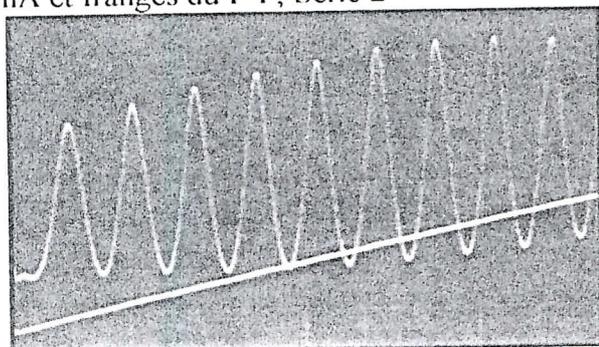
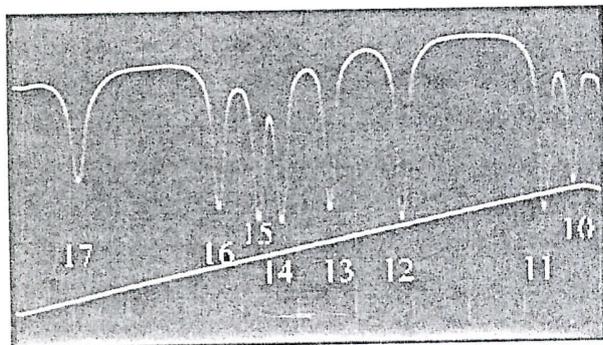
Dans la figure VI.7, on montre sur les différentes figures (a, b, c et d) le spectre appartenant à la branche Q. La modulation appliquée nous permet de visualiser un chevauchement entre les différentes parties observées. La transmission du F-P est enregistrée après chaque spectre.



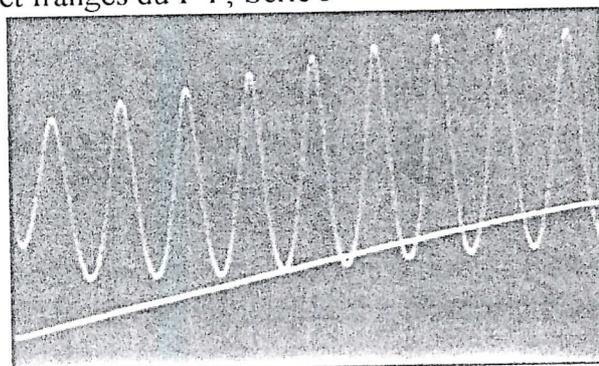
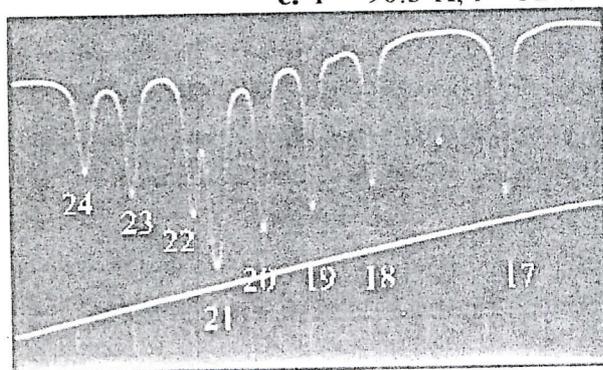
a. $T = 91 \text{ K}$, $i = 334.0 \text{ mA}$ et franges du F-P dans ces conditions, Série 1



b. $T = 90.5 \text{ K}$, $i = 334.0 \text{ mA}$ et franges du F-P, Série 2



c. $T = 90.3 \text{ K}$, $i = 329.0 \text{ mA}$ et franges du F-P, Série 3



d. $T = 89.5 \text{ K}$, $i = 331.3 \text{ mA}$ et franges du F-P, Série 4

Fig. VI.7 : Portion de la branche Q observée et les franges du F-P qui accompagne chaque enregistrement de raies. $P = 1 \text{ mBar}$, $\Delta V = 150 \text{ mV}$.

Sur le cliché **a**, on reconnaît la structure à 7 raies observée à la température $T = 91.5$ K. Elle apparaît mieux résolue pour la température 91 K. En effet, le doublet γ est mieux résolu. Le cliché **b**, en chevauchement avec le cliché **a** avec en commun les raies 5, 6 et 7 de la première série, comporte 4 nouvelles raies dont la raie notée 9 est plus large que les autres. On remarque la dégradation des raies de la première série, entre faiblesse de la raie 5 et perte de résolution sur le doublet. On notera cette série par « série 2 ».

Sur le cliché **c**, on enregistre 6 nouvelles raies. Cette figure est en chevauchement avec le cliché d'avant ayant en commun les raies 10 et 11 de la série 2. C'est la « série 3 ».

Sur le cliché **d**, on enregistre 7 nouvelles raies dont un doublet. La première composante du doublet est plus large que les autres. Pour la continuité du spectre, il y est représenté la raie 17 de la série 3. C'est la « série 4 ».

Après étalonnage, nous avons calculé les intervalles spectraux séparant les différentes raies les unes par rapport aux autres en cascade, c.à.d. la «série 2» par rapport à ceux de «la série 1» ensuite la «série 3» par rapport à la «série 2» et ainsi de suite.

Se basant sur les mesures et par comparaison avec les datas Hirtran, nous avons pu identifier les nouvelles raies. Nous avons établi les portions du spectre références correspondantes aux différentes séries enregistrées. Nous les présentons dans les figures VI.8 et VI.9 suivantes.

On remarque un accord parfait entre nos mesures et la référence Hirtran. Les rapports d'intensité sont respectés et les calculs des intervalles spectraux entre les différentes raies, prenant compte de l'incertitude de calibrage, est généralement bon (voir tableau

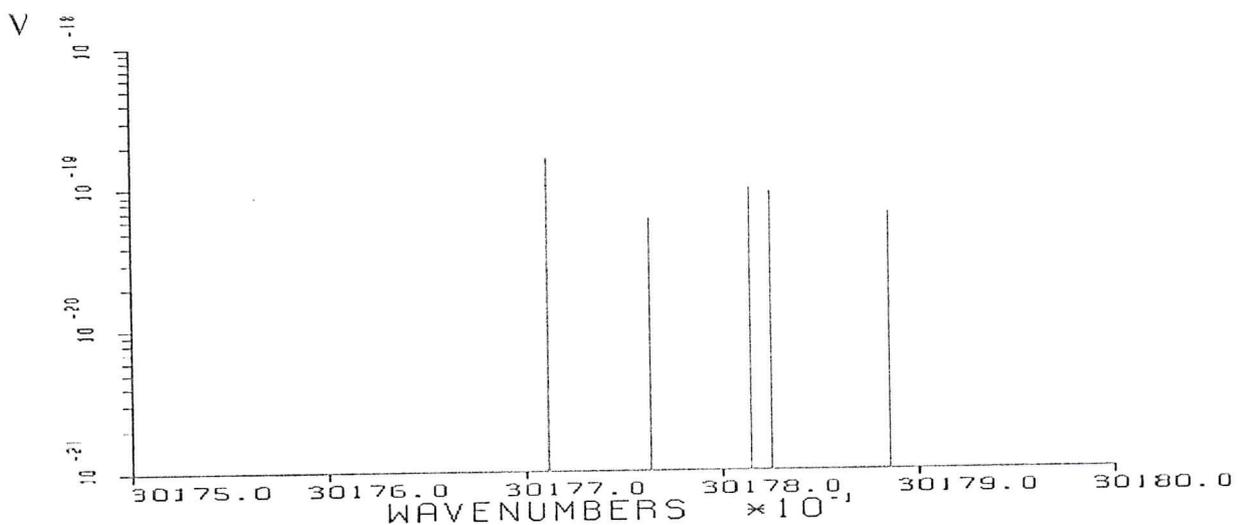


Fig. VI.8 : Série 2 (observée à $T = 90.5$ K)

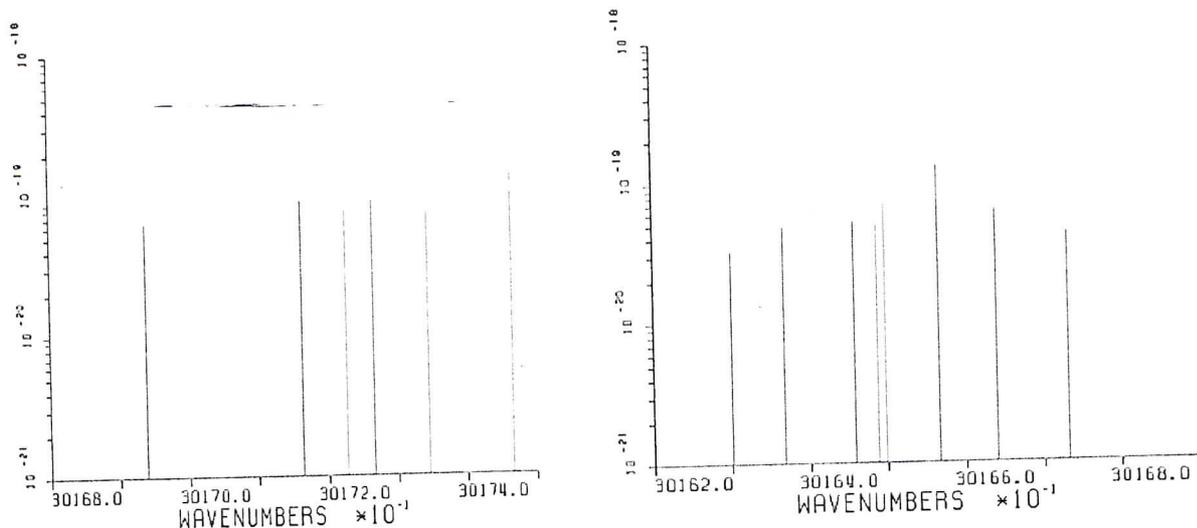


Fig. VI.9 : Série 3 (observée à $T = 90.3 \text{ K}$) et Série 4 (observée à $T = 89.5 \text{ K}$)

Pour la «série 2», on remarque sur la référence l'existence d'un doublet séparés de 0.011 cm^{-1} (voir plus loin), non visible sur l'enregistrement. Il s'agit au fait de la raie 9 qui paraissait plus large que les autres, qui n'est autre qu'une raie composée de deux raies non-résolues, d'où sa largeur plus importante.

Pour «série 4», on peut dire la même remarque concernant le doublet qui correspond à la quatrième raie enregistrée. Le doublet séparé de 0.01 cm^{-1} n'est pas résolu.

En synthèse, on représente sur la figure VI.10 l'ensemble des raies observées auxquelles on donne une numérotation. Elles sont au nombre de 24 raies, les doublets non-résolus étant comptés une fois.

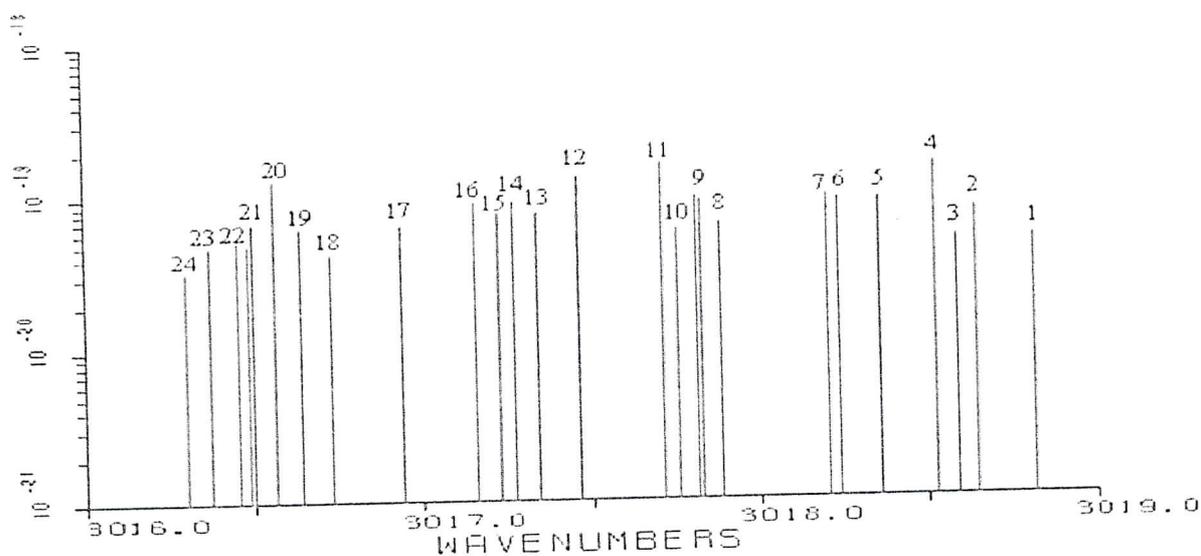


Fig. VI.10 : Vue d'ensemble des raies Q enregistrées

VI.5.2 Comparaison des calculs avec la référence Hirtran

La première série de la branche Q a servi à étalonner le Fabry-Perot et à calculer le taux d'accordabilité de la diode laser en courant .

Les raies des séries suivantes, se basant sur les résultats de l'étalonnage, ont été calculées soit • en repérant les courants de leurs centres. La différence de courant entre une raie inconnue et une raie déjà étalonnée est converti en longueur d'onde.

- en les projetant sur les franges de l'étalon, et convertir le nombre d'ISL en cm^{-1} .

Les raies observées appartiennent généralement à la bande ν_3 de l'isotope principal. Elles sont plus intenses par rapport aux raies des autres isotopes et/ou des autres bandes. Dans tout ce qui suit, tous les résultats présentés appartiennent au $^{12}\text{CH}_4$, les exceptions seront signalées à chaque apparition.

Dans la figure VI.11, on représente le résultats de l'étalonnage du Fabry-Perot. L'axe des Y comprend les écarts en longueurs d'onde (exprimés en cm^{-1}), calculées par rapport à la raie la plus intense, notée 4 dans la série 1. L'axe des X reprend une moyenne sur une dizaine de mesures, donnant les écarts entre les positions des centres de raies en courant, exprimés en mA, toujours par rapport à la raie 4.

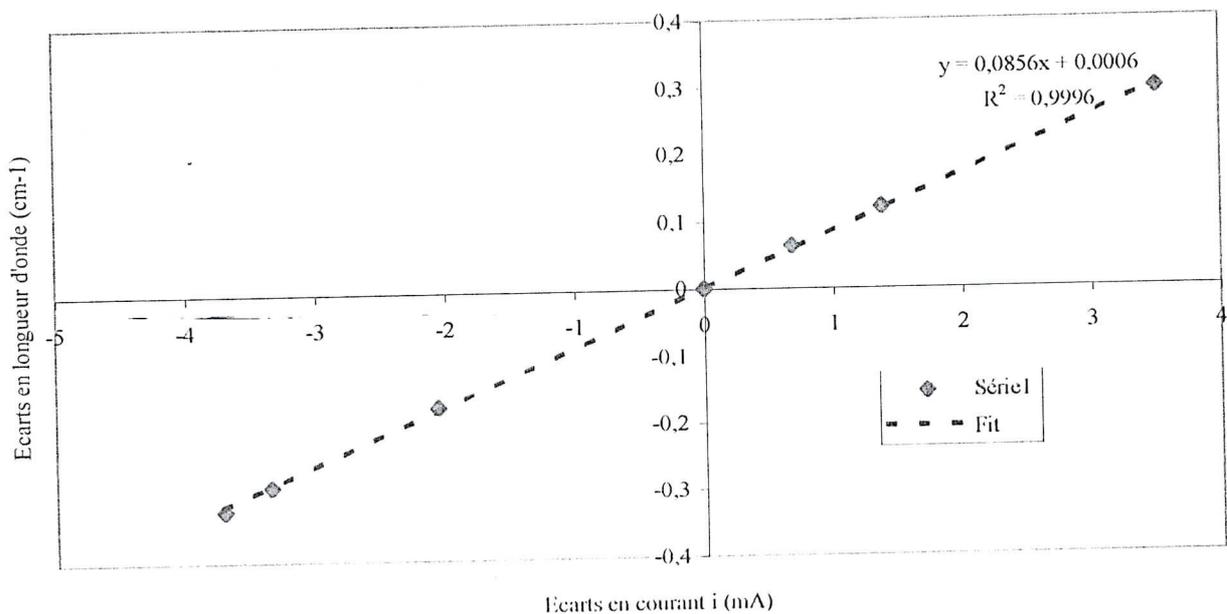


Fig.VI.11 : Etalonnage du F-P

On voit que la courbe de fit de l'étalonnage est une droite passant par l'origine, avec un très bon coefficient de détermination. La pente de cette courbe donne le taux

d'accordabilité en courant. Il vaut $\Delta\sigma/\Delta i = 0.085 \pm 0.008 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$. L'incertitude de cette mesure est due à l'écart maximal entre les courbes $\Delta\sigma = f(\Delta i)$, mesures élémentaires du moyennement, avec la courbe de tendance (non représentées sur la figure).

On présente dans la tableau ci-après le calcul des raies observées, les longueurs d'onde tirées de la référence Hirtran tout en notant les transitions génératrices.

Les transitions génératrices sont exprimées dans le format : J C N \rightarrow J' C', où

- JCN : pour le niveau supérieur. Le label N apparaît s'il y a plusieurs sous-niveaux de même J et C.
- J'C' : pour le niveau inférieur. Le label N' est égal à N (les raies observées sont des raies permises, donc obéissent à la règle de sélection $\Delta N = 0$).

On schématise ensuite, Fig. VI.12, toutes les transitions correspondant aux raies Q, P et R observées. La raie-25 qui ne figure pas dans le tableau correspond à la transition : $8 F_2 2 \rightarrow 8 F_1$ à $3015.9890 \text{ cm}^{-1}$, elle est observée pour une température $T = 93 \text{ K}$ (voir plus loin).

N° raie	ν_{Hirtran} cm^{-1}	$\nu_{\text{cal}} (9\%)$ cm^{-1}	transition	N° raie	ν_{Hirtran} cm^{-1}	$\nu_{\text{cal}} (9\%)$ cm^{-1}	transition
1	3018.8242	/	$1 F_2 \rightarrow 1 F_1$	13	3017.3457	3017.35 ± 0.04	$6 F_2 2 \rightarrow 6 F_1$
2	3018.6502	/	$2 F_1 \rightarrow 2 F_2$	14	3017.2666	3017.28 ± 0.04	$5 F_1 2 \rightarrow 5 F_2$
3	3018.5911	/	$2 E \rightarrow 2 E$	15	3017.2281	3017.24 ± 0.05	$6 F_1 2 \rightarrow 6 F_2$
4	3018.5288	/	$3 A_1 \rightarrow 3 A_2$	16	3017.1631	3017.18 ± 0.05	$5 F_2 1 \rightarrow 5 F_1$
5	3018.3587	/	$3 F_1 1 \rightarrow 3 F_2$	17	3016.9395	3016.96 ± 0.05	$7 F_2 2 \rightarrow 7 F_1$
6	3018.2422	/	$3 F_2 1 \rightarrow 3 F_1$	18	3016.7332	3016.74 ± 0.02	$7 E 1 \rightarrow 7 E$
7	3018.2053	/	$4 F_1 1 \rightarrow 4 F_2$	19	3016.6404	3016.64 ± 0.03	$7 F_1 2 \rightarrow 7 F_2$
8	3017.8858	3017.86 ± 0.03	$4 E 1 \rightarrow 4 E$	20	3016.5656	3016.58 ± 0.04	$6 A_1 \rightarrow 6 A_2$
9	3017.8252	3017.81 ± 0.04	$5 F_2 2 \rightarrow 5 F_1$	21	3016.4982	3016.50 ± 0.04	$7 A_1 \rightarrow 7 A_2$
	3017.8142		$4 F_2 1 \rightarrow 4 F_1$		3016.4881		$6 F_1 2 \rightarrow 6 F_2$
10	3017.7630	3017.74 ± 0.05	$5 E 1 \rightarrow 5 E$	22	3016.4580	3016.46 ± 0.05	$6 E 1 \rightarrow 6 E$
11	3017.7112	3017.70 ± 0.05	$4 A_2 \rightarrow 4 A_1$	23	3016.3689	3016.38 ± 0.06	$8 F_1 3 \rightarrow 8 F_2$
12	3017.4669	3017.48 ± 0.02	$6 A_2 \rightarrow 6 A_1$	24	3016.3015	3016.30 ± 0.06	$8 E 2 \rightarrow 8 E$

Tableau VI.1 : Spectre expérimental et théorique pour la branche Q⁰ de la bande ν_3 du



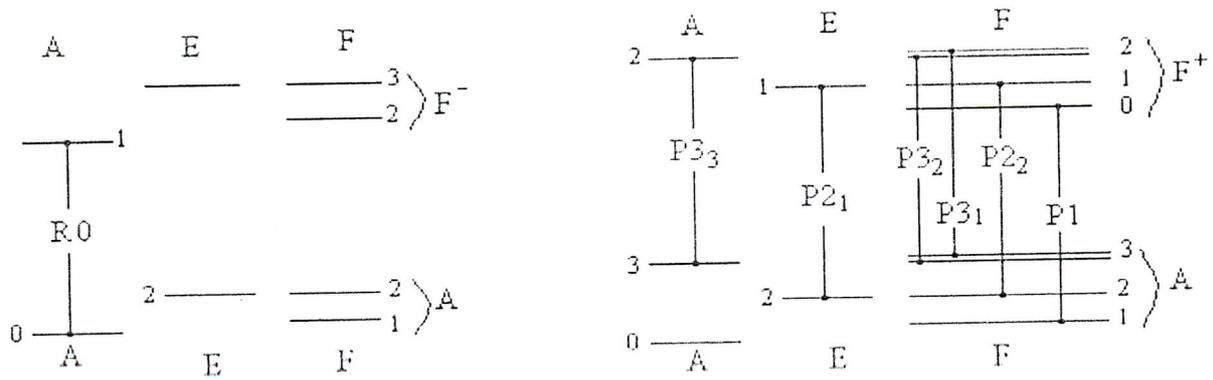
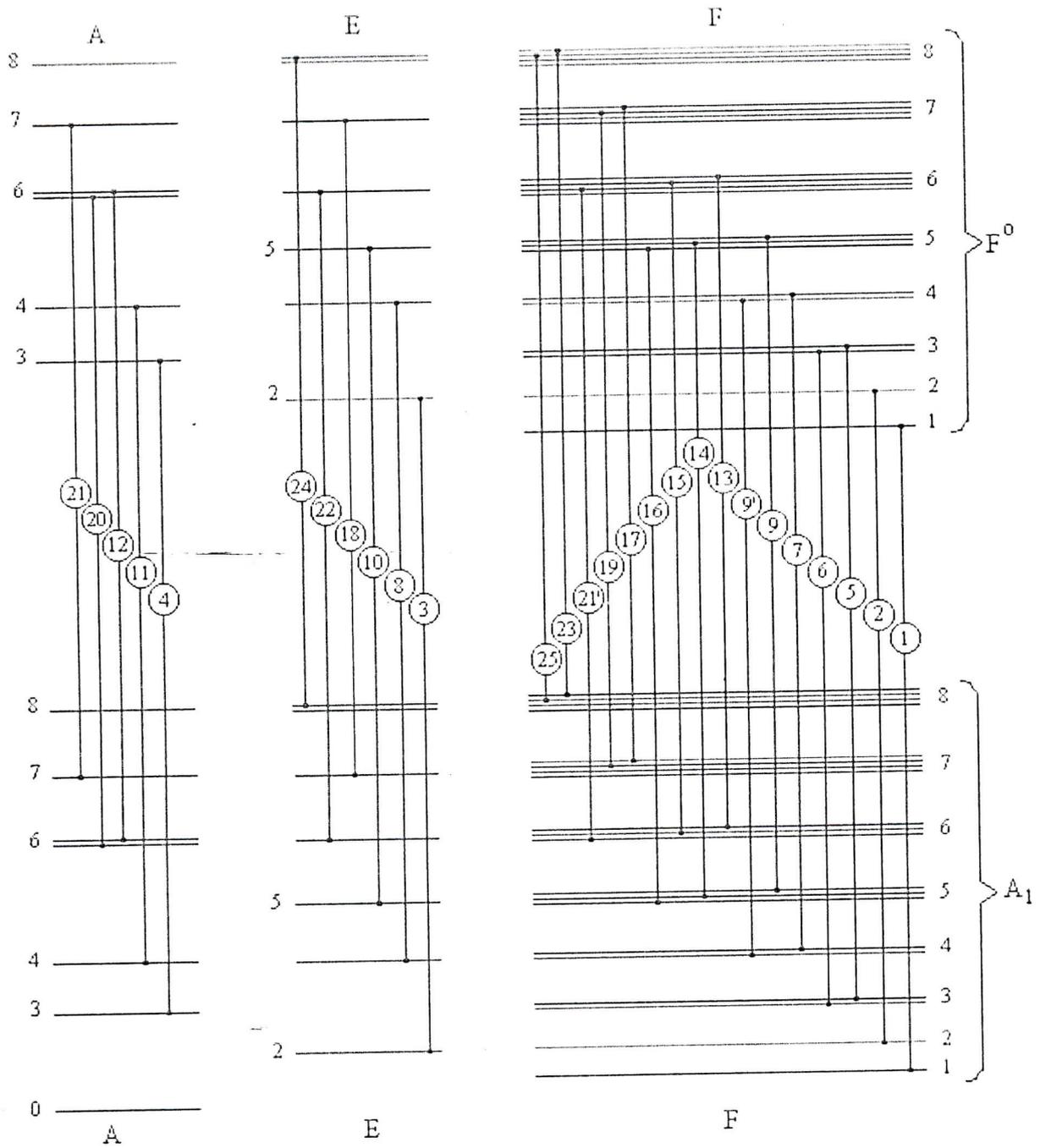
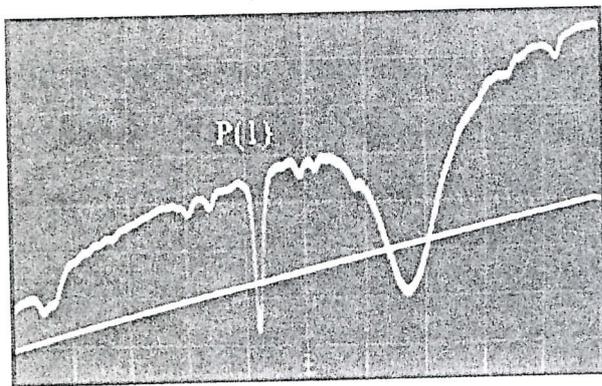


Fig. VI.12 : Majeurs transitions Q et principales raies R et P observées

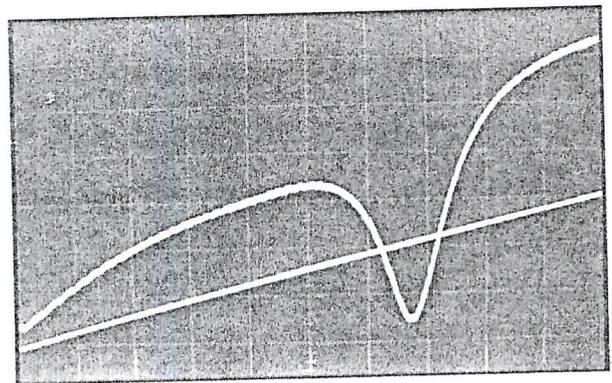
VI.6 Les raies P observées

En faisant fonctionner la diode à basses températures (quand T diminue, λ diminue), nous avons pu enregistrer les trois raies P(1), P(2), et P(3). Avec les faibles taux d'accordabilité en température et en courant, cela n'aurait pu être possible sans d'éventuels sauts de modes qui permettraient d'atteindre les 30 cm^{-1} de séparation entre la première raie Q et la raie P(3).

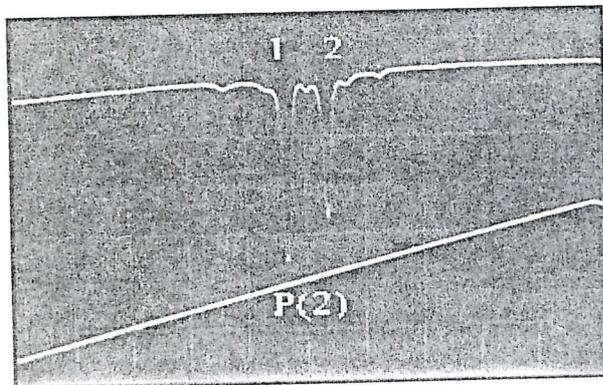
On représente sur la figure VI.13 les observations liées aux trois raies P.



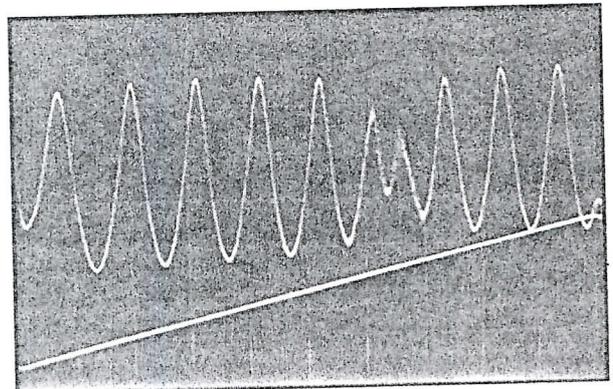
a. $T = 88 \text{ K}$, $i = 308.4 \text{ mA}$



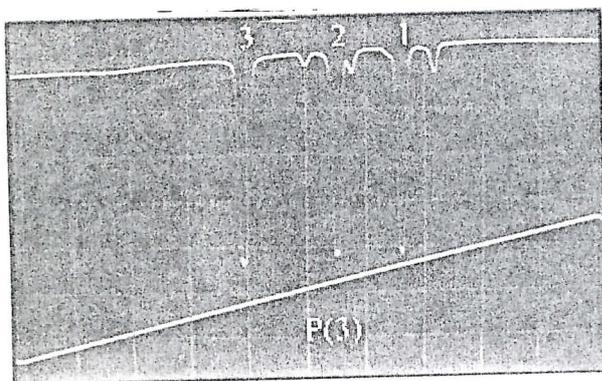
b. Profil d'intensité du faisceau



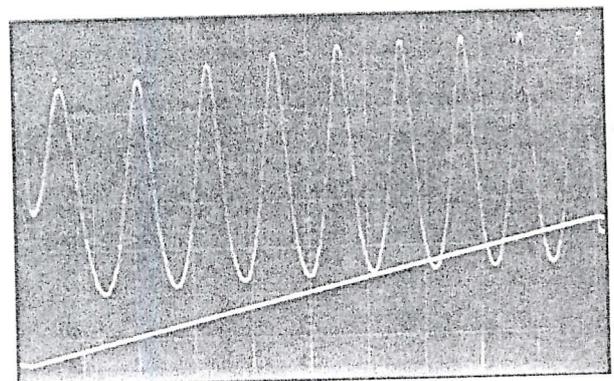
c. $T = 85.5 \text{ K}$, $i = 333.5 \text{ mA}$



d. Franges de l'étalon



e. $T = 84.3 \text{ K}$, $i = 301.2 \text{ mA}$

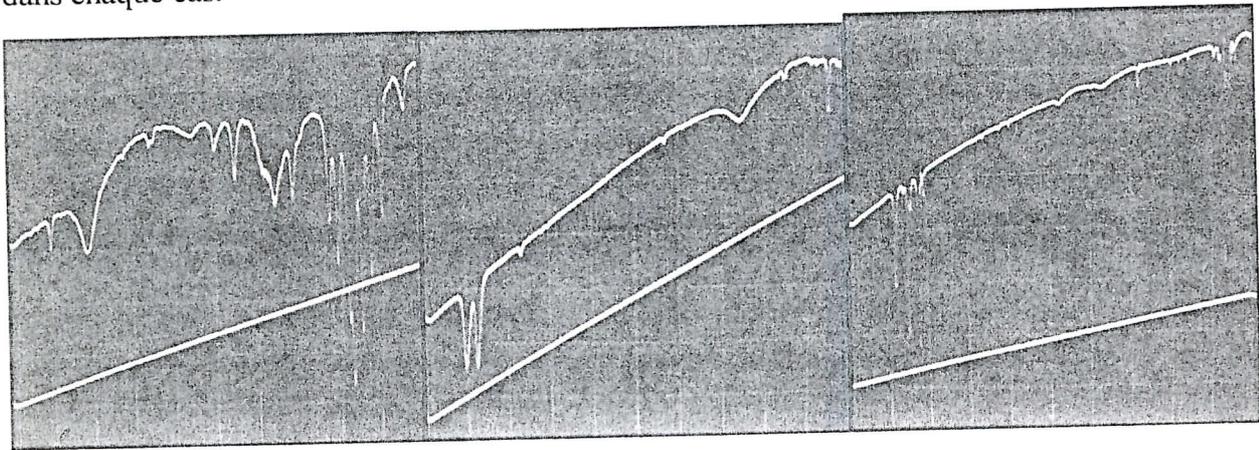


f. Franges de l'étalon

Fig. VI.13 : Les raies P observées. a. P(1). c. P(2). e. P(3)

On remarque, sur la figure VI.13 a, une raie beaucoup plus large que les raies du CH₄ connues. Pour montrer qu'elle est inconnue au méthane, nous avons enregistré dans les mêmes conditions le profil de l'intensité avec la même modulation (càd. en absence de méthane), on remarque alors que cette raie «parasite» persiste toujours. Il s'agit d'une raie de la molécule H₂O, connues pour leurs largeurs excessives par rapport à celles du CH₄ [3].

Afin d'identifier ces raies, nous avons procédé à les enregistrer avec des raies déjà connues. En faisant des modulation de grandes amplitudes, il a été possible d'enregistrer la raie P(1) avec la série 4, les deux raies P(2) avec la raie P(1) et les trois raies P(3) avec les raies P(2), comme montré sur la figure VI.13. nous présentons également l'étalon dans chaque cas.



a. $T = 88.5 \text{ K}$, $\Delta V = 500 \text{ mV}$ b. $T = 88 \text{ K}$, $\Delta V = 500 \text{ mV}$ c. $T = 85.5 \text{ K}$, $\Delta V = 800 \text{ mV}$

Fig. VI.14 : Etalonnage des raies P

Sur la figure VI.14, on prend ces nouvelles raies en chevauchement avec les raies connues. Sur le cliché a, La raie P(1) est prise avec la série 4, pas très bien résolue pour cette température de fonctionnement (on verra plus loin comment se dégrade la série 4 avec la température).

Sur le cliché b, les deux composantes de la raie P(2) sont pris avec la raie P(1).

Sur le cliché c, les trois composantes de la raie P(3) sont prises avec la raie P(2).

Notons qu'on n'observe aucune raie entre elles susceptibles d'appartenir à la branche Q. Se basant sur leurs structures, leurs intensités et leurs espacements (calculé par étalonnage sur les franges de l'étalon, Fig. 13), on déduit qu'elles ne sont autres que les trois premières raies P du méthane très intenses par rapport aux raies interdites dans cette intervalle spectral.

D'après les datas de Hirtran, les transitions génératrices des 3 raies P observées :

- P(1) : à $3009.0113 \text{ cm}^{-1}$, issue de la transition : $0 \text{ F}2 \rightarrow 1 \text{ F}1$. Elle est en mélange avec des raies de la branche Q sur la figure.
- P(2) : $P2_1$: à $2999.0603 \text{ cm}^{-1}$, issue de la transition : $1 \text{ E} \rightarrow 2 \text{ E}$.
 $P2_2$: à $2998.9940 \text{ cm}^{-1}$, issue de la transition : $1 \text{ F}1 \rightarrow 2 \text{ F}2$.
- P(3) : $P3_1$: à $2989.0335 \text{ cm}^{-1}$, issue de la transition : $2 \text{ F}2 \rightarrow 3 \text{ F}1$.
 $P3_2$: à $2988.9323 \text{ cm}^{-1}$, issue de la transition : $2 \text{ F}1 \rightarrow 3 \text{ F}2$.
 $P3_3$: à $2988.7952 \text{ cm}^{-1}$, issue de la transition : $2 \text{ A}1 \rightarrow 3 \text{ A}2$.

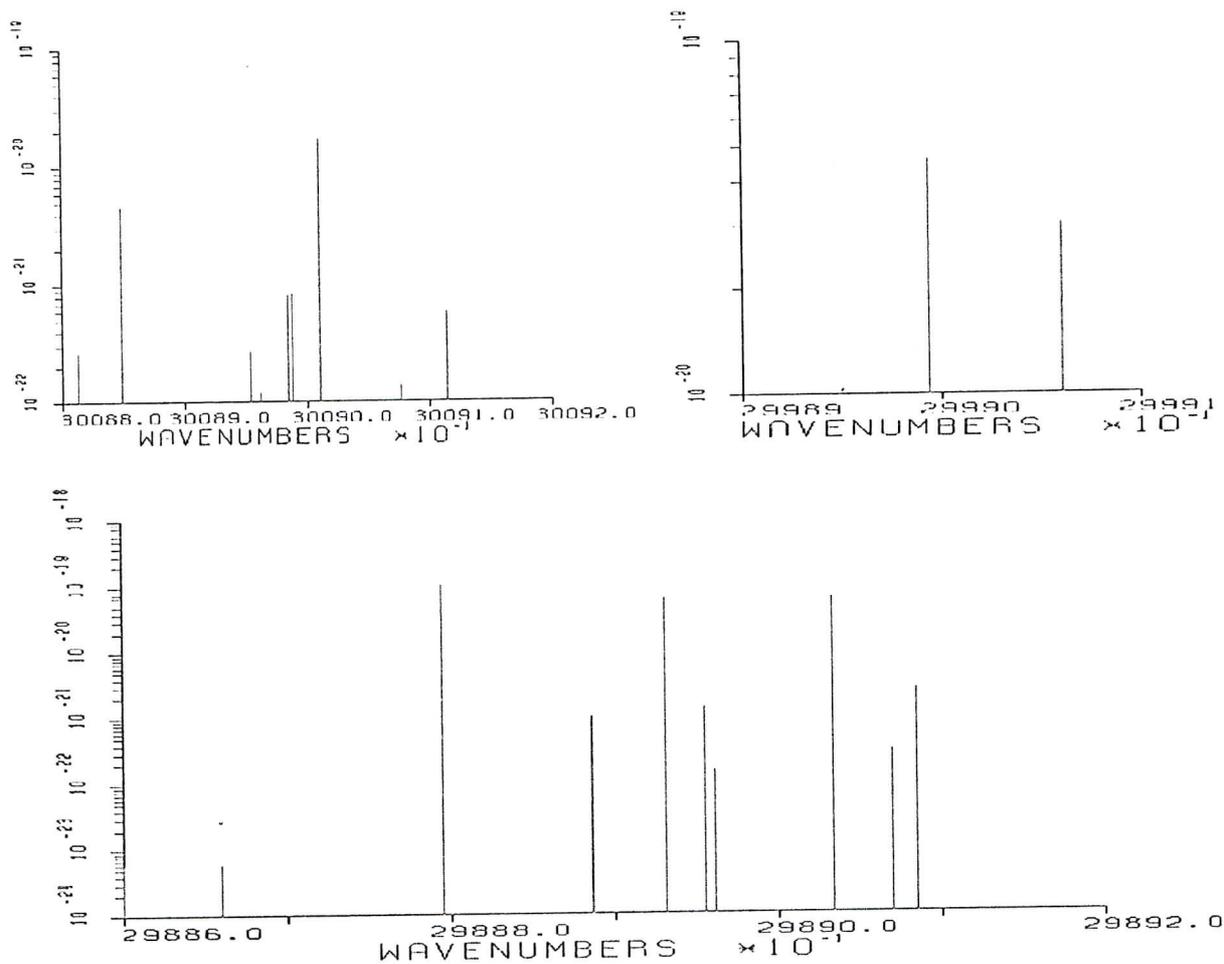
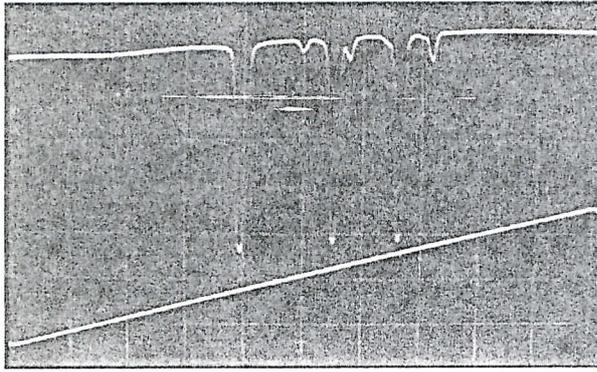
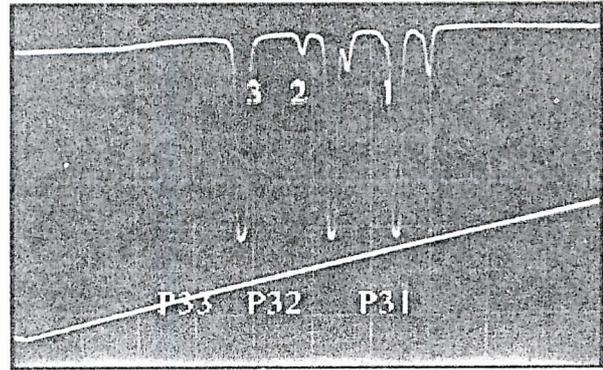


Fig. VI.15 : Raies P(1), P(2) et P(3), dans l'ordre

En augmentant la pression, on observe trois nouvelles raies, faibles devant les composantes de P(3) (voir cliché **b**, Fig. VI.16). En enregistrant les franges d'interférences du F-P (non représenté ici), on a pu calculer les fréquences des nouvelles raies. En comparant avec le spectre de référence Hirtran, nous avons fait la correspondance avec les raies les plus proches du calcul, tout en notant les intensités relatives pour les composantes non-résolues. On les récapitule dans le tableau VI.2.



a. P = 1 mBar



b. P = 2 mBar

Fig. VI.16 : Nouvelles raies quand P augmente (T = 84.3 K)

Raie	Fréquence calculée (cm ⁻¹)	Bandes et transitions	Fréquences référence (cm ⁻¹) / intensités relatives
1	2989.08 ± 0.04	$\nu_2+\nu_4 : 9 A_2 \rightarrow 8 A_1$	2989.0852
P3₁		$\nu_3 : 2 F_2 \rightarrow 3 F_1$	2989.0335
2	2988.96 ± 0.03	$\nu_2+\nu_4 : 9 F_2 2 \rightarrow 8 F_1 1$	2988.9556 / 1
		$^{13}\text{CH}_4 / \nu_3 : 1 F_1 \rightarrow 2 F_2$	2988.9582 / 30
		$\nu_2+\nu_4 : 15 F_2 3 \rightarrow 14 F_1 2$	2988.9615 / 10
P3₂		$\nu_3 : 2 F_1 \rightarrow 3 F_2$	2988.9323
3	2988.88 ± 0.05	$\nu_2+\nu_4 : 9 E \rightarrow 8 E$	2988.8860 / 1
		$\nu_2+\nu_4 : 9 F_2 2 \rightarrow 8 F_1 2$	2988.8858 / 600
P3₃		$\nu_3 : 2 A_1 \rightarrow 3 A_2$	2988.7952

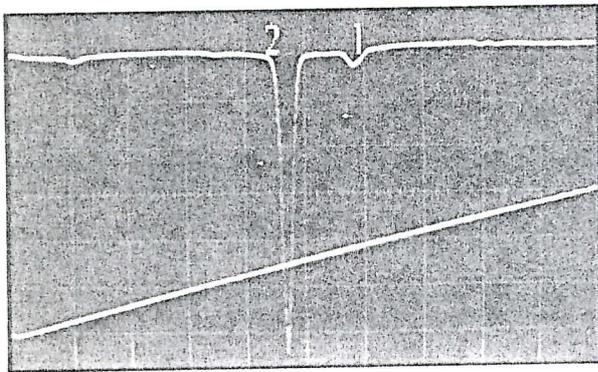
Tableau VI.2 : Les trois composantes de la raie P(3) et les 3 faibles raies adjacentes.

D'après ce tableau, l'écart entre les raies P3₂ et la N° 2, si on prend la plus intense entre les trois composantes non-résolues, soit celle à 2988.9556 cm⁻¹, est de 0.023 cm⁻¹. La résolution du montage expérimental est donc majorée à 0.023 cm⁻¹ au lieu de 0.03 cm⁻¹, noté ailleurs. Les nouvelles raies appartiennent à la branche R de la bande $\nu_2+\nu_4$ du $^{12}\text{CH}_4$ à l'exception d'une seule composante de la raie 2, qui n'est autre que la raie P(1) de la bande ν_3 du $^{13}\text{CH}_4$.

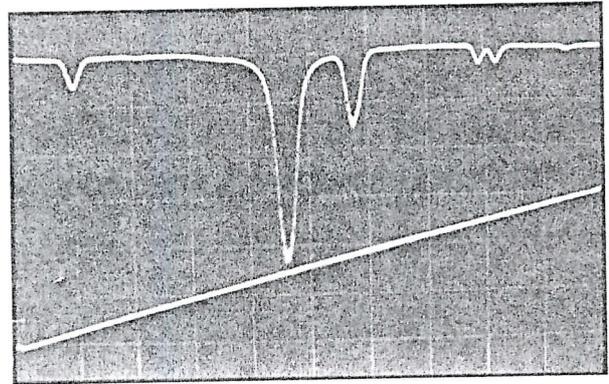
VI.7 Raie R(0)

Pour une température de fonctionnement de 95 K, nous avons pu observer la série 4 très bien résolue pour un courant d'injection autour de 305 mA. Pour un courant plus élevé autour de 410 mA, soit pour des longueurs d'onde plus élevées, on a enregistré une raie isolée intense.

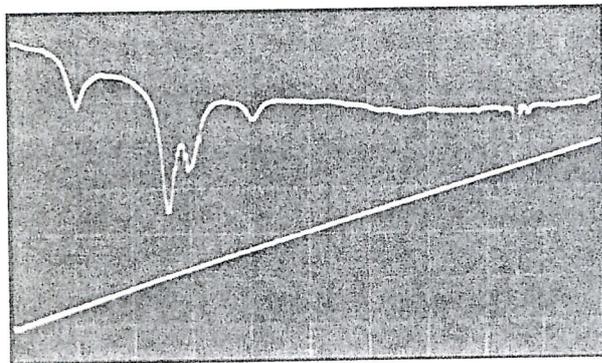
Entre les deux enregistrements, il n'y a aucune trace des séries 1, 2 et 3, on déduit que le fonctionnement de la DL est multimode dans l'intervalle de courant entre la série 4 et la nouvelle raie. On montre dans la figure suivante les enregistrements faits pour la température de fonctionnement de 95 K.



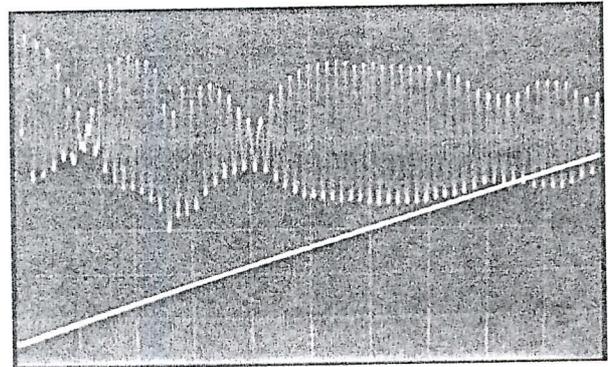
a. $P = 1 \text{ mBar}$, $i = 412.0 \text{ mA}$, $\Delta V = 150 \text{ mV}$



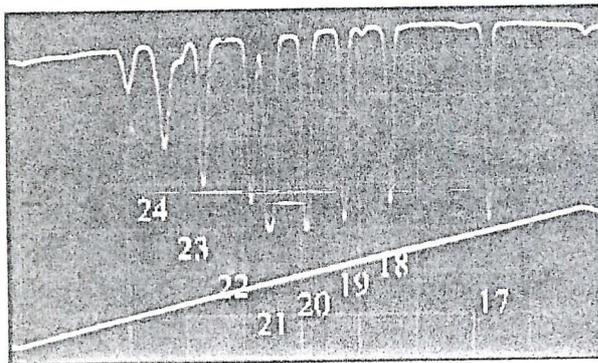
b. $P = 1 \text{ atm}$



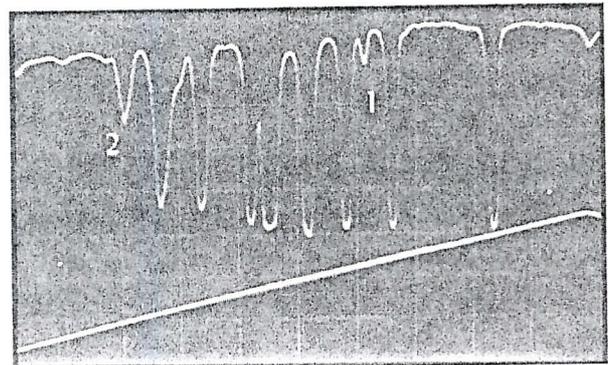
c. $i = 387 \text{ mA}$, $\Delta V = 800 \text{ mV}$, $P = 1 \text{ mBar}$



d. franges du F-P



e. $i = 305.3 \text{ mA}$, $\Delta V = 150 \text{ mV}$



f. $P = 10 \text{ mBar}$

Fig. VI.17 : Enregistrement à $T = 95 \text{ K}$

Il n'y pas de continuité entre nos enregistrements. Le balayage effectué en courant vaut environ 120 mA , soit environ 10.3 cm^{-1} . Sachant qu'il y a un saut de mode (environ 3 cm^{-1}), l'intervalle spectral balayé entre la série 4 et la nouvelle raie s'étend de 3017.2 (raie 17) à environ 3030.5 cm^{-1} .

Pour identifier la raie observée (notée 2 dans le cliché a), nous avons notées l'absorption de la molécule H₂O entre la série 4 et la raie R(0) du ¹²CH₄ à 3028.7522 cm⁻¹, issue de la transition : 1 A₂ → 0 A₁. On présente dans les deux figures suivantes le spectre référence du méthane dans l'intervalle [3016, 3019] cm⁻¹.

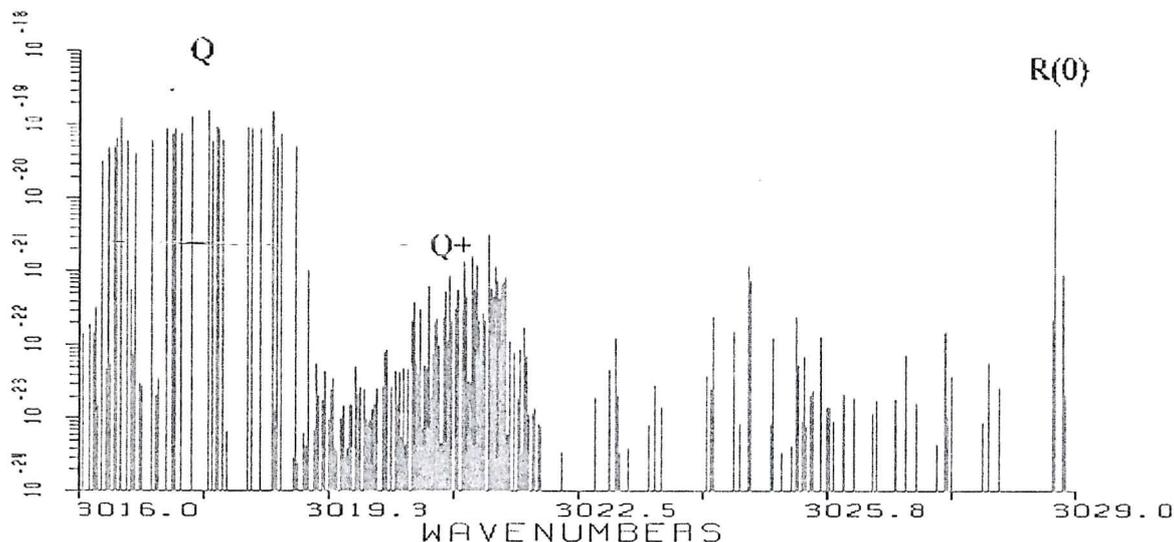


Fig. VI.18 : Raie R(0) et branches Q⁺ et Q, pour ¹²CH₄ et ¹³CH₄, entre [3016, 3029] cm⁻¹

Sur la figure VI.18, on remarque les quatre série observées, et la structure de la bande faible Q_{F+} qui se situe globalement entre 3019 cm⁻¹ et 3022 cm⁻¹. Nous n'avons pas pu observer cette bande interdite vu les faibles intensités caractéristiques ($\leq 10^{-21}$ cm⁻¹ / molaire). La raie R(0) de l'isotope principal, se manifeste clairement par sa forte intensité au milieu des autres raies du méthane, tous isotopes compris. Elle prend lieu pour la longueur d'onde de 3028.7522 cm⁻¹, d'après les datas Hirtran.

La modulation totale entre la raie isolée et le premier pic à droite du cliché c (raie 17), s'étale sur 101 mA, soit 8.59 cm⁻¹. En y ajoutant la saut de mode d'environ 3 cm⁻¹, on trouve un espacement de 11.59 cm⁻¹. La raie isolée se situe à 3016.94 + 11.59 = 3028.53 cm⁻¹, c'est la raie R(0) du ¹²CH₄.

La raie immédiatement à droite de la R(0) (noté 1) a été étalonnée à 3028.87 ± 0.10 cm⁻¹. Cette raie appartient à l'isotope secondaire ¹³CH₄, située à 3028.851960 cm⁻¹, et issue de la transition : 2 F₂ → 1 F₁, c'est la raie R(1) de la bande ν₃.

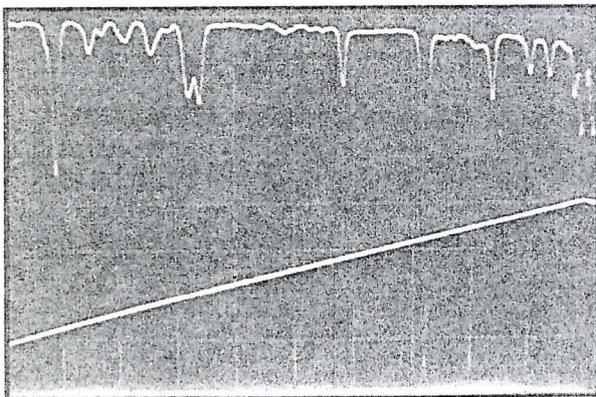
On n'a pas pu attribuer les autres raies (visible sur cliché b), puisqu'on n'a relevé aucune correspondance entre le calcul et la référence.

Dans la série 4, on observe 2 nouvelles raies, notées 1 et 2 dans le cliché f.

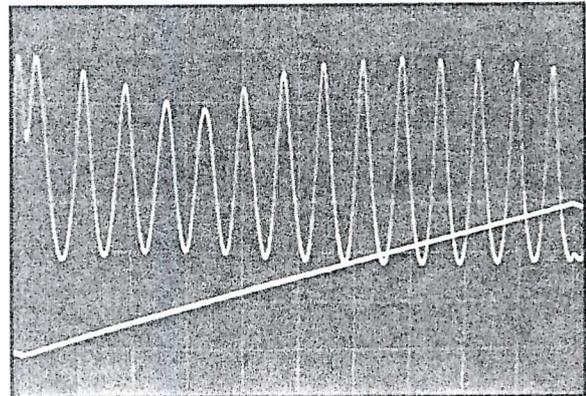
La raie 2 qui n'était pas observée à $T = 89.5\text{K}$ et d'après la simulation Hitran, appartient à la bande $2\nu_2$ du $^{12}\text{CH}_4$. Elle est calculé par étalonnage à environ $3016.23 \pm 0.007 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la raie P(4) : $4 \text{ F}_2 \rightarrow 5 \text{ F}_1$ à $3016.2083 \text{ cm}^{-1}$ de la bande $2\nu_2$ du $^{12}\text{CH}_4$. Cette bande est inactive en IR, par interaction avec la bande active ν_4 [1] elle est donc inactive. Après les datas Hitran à $3016.6785 \text{ cm}^{-1}$ de l'isotope $^{12}\text{CH}_4$, appartenant à la bande ν_3 et correspondant à la transition : $7 \text{ F}_1(2) \rightarrow 7 \text{ F}_2(1)$. C'est une raie interdite puisqu'elle ne respecte pas la règle $\Delta N = 0$, c'est ce qui explique sa faible intensité.

VI.8 Les raies observées à la température de fonctionnement $T = 93 \text{ K}$

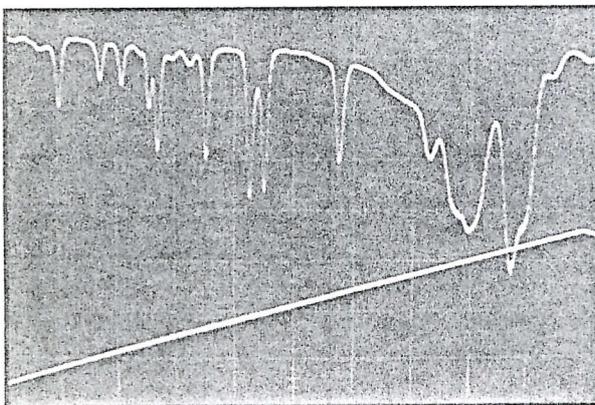
Pour la température de fonctionnement de 93 K , on observe des raies isolés (non regroupées en séries comme pour les 4 premières séries de Q). Sur les enregistrements, montrés sur la figure ci-après, on reconnaît la série 4 en fin (la plus grande longueur d'onde).



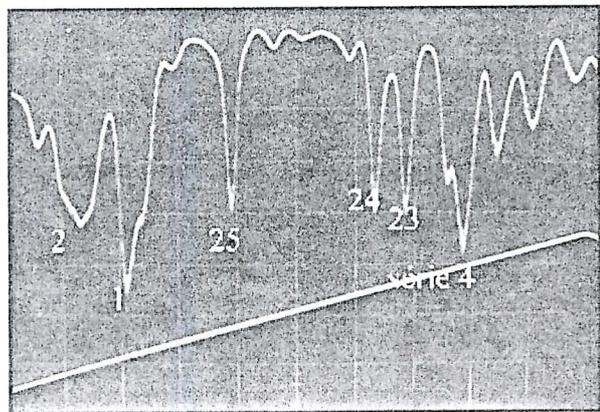
a. $i = 298.5 \text{ mA}$



b. franges du F-P



c. $i = 308.5 \text{ mA}$



d. $i = 317.5 \text{ mA}$

Fig. VI.19 : Observation à $T = 93 \text{ K}$, $P = 1 \text{ mBar}$, $\Delta V = 150 \text{ mV}$

Ces enregistrements montrent la série 4, à droite du cliché e, c'est les plus grandes longueurs d'onde. La modulation se fait sur un intervalle de courant d'environ 34 mA, càd. 2.9 cm^{-1} . Les raies observées s'étalent sur l'intervalle spectral $[3013.8, 3016.8] \text{ cm}^{-1}$.

On présente également, ci-après, deux figures tirées à partir de la simulation Hirtran. La Fig.20 : les raies du méthane tous isotopes compris, entre 3013.8 cm^{-1} et la série 4, la plus grande longueur d'onde est 3016.8 cm^{-1} . La Fig. 26 : les raies de H_2O , entre 3013.8 cm^{-1} et 3016.8 cm^{-1} .

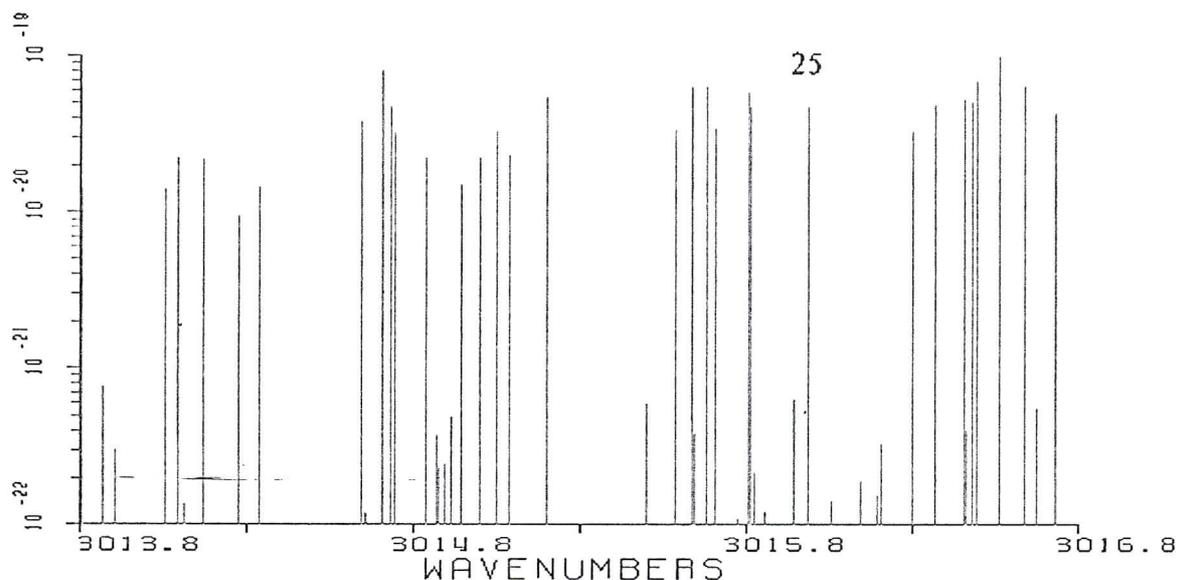


Fig. VI.20 : Raies en dessous de la série 4, pour tous les isotopes

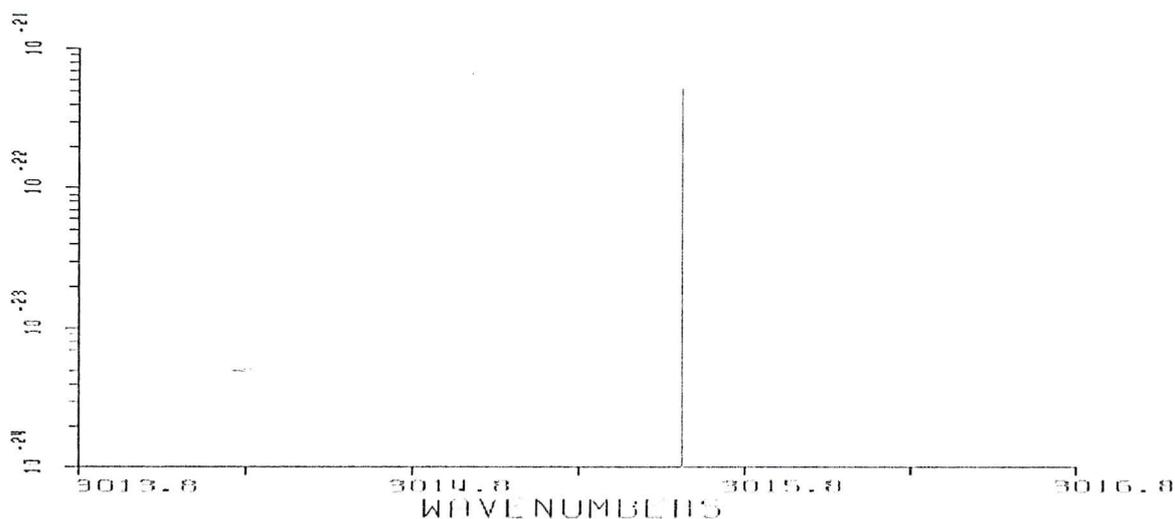


Fig. VI.21 : Raies du H_2O dans $[3013.8, 3016.8] \text{ cm}^{-1}$.

Commençons par le cliché d de la figure VI.19. On reconnaît la structure de la série 4 à droite, les deux dernières raies (23 et 24, à gauche) sont bien résolues.

En balayant vers la gauche vers les faibles longueurs d'onde, on observe une raie dont le calcul de la longueur d'onde donne environ : $3015.97 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$. C'est une composante de la raie Q(8) de la bande ν_3 du $^{12}\text{CH}_4$: $8 F_2 2 \rightarrow 8 F_1$ à 3015.9890 , qu'on notera 25 (suite aux 24 raies déjà enregistrées).

On observe aussi deux raies, notées 1 et 2, dont les largeurs spectrales sont grande. La 1^{ère} se situe à environs de $3015.75 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$. La 2^{ème} se trouve à $3015.64 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$.

Pour voir si elles appartiennent à la molécule H_2O , nous avons pris la portion du spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans tout l'intervalle d'intérêt [$3013.8, 3016.8$] cm^{-1} . On note alors l'existence d'une seule raie, à $3015.6160 \text{ cm}^{-1}$. Elle correspond alors à la deuxième raie notée ci-haut, justifiée par le profil d'absorption noté sur les franges du F-P. Pour la première raie, il s'agirait d'une structure non-résolue du méthane.

En comparant maintenant à la référence sur la figure VI.20, on note la raie 25 plus faible que la série 4. Les raies juste après, qui se regroupent en une structure, ne sont pas détectées. Elles sont noyées dans une première structure non-résolue et/ou dans le pic d'absorption de H_2O .

Pour les autres cliché, il n'y a pas de saut de modes. Toutefois, en comparant les nouvelles raies au reste du spectre de référence, on ne compte aucune coïncidence. Notons d'abord que les intensités ne sont pas respectées, le calcul de leurs longueurs d'ondes ne donne pas des identifications plausibles. Cette portion de spectre reste non-identifiée.

VI.9 Effet de la pression sur les raies

L'effet de la pression sur les raies, entre largeurs spectrales, intensité et apparition de nouvelles raies a sollicité notre intérêt. Nous avons pris, pour quelques exemples typiques de hautes pressions, des clichés qui mettent en évidence des changements avec la pression. Le comportement à faible pression est tout aussi intéressant, vu qu'il peut nous informer de la possibilité de détecter dans l'atmosphère libre. Les variations d'intensité dans ce cas sont suivies par détection synchrone du signal.

Dans tout ce qui suit, nous verrons les modifications sur les structures les plus intéressantes, à priori la série 1 et la raie P(3). Ne connaissant pas la distribution d'intensité modale on ne peut présenter des données numériques absolues, on se contente de présenter un effet qualitatif avec quelques calculs relatifs à titre d'exemple.

VI.9.1 Raies Q : Première série à T = 91 K

D'abord, on observe l'absorption réelle du méthane, c.à.d. qu'on rapporte les raies d'absorption à l'intensité globale du faisceau à cette longueur d'onde, montré sur la figure ci-après. Il s'agit d'un montage de trois figures, de tel sorte qu'on observe la dernière raie en chevauchement.

L'absorption est calculée comme étant le rapport de la profondeur de la raie à l'intensité du faisceau pour le courant d'injection correspondant à la raie. L'intensité lumineuse sur un seul mode est plus petite que l'intensité calculée pour le courant i , ceci empêche de retrouver une absorption complète qui devrait prendre lieu pour une pression donnée (dépendant du coefficient d'absorption du méthane à la longueur d'onde donnée). En effet, le partage d'intensité entre les modes fait que l'intensité à une longueur d'onde donnée peut différer de beaucoup par rapport à une autre. Nous avons besoin de connaître l'intensité exacte du faisceau (non-absorbé) à chaque longueur d'onde correspondant aux raies enregistrées. Hors, nous ne disposons pas de matériel nécessaire pour mettre en évidence cette « cartographie », et nous ne pouvons nous référer au data-sheet vu qu'on a prouvé que la distribution modale réelle est loin d'être celle présentée.

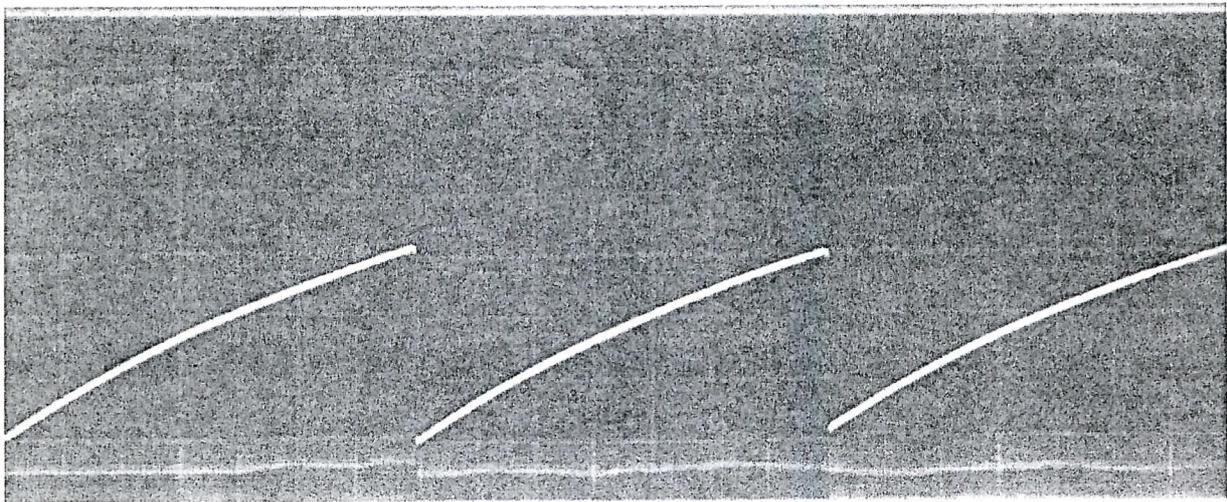
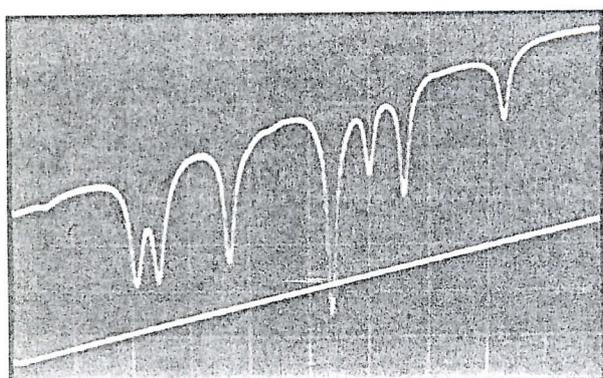


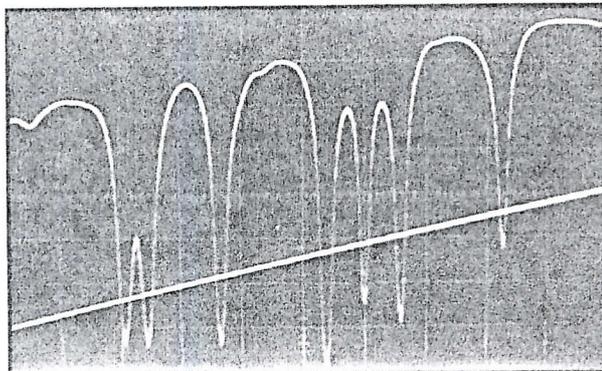
Fig. VI.22 : absorption réelle autour des 7 raies recordées. Ici, P = 1 mbar

La ligne de base est très importante dans la mesure de l'absorption. La mesure de la profondeur d'une raie d'absorption nécessite sa connaissance, c'est le point zéro. Pour la branche Q dont l'écart entre les raies est parfois plus petit que la largeur à la base, l'absorption différentielle est impraticable pour la raison que les faibles modulations induisent des troncatures aux bords de la raie. La légère dérive de fonctionnement de la diode trouble également cette mesure.

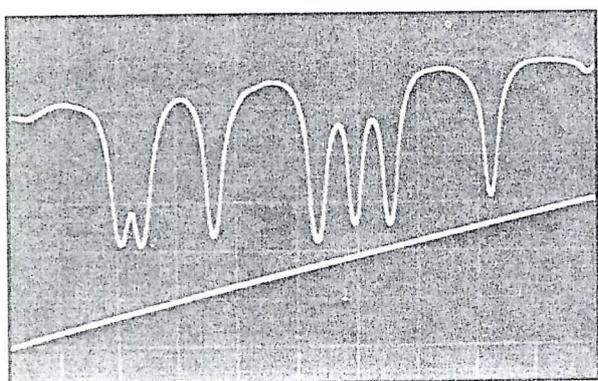
On représente, sur la figure VI.23, l'évolution de cette série de raies pour des pression allant de 10^{-1} mBar jusqu'à la pression atmosphérique, on incrémente à chaque fois d'un facteur 10.



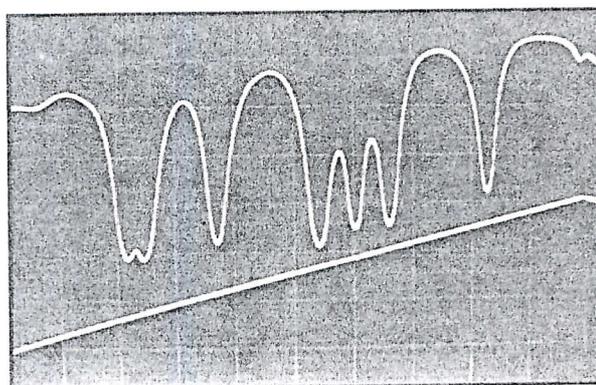
a. $P = 10^{-1}$ mBar



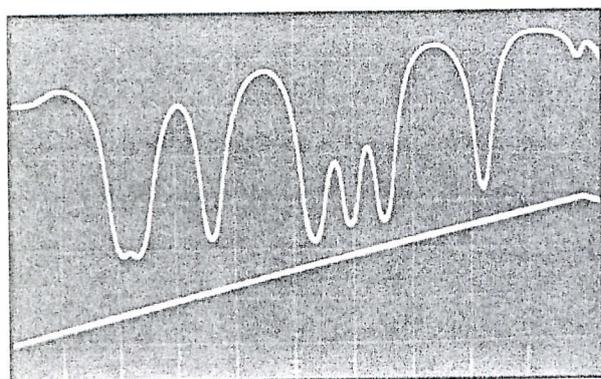
b. $P = 1$ mBar



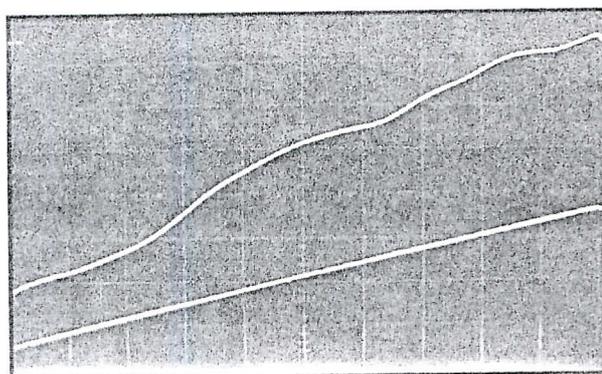
c. $P = 10$ mBar



d. $P = 100$ mBar



e. $P = 1$ atm



f. Puissance laser

Fig. VI.23 : Evolution de la série 1 avec la pression. $T = 91$ K, $i = 332$ mA, $\Delta V = 150$ mV

Le dernier cliché **f** montre la variation de la puissance lumineuse sur l'intervalle spectral en question, c'est la ligne de base pour le spectre enregistré. Il s'agit du faisceau laser modulé dans les mêmes conditions que les autres clichés. La variation d'intensité sur la rampe de modulation autour du courant central est généralement d'environ 8.5 % de l'intensité à ce courant.

On remarque, d'après les figures de a à e, qu'on ne perd pas la forme des raies, sauf pour le doublet qui perd de la résolution à partir de la pression 100mBar. L'élargissement par effet de pression ne détériore pas de beaucoup les raies qui restent plus ou moins individualisées.

VI.9.2 Effet de la pression sur les raies P

Seule la raie P(3) présente des variations appréciables avec la pression. On a enregistré 6 clichés montrant ses variations depuis une pression de 0.05 mBar à $P = 1$ atm.

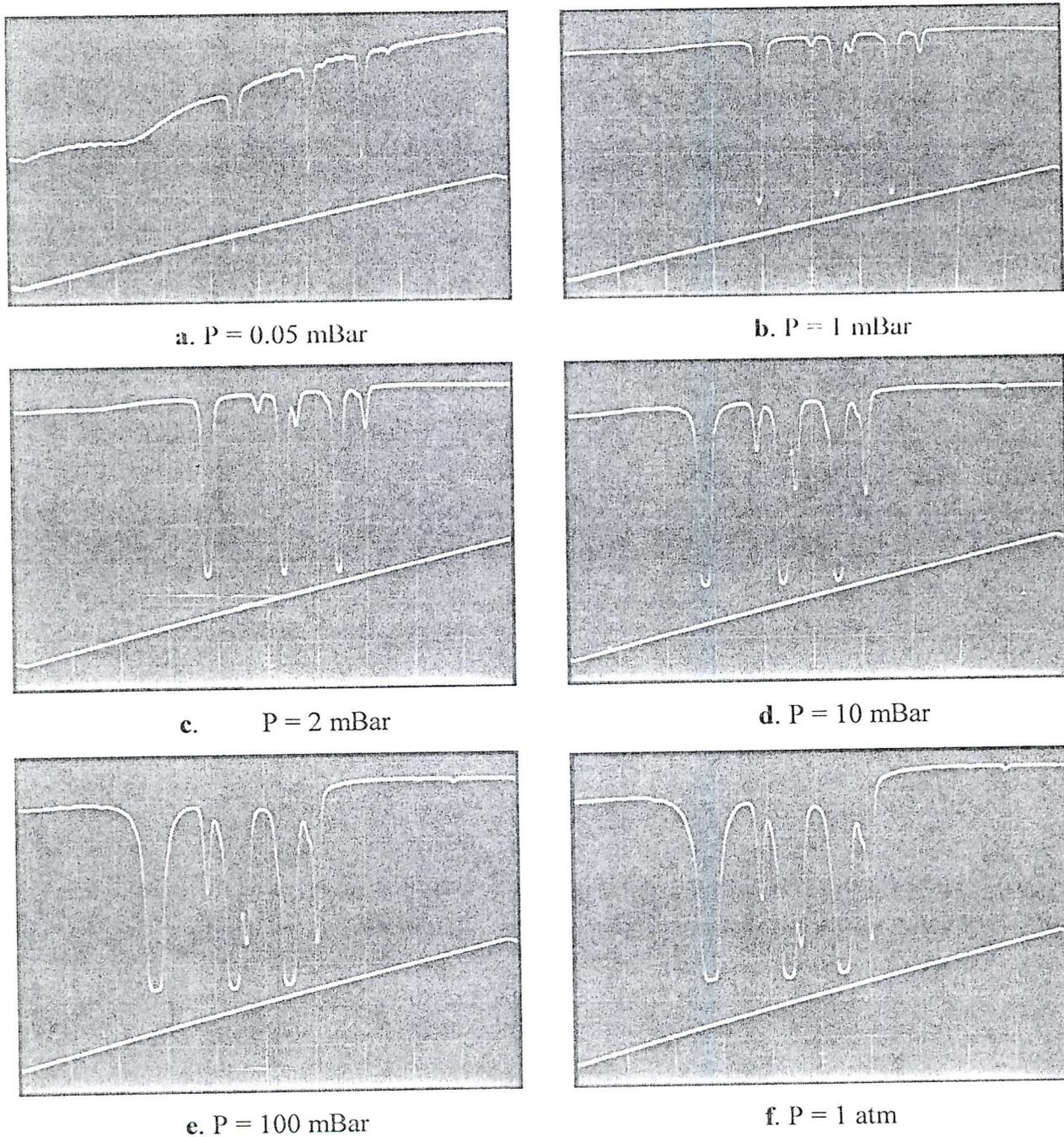


Fig.VI.24 : Raie P(3) en fonction de la pression. $T = 84.3$ K, $i = 301$ mA, $\Delta V = 150$ mV

On a remarqué qu'en faisant varier la pression pour les trois raies P enregistrées (soit 6 composantes au total), l'intensité absorbée calculée est plus importante que pour les raies Q. A titre d'exemple, pour une pression de 1 atm, on a : 48% pour la raie P(1), 83% pour la raie P(3)₃, 61% pour la raie P(2)₂ contre seulement 56% raie : $3 A_1 \rightarrow 3 A_2$ de la série I (c'est la raie la plus intense enregistrée pour la bande Q). Ces pourcentages sont erronés vu que l'intensité modale n'est pas connue, on l'a prise égale à l'intensité totale calculée autour de la raie en question.

Sur la figure VI.24, on observe un phénomène de saturation (l'extrémité de la raie s'aplatit) bien visible à partir de 1 mBar. A cette pression, on a environ 80% d'atténuation. En prenant la valeur de l'absorption de la raie P3₃ (profondeur du pic) par rapport à l'intensité totale mesurée autour de cette raie, on a pu établir la variation du taux d'absorption avec la pression, qu'on représente dans la figure VI.25 ci-après.

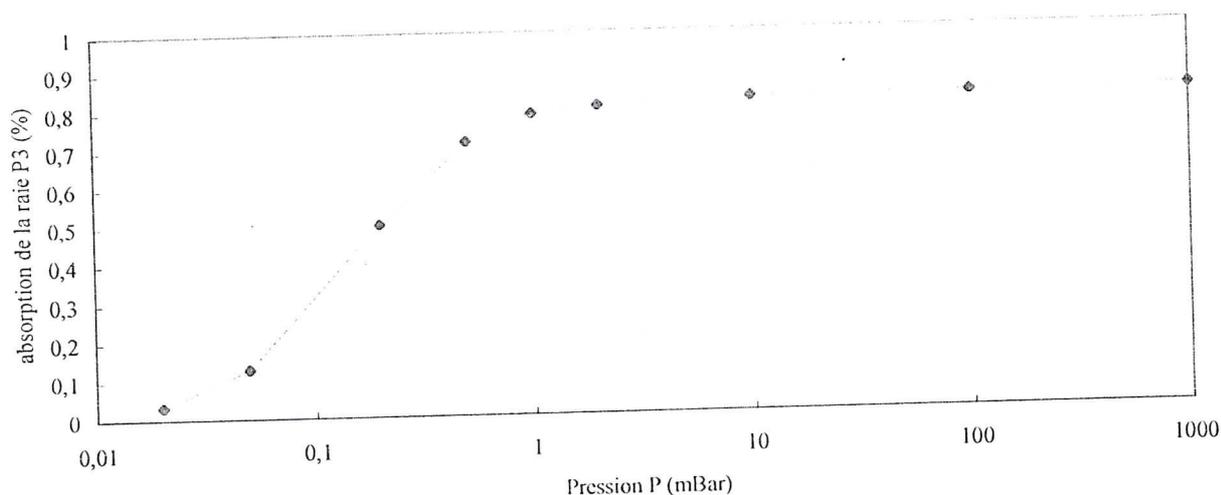


Fig. VI.25 : absorption de la raie P(3)₃ en fonction de la pression

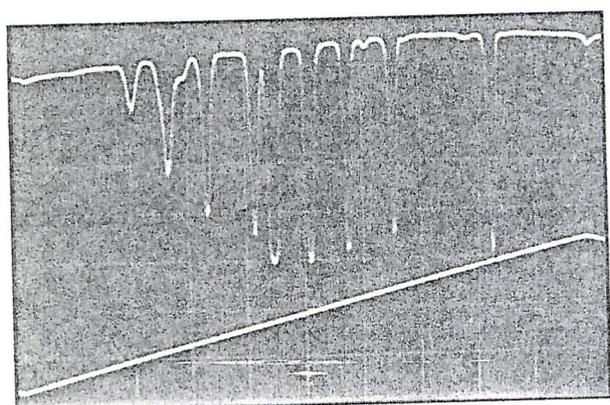
D'après ce graphique, la loi en $\exp(-X)$ n'est pas vérifiée. Aux grandes pressions, la loi des gaz parfaits n'est plus applicable, donc l'intensité absorbée ne suit plus une loi en $\exp(-\alpha P)$. Le nombre de points pris est assez réduit, mais comme la loi des gaz parfait est valide pour les faibles pressions, on s'attend à ce que l'absorption suit une loi exponentielle dans cette gamme de pression.

La saturation devrait être à 100 %. Cette différence, due à la co-existence de plusieurs modes, laisse à supposer que le mode de fonctionnement autour de la longueur d'onde de la raie P3₃ possède 80% de l'intensité totale.

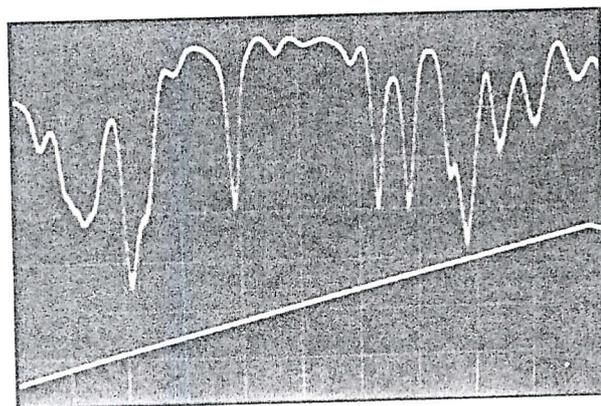
VI.10 Effet de la température sur les raies

On a pris à titre d'exemple la série 4 car c'est la seule qu'on a pu l'enregistrer pour plusieurs températures.

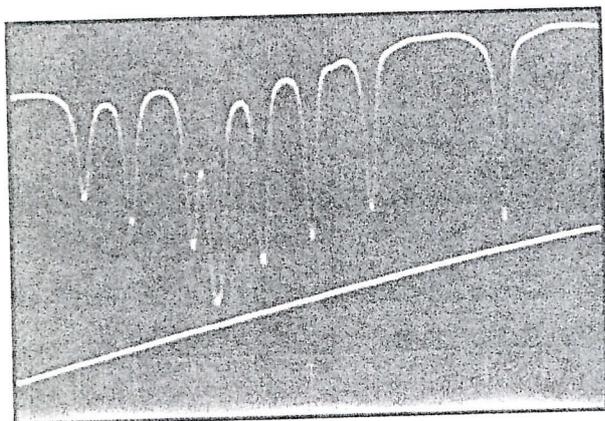
Dans la figure VI.26, pour une faible pression de gaz, on représente la série 4 prise pour différentes températures de fonctionnement, $T = 95\text{K}$, 93K , 89.5K , 89K , 88.5K et 88K .



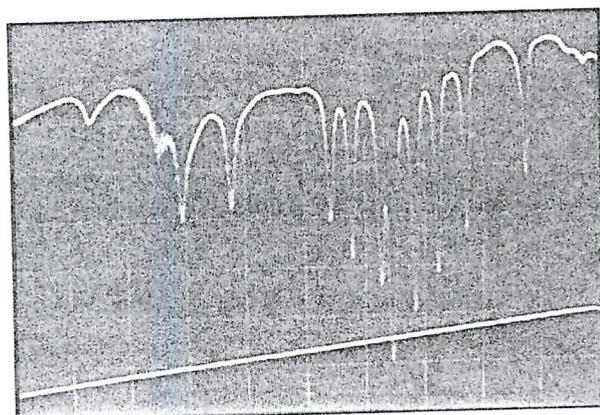
a. $T = 95\text{ K}$



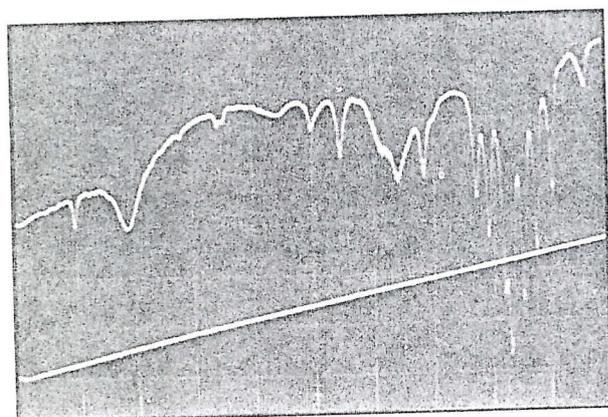
b. $T = 93\text{ K}$



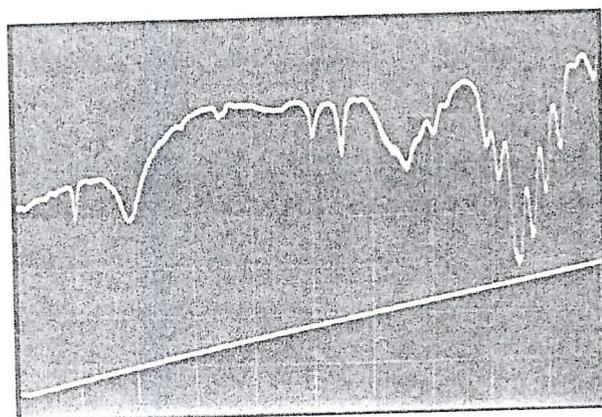
c. $T = 89.5\text{ K}$



d. $T = 89\text{ K}$



e. $T = 88.5\text{ K}$



f. $T = 88\text{ K}$

Fig. VI.26 : Evolution de la résolution sur la série 4 avec la température

On note à priori l'évolution de la « résolution » sur les raies : elle est médiocre pour la température 93 K, par contre elle est excellente pour la température 95 K.

Puisqu'on a enregistré ces clichés à faibles pressions, donc n'influence en rien la résolution. On déduit que la cause principale de ces dégradations se limite à la qualité du laser, càd. un laser monomode ou multimode.

La diode ne permet pas un balayage « continu » en monomode, limitant ainsi le spectre observé à quelques portions de la raie Q et les raies P1, P2 P3 et R0.

VI.11 Mesures à l'atmosphère libre

Pour la détection à faible pressions, d'abord on repère les raies d'absorption sur l'oscilloscope, la pression du gaz dans la cellule étant suffisamment grande pour les visualiser. En utilisant la détection synchrone à la fréquence $2f$, lorsqu'on fait varier le courant d'injection, on observe des maxima d'intensité correspondant aux positions des raies d'absorption notées lors de leurs visualisation. Cette observation confirme l'analyse théorique concernant l'utilisation de la détection synchrone (voir § VI.3.4). Il nous est alors possible de repérer les raies d'absorption à faibles pressions sans être visualisées.

Lorsqu'on diminue la pression du gaz dans la cellule, dans la gamme du vide secondaire, en général l'intensité des raies diminue mais certaines raies disparaissent. Dépendant de la raie en question, le maximum recordé sur le Lock-in suit la variation de pression jusqu'à une certaine limite. Au delà de cette limite, soit que la raie disparaît (plus de trace, atteinte de la limite de sensibilité du système de détection), où alors que son amplitude reste constante et ne répond plus aux variations de pression. Dans ce dernier cas, on peut donner deux explications :

1. La raie est noyée dans un « pic » parasite dont l'intensité est indépendante de la pression du méthane. L'observation de la variation d'intensité du rayonnement, obtenu par la même modulation de courant en absence de méthane, confirme ces irrégularités qu'on nomme parasites. En réalité, il peut s'agir de raies d'absorption, faibles d'intensité, appartenant à d'autres espèces chimiques.
2. La mesure prise correspond au méthane atmosphérique, la pression résiduelle dans la cellule est négligeable devant le taux du CH_4 à l'air libre. Plus tard, des mesures à l'air libre nous confirment cette hypothèse.

Lors de la diminution de la pression de gaz régnant dans la cellule, il arrive un moment où on ne peut plus suivre les modifications du spectre sur l'écran de l'oscilloscope. L'amplificateur

à détection synchrone permet de suivre la trace de ces raies jusqu'à un seuil où la raie disparaît ou qu'elle reste constante en intensité.

La connaissance avec certitude de l'intensité, les longueurs parcourues dans la cellule et à l'air libre et la pression résiduelle du gaz dans la cellule nous permettrait de calculer la pression partielle du méthane à l'air libre.

Entre la dernière pression statique, où les raies sont mesurables, et la pression de vide résiduel en pompage secondaire. On repère d'abord la position des raies d'absorption (en courant) puis on note les mesures lues sur Lock-in. Les variations d'intensité sont notées pour deux pressions dans la gamme du secondaire pour voir s'il s'agit bien d'une raie d'absorption (intensités différentes) ou d'une raie parasite (intensité fixe).

On a procédé à faire les mesures sur toutes les raies observées, entre les différentes bandes et pour les différents isotopes. On présente les conclusions obtenues suivant l'ordre d'apparition par température.

VI.11.1 Raie R(0), à $T = 95$ K

La cellule retirée, on enregistre le faisceau laser modulé (par courant) et en parallèle la transmission du F-P. On note alors les points maxima détectés par le Lock-in, autour de la position 411.1 mA correspondant à la raie R(0) enregistrée ailleurs.

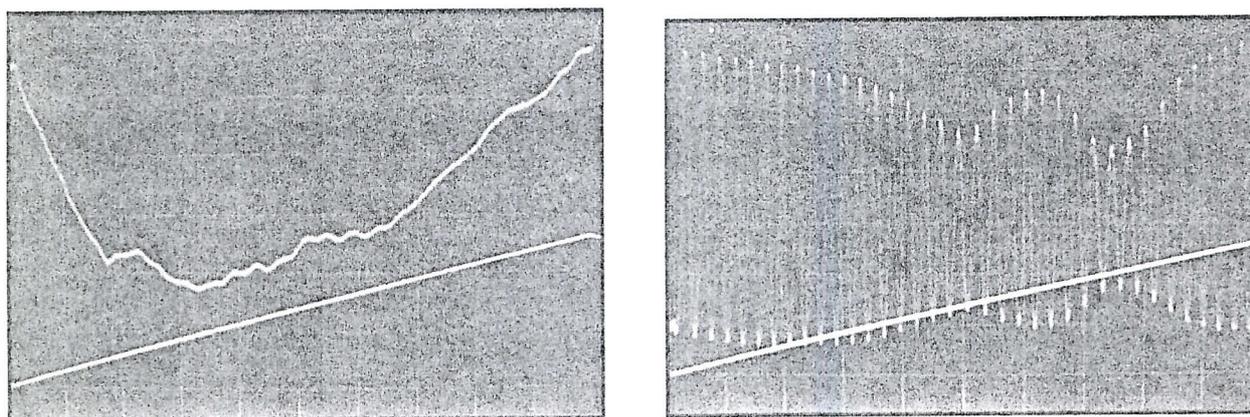


Fig. VI.27 : Enregistrement à l'air libre. $i = 410$ mA, $\Delta i = 50$ mA, $T = 95$ K

Sur le cliché de la ligne de base, on remarque plusieurs irrégularités d'intensités, confirmées par ailleurs des maxima enregistrées sur le Lock-in. Elles peuvent être dues à des absorptions parasites en occurrence (on a vu qu'il n'y avait pas de raies fortes dans ces conditions) ou simplement des fluctuations de l'intensité du laser lui même.

L'enregistrement des franges du F-P permet de vérifier l'absorption atmosphérique. En effet, le cliché montre deux raies larges, caractéristiques de la vapeur d'eau, espacées d'environ $0.88 \pm 0.09 \text{ cm}^{-1}$. Les datas Hirtran concernant la molécule H₂O, nous donne deux raies situées à 3028.9131 et 3029.9099 cm^{-1} , représentées dans la figure suivante. Les raies de références, écartées de 1 cm^{-1} , concorde avec celles enregistrées sur les franges de l'étalon.

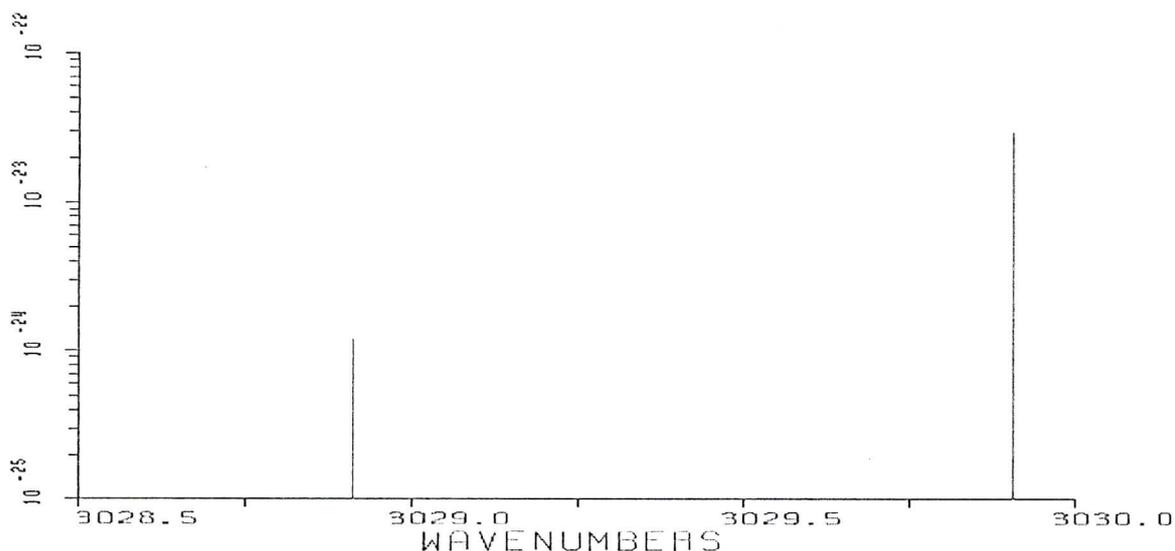


Fig. VI.28 : Raies du H₂O entre 3028.5 et 3030.0 cm^{-1}

La raie R(0) n'est pas détectable à l'atmosphère libre. Il n'y a pas eu de variation d'intensité entre la dernière mesure possible, dans la gamme des pressions statiques (légèrement plus faible que 10^{-2} mBar), et à l'atmosphère libre. La mesure prise à 411.1 mA est du même ordre de grandeur que les autres mesures de fluctuations d'intensité, prouvant ainsi qu'elle ne correspond pas à une absorption. La raie est à la fois noyée dans l'absorption de la molécule H₂O et les fluctuations d'émission du laser.

VI.11.2 Série 4, à T = 95 K

Cette série, observée dans la figure VI.17.e, comporte les 8 raies de 17 à 24 de la branche Q (voir Fig. VI.19), et en plus la raie P(4) de la bande $2\nu_2$, soit au total 9 raies de l'isotope principal ¹²CH₄.

Seules les deux raies, enregistrées comme les plus intenses, soit la raie 17 : $7 F_2(2) \rightarrow 7 F_1(2)$, et la raie 21 : constituée du doublet non-résolu $7 A_1 \rightarrow 7 A_2$ et $6 F_1(2) \rightarrow 6 F_2(2)$, persistent pour le méthane atmosphérique.

Les absorptions atmosphériques calculées, (en approximant l'intensité modale par l'intensité totale), pour les deux raies 17 et 21 s'élevèrent à : $(12.8 \pm 0.4) 10^{-6} \%$ et $(23.5 \pm 0.9) 10^{-6} \%$, respectivement. Cependant, seule la raie 17 peut être exploitable pour la mesure de la concentration du $\overline{\text{CH}_4}$. La raie 21 est composée de deux raies, la relation directe avec la pression n'est pas facile à établir. Elle permet toutefois de mieux prouver qualitativement, puisque de plus grand taux d'absorption par rapport à la raie 17, la présence du méthane dans un milieu donné.

VI.11.3 Série 3, à $T = 90.3 \text{ K}$

Cette série comporte les 5 raies de 12 à 16 de la branche Q (voir Fig. VI.7.c) du $^{12}\text{CH}_4$. La raie la plus intense notée pour les hautes pressions est la raie n° 12, correspondant à la transition : $6 \Lambda_2 \rightarrow 6 \Lambda_1$.

Une unique raie est détectée à l'atmosphère libre. Il s'agit de la raie 12. Le taux d'absorption du méthane atmosphérique à cette longueur d'onde vaut $(10.5 \pm 0.4) 10^{-6} \%$.

VI.11.4 Série 2, à $T = 90.5 \text{ K}$

Cette série est composée de 4 raies, de 8 à 11, de la branche Q du $^{12}\text{CH}_4$ (voir figure VI.7.b). La raie la plus intense, notée 9, est composée de deux raies non-résolues correspondant aux transitions : $5 F_2(2) \rightarrow 5 F_1(2)$ et $4 F_2(1) \rightarrow 4 F_1(1)$.

Dans l'atmosphère libre, seules sont détectables les deux raies 9 et 11. La raie notée 11 est issue de la transition $4 A_2 \rightarrow 4 A_1$. Leurs taux d'absorption calculés valent $(10.6 \pm 0.1) 10^{-6} \%$ et $(12.0 \pm 0.1) 10^{-6} \%$, respectivement. La raie 9 étant une raie composée, elle ne peut quantifier le taux du méthane dans l'atmosphère. On se limite à son aspect qualitatif.

VI.11.5 Série 1, à $T = 91.5 \text{ K}$

On a pu suivre l'évolution des 7 premières raies de la branche Q avec la diminution de la pression. Pour la 8^{ème} raie appartenant à l'isotope $^{13}\text{CH}_4$, raie P(1) qui est déjà faible pour les grandes pressions, on a noté une disparition rapide quand la pression chute.

Notre seul intérêt porte sur les raies du $^{12}\text{CH}_4$. On note dans le tableau suivant les variations des pics d'absorption en fonction de la pression, pour toutes les raies de la série 1.

Afin de suivre l'évolution des intensités, nous avons fait des tests à très faible pression dans la cellule à gaz. La détection en atmosphère libre prend note des raies qui « survivent » à la fin de ces tests.

Raie/ P (mBar)	2.10^{-4}	10^{-4}	5.10^{-5}	Vide Second.
1	300	300	300	300
2	300	70	/	/
3	/	/	/	/
4	300	250	200	100
5	180	120	80	40
6	190	170	170	160
7				

Tableau VI.3 : Intensité des sept raies de la série I, à des pression de l'ordre du secondaire

On repère d'abord les positions des 7 pics, pour une pression statique de 10^{-1} mBar, là où ils sont nettement visibles. Quand on diminue la pression, il n'est plus possible de visualiser les raies sur l'oscilloscope. On lis alors l'intensité sur Lock-in, elle est donnée en μV .

On remarque, pour la première raie, une intensité constante. Pour savoir la nature de cette mesure, on a pris des mesures pour des pressions intermédiaires entre 2.10^{-4} mBar et la pression statique 10^{-2} mBar. A ce stade de pression, la raie 1 est toujours détectable. En outre, on note l'existence d'un parasite non loin de la raie 1 (écart 0.05 cm^{-1}) dont l'intensité est fixe, elle vaut environ $300 \mu V$.

La même remarque est à noter pour le doublet 6 et 7. D'abord ils ne sont plus discernables pour les pressions de la gamme du secondaire. Leur intensité reste pratiquement constante, en tenant compte des incertitudes de mesures. On déduit qu'ils se trouvent noyés dans une irrégularité d'intensité, qui les enveloppe à faible pressions.

Ces deux parasites qui masquent les raies 1, 6 et 7 ne correspondent pas à une absorption atmosphérique. La molécule H_2O ne présente aucune raie d'absorption dans le domaine $3016-3020 \text{ cm}^{-1}$. Ils sont tout simplement des irrégularités d'intensité de la DL, faibles pour être observées à hautes pressions, mais largement plus importantes que les intensités des raies d'absorption pour les très faibles pressions.

Pour les raies 2 et 3, leurs traces sont rapidement perdues. On ne détecte aucun pics d'absorption autour de leurs positions. Elles sont trop faible pour être détectées.

Les seules raies qui peuvent être suivies sont les deux raies 4 et 5, correspondant aux transitions : $3 A_1 \rightarrow 3 A_2$ et $3 F_1(1) \rightarrow 3 F_2(1)$, respectivement. L'intensité notée quand la pression du vide résiduelle est de $1.5 \cdot 10^{-6}$ mBar (noté vide secondaire) est principalement due à la pression partielle du méthane dans l'atmosphère libre. Le chemin libre compris entre l'émetteur et le récepteur, d'environ 100 cm, vaut le double de la longueur de la cellule. Sachant que le taux du CH_4 dans une atmosphère non-polluée est de l'ordre de 1 ppm, soit une pression partielle d'environ 10^{-3} mBar, l'absorption due au méthane atmosphérique est beaucoup plus large que celle due à la pression résiduelle du CH_4 dans la cellule.

Les taux d'absorptions pour les raies 4 et 5, calculés en atmosphère libre (cellule enlevée), valent $(14.5 \pm 0.4)10^{-6}\%$ et $(3.8 \pm 0.2)10^{-6}\%$, respectivement.

VI.11.6 Raies P(1), P(2) et P(3)

Pour le pic isolé observé à $T = 88$ K, raie P(1) du $^{12}CH_4$, Il ne peut être détectable à cause de sa proximité d'une absorption atmosphérique (voir Fig.VI.13.a).

A $T = 85.5$ K, seule la composante P_{2_2} correspond à la transition $1 F_1 \rightarrow 2 F_2$ est détectable à l'atmosphère. Son taux d'absorption est calculé à $(6.5 \pm 0.4)10^{-6}\%$.

Pour la température de fonctionnement $T = 84.3$ K, Les trois composantes restent détectables en atmosphère. Leurs taux d'absorptions calculés valent :

- $P_{3_3} (2 A_1 \rightarrow 3 A_2) : (6.9 \pm 0.3)10^{-6}\%$;
- $P_{3_2} (2 F_1 \rightarrow 3 F_2) : (3.4 \pm 0.2)10^{-6}\%$;
- $P_{3_1} (2 F_2 \rightarrow 3 F_1) : (3.6 \pm 0.2)10^{-6}\%$.

En conclusion, sur les 32 raies de la bande ν_3 de l'isotope principal observées au cours de nos expériences 11 raies sont détectables à l'atmosphère libre, ce qui est largement suffisant pour mettre en évidence la présence du méthane dans une atmosphère donnée.

La raie 21 constituée d'un doublet non-résolu, présente la plus grande absorption mais son exploitation reste qualitative.

La raie qui présente un intérêt quantitatif est la raie 4 (dans la série 1) puisqu'elle possède le plus grand taux d'absorption.

On note, d'après les transitions des raies mesurables, qu'aucune raie issue d'une transition $E \leftrightarrow E$ n'est détectable à l'air libre. Les traces de telles raies disparaissent rapidement avec la pression (voir raie 3 dans tableau VI.3).

En comparant les raies issues des mêmes niveaux, comme les raies 4 et 5 ou les 3 composantes de $P(3)$, on remarque que le plus grand taux est associé aux transitions des sous-niveaux rotationnels $A \leftrightarrow A$.

Aucune raie de l'isotope secondaire $^{13}\text{CH}_4$ n'est présente dans les mesures à l'air libre. Aussi, aucune raie issues des bandes autres que la ν_3 n'a été détectée. Ces raies à peine observables pour les hautes pressions n'ont pu être mesurables à l'atmosphère libre.

On a remarqué que tout au long des expériences menées, la répétitivité des mesures n'est pas de haute qualité. On a souvent observé des changements dans la puissance globale émise (pour une température et un courant fixe), des shifts des positions des raies (donc shift de la longueur d'onde). Les changements des caractéristiques du laser avec le temps sont dues aux cycles thermiques que subit la DL. Ce problème ne peut être surmontable, la seule solution consiste à « calibrer » l'émission en début de chaque expérience, et ce en reprenant une portion de spectre connu et de repérer les raies en courant, pour chaque température de fonctionnement. La diode, lorsqu'elle est mise hors tension en fin de journée, refroidit suivant un cycle hystérésis.

Pour l'isotope principal $^{12}\text{CH}_4$, on a pu observer, pour des pressions typique de l'ordre de 10^{-1} mbar, 32 raies appartenant à la bande ν_3 , dont 25 raies de la branche Q, 1 raie R, 3 raies P (6 composantes au total). A plus grande pression, on a observé une raie interdite de la branche Q de la même bande. Une raie issu de la bande de combinaison $\nu_2+\nu_4$, et 4 autres mais sui ne sont pas résolues. Aussi, on note une raie de la bande $2\nu_2$, observable pour la température de fonctionnement $T = 95$ K, à faible pression (0.1 mBar).

Pour l'isotope secondaire $^{13}\text{CH}_4$, on a noté deux raies de la bande ν_3 , observées pour des pressions relativement élevées. Une autre raie de cette bande est notée avec deux raies appartenant au $^{12}\text{CH}_4$, les trois raies ne sont pas résolues.

Quand on augmente la pression, les structures ne se dégradent pas, toutes les raies initialement résolues (à basses pressions) le restent même pour la pression atmosphérique.

V. Conclusion et perspectives

Pour une diode laser donnée, la variation du point de fonctionnement (ensemble température-courant) permet de varier la longueur d'onde d'émission. Cependant, même en faisant toutes les combinaisons possibles entre température de fonctionnement et courant d'injection, certaines longueurs d'ondes ne sont jamais accessibles. S'il y a nécessité de travailler avec ces longueurs d'onde, il faut changer de laser. Ce phénomène est observé via le spectre enregistré en portions discontinues, principalement entre la dernière raie Q enregistrée et les raies P. La variation du point de fonctionnement, à la recherche d'un fonctionnement quasi-monomode, est étroitement liée à la bonne qualité spectroscopique du spectre enregistré. On recherche la meilleure résolution possible et la meilleure définition de la ligne de base. Ce constat est illustré par deux exemples portants sur deux portions de la bande Q (séries notées 1 et 4).

Dans le cas des lasers à cavité Fabry-Perot fabriqués par clivage des faces cristallines, quand la diode opère dans une configuration quasi-monomode, des chutes de puissance transitoires sur le mode principal prennent lieu et s'accompagnent d'augmentation de puissance sur les autres modes.

La diode laser dont nous disposons, n'est pas conforme au data-sheet fourni. Nous avons trouvé maintes divergences entre le fonctionnement réel et les caractéristiques portées sur le Data-sheet. Le domaine d'accordabilité est beaucoup plus réduit que prévu, il s'étend d'environ 2980 cm^{-1} à 3030 cm^{-1} .

On a choisi de la faire fonctionner pour des températures n'excédant pas 95 K et un courant maximal de 450 mA. L'augmentation de la température implique une chute considérable de puissance, par contre l'augmentation du courant cause une complexité modale qui dégrade fortement la qualité spectroscopique de la DL.

La plus faible température atteinte est de 83 K. Le refroidissement de la DL lorsqu'on coupe la régulation de température est une fonction hystérésis.

La dérive avec le temps de ses caractéristiques, longueur d'onde d'émission et puissance émise, est due aux cycles thermiques que subit la DL. Ce problème est inévitable. La seule solution est de recalibrer la DL en essayant de trouver un autre point de fonctionnement pour lequel on obtient l'émission voulue.

Pour un courant d'injection donné, l'émission laser consiste en plusieurs modes longitudinaux distants d'environ 3 cm^{-1} .

Le détecteur à InSb est très sensible et sature lorsqu'il reçoit toute la puissance lumineuse (0.2 mW). On a opté pour l'utilisation des lames d'atténuation dont les coefficients sont calculés à 4.1, 2.1 et 9.1. On utilise en même temps une atténuation électrique de 1/40 afin de réduire dans les mêmes proportions le signal utile et le bruit d'accompagnement. Sa réponse aux hautes fréquences présente des déformations du signal. La fréquence de modulation généralement utilisée vaut 100 Hz. Ainsi, lors de l'utilisation du FP, les franges sont reproduites sans grandes déformations.

La lame de Ge est utilisée comme étalon dans notre expérience. L'enregistrement du faisceau transmis se fait juste après l'enregistrement de l'absorption, soit après avoir fait le vide dans la cellule à gaz. Le plus adéquat serait que les franges d'interférence de l'étalon devrait être enregistré en même temps que le spectre d'absorption, par utilisation d'un Beam-Splitter qui divise le signal procurant ainsi un signal de référence. Ceci nous affranchirait des erreurs dues aux petits changements de l'angle d'incidence du laser sur l'étalon, qui peut induire des variations de l'espacement des franges, soit l'ISI. On éviterait par la même occasion le déphasage temporaire dans l'enregistrement des deux signaux, où durant ce laps de temps les caractéristiques de l'émission laser peuvent changer.

L'échantillon de méthane utilisé, en mélange naturel pur à 99.9 %, est injecté dans la cellule via une micro-vanne de précision. On a pu stabiliser sa pression en statique sur un intervalle de cinq décades, soit entre 10^{-2} mbar et 1 atm.

Le spectre d'absorption est principalement constitué de raies appartenant à la branche Q de la bande vibrationnelle ν_3 de l'isotope principal $^{12}\text{CH}_4$. On a enregistré 39 raies du méthane. Parmi elles, 33 raies identifiées appartenant à l'isotope principal, dont 25 raies permises de la branche Q, 1 raie interdite de la branche Q, 1 raie de la branche R et 6 raies de la branche P de la bande ν_3 .

L'isotope secondaire $^{13}\text{CH}_4$ a été reconnu par 2 raies, une appartenant à la branche P et l'autre à la branche R de sa bande ν_3 . On lui attribue aussi une troisième raie de la même bande mais qui est confondue avec 2 autres raies de l'isotope principal. Elle n'est pas rigoureusement identifiable puisque contenue dans une raie non-résolue.

On observe nettement une raie identifiée comme une composante de la bande $2\nu_2$ de l'isotope principal. Cette bande est inactive en IR, cependant elle est rendue active par interaction Coriolis avec la bande $\nu_2 + \nu_4$.

Les trois dernières raies appartiennent à la bande $\nu_2 + \nu_4$ de l'isotope principal. Une d'entre elles est résolue, par contre les deux autres ne le sont pas. Ces dernières sont constituées de 4 raies de cette bande avec la raie non-résolue qui appartient à $^{13}\text{CH}_4$.

Aucune raie de l'isotope secondaire CH_3D , présent à 0.616‰ dans le mélange, n'a été enregistrée.

La référence principale, utilisée pour l'identification des raies, est la base de données Hitran 96 [L. S. Rothman et al], disponible sur CDROM. Elle couvre plus d'un million de transitions et inclue les datas de 35 espèces. On y trouve la longueur d'onde, l'intensité et l'élargissement à mi-hauteur pour chaque raie. Des programmes d'applications permettent de tracer des spectres pour un mélange gazeux à une température de choix.

Quand on augmente la pression du CH_4 dans la cellule (cas de self-broadening), les structures ne se dégradent pas. Presque toutes les raies observées restent résolues pour la pression atmosphérique, excepté faite aux raies très proches comme les raies 6 et 7. La limite théorique supérieur dans le cas du Self-Broadening vaut $0.053 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

Les raies dont l'intensité varie considérablement avec la pression relativement aux autres, sont celles issues des transitions entre sous-niveaux rotationnels $E \leftrightarrow E$. Aussi, elles régressent rapidement lorsqu'on baisse la pression, c'est pourquoi elles sont les premières à disparaître de l'écran quand on. Aucune raie de ce type n'a été détectée à l'air libre.

A l'atmosphère libre, sur les 39 raies du méthane 11 raies restent détectables (mesurées avec l'ampli à détection synchrone). Elles appartiennent toutes à l'isotope principal dans sa vibration fondamentale ν_3 . Il s'agit de 4 raies de la branche P et les 7 autres appartiennent à la branche Q dont deux doublets non-résolus.

La raie constituée d'un doublet non-résolu (notée 21), possède le plus grand taux absorption mais son exploitation reste qualitative puisqu'elle est « composée ».

La raie qui présente un intérêt quantitatif est la raie correspondant à la transition $3 A_1 \rightarrow 3 A_2$.

Elle est unique et possède le plus grand taux d'absorption après le doublet cité plus haut.

Les raies P restent de loin plus faibles en absorption que les raies de la branche Q.

On a remarqué que les raies issues des transitions $A \leftrightarrow A$ sont celles qui ont les taux d'absorption les plus élevés par rapport à leurs équivalentes (mêmes niveaux de transitions mais de symétrie rotationnelle F). En effet, en comparant les raies issues des mêmes niveaux, comme les raies 4 et 5 ou les 3 composantes de P(3), on remarque que le plus grand taux est associé aux transitions des sous-niveaux rotationnels $A \leftrightarrow A$.

En perspective, nous pensons que le montage expérimental peut être amélioré par l'apport de nouveaux éléments et/ou par le calibrage des différents appareils. Il serait aussi intéressant d'élaborer une carte d'acquisition de données afin de numériser les résultats afin de rendre les data mieux exploitables. Plus intéressant encore serait de développer une commande par ordinateur, qui permettrait l'utilisation des logiciels de modélisation et de traitement divers, très nombreux sur le marché.

La meilleure amélioration qu'on pourrait apporter serait de reproduire l'expérience en spectroscopie dérivative, soit la technique de première dérivée (détection à f) ou de deuxième dérivée (détection à 2f).

La prochaine étape serait, à notre avis, de mener des expériences de détection concernant d'autres espèces chimiques, en premier lieu l'éthane et l'ozone avec cette même diode. On devrait par la suite essayer de le faire avec un mélange gazeux contenant les trois espèces à taux différents, approchant au mieux leurs abondances naturelles. On évoluerait encore vers la détection dans l'atmosphère libre (créer un Lidar) en essayant de reconstituer leurs densités et leurs distribution spatiale (en colonne). Toutefois cela nécessite de changer au moins le laser.

Durant le montage de cette manipulation, nous nous sommes heurtés à plusieurs obstacles. Nous sommes toutefois contents qu'on ait pu avoir de bons résultats, qualitatifs dans un premier temps, conformes aux travaux antérieurs. En assemblant les éléments de base requis pour sa mise en marche, nous pouvons être fier d'avoir pu monter un dispositif expérimental nouveau en son genre en Algérie.

Je pense que l'expérience montée peut être plus avantageuse en essayant des méthodes de détection plus modernes. Détecter d'autres polluants repose sur le principe est le même principe, on pourrait alors s'intéresser à aux polluants majeurs et plus abondants avec un changement de laser et de détecteur. Ce serait plus rentable de travailler dans un intervalle spectral où se trouve un mélange de raies appartenant à différents espèces mais qui ne se chevauchent pas. Une détection multiple est possible dans le domaine du proche infrarouge avec l'avantage d'un grand choix de laser spectroscopiques et qui sont nettement moins chers.

Bibliographie:

1. G.H. Herzberg. « Molecular structure and molecular spectra. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules ». Ed: *Van Nostrand-Reinhold. N.Y, 1945.*
2. K. T. Hecht. « The vibration-rotation energies of tetrahedral XY_4 molecules », *Journal of molecular spectroscopy* 5, 355 (1960).
3. E. Pascaud. « Méthode tensorielle de calcul des intensités des raies d'absorption IR d'une molécule XY_4 tétraédrique. Exemple d'application », *Le journal de physique* 37, 1287 (1976).
4. V. Weldon & al. « Methane and carbon dioxide sensing using a DFB laser diode operating at 1.64 μm », *Electronics Letters* 29, n° 6, 560 (1993).
5. A.H. Nielsen & H.H. Nielsen. « The infrared absorption bands of methane ». *Physical Review* 48, 864 (1935).
6. E.K. Plyler & al. « Infrared absorption spectrum of methane from 2470 to 3200 cm^{-1} ». *Journal of the research of the national bureau of standards-A*, 64A, N° 3, 201 (1960).
7. J. Herranz & B.P. Stoicheff. « High Resolution Raman Spectroscopy of gases ». *Journal of molecular spectroscopy* 10, 448 (1963).
8. D.L. Gray & A.G. Robiette. « Extended measurement and analysis of the ν_3 infrared band of methane ». *Journal of molecular spectroscopy*, 77, 440 (1979).
9. G. Pierre & al. « Rotational analysis of vibrational bands in tetrahedral molecules. Line parameters of the infrared spectrum of methane in the range of 2250-3262 cm^{-1} : theory versus experiment ». *J.Mol.Spectrosc.* 102, 344 (1983).
10. R.A. Toth. « Line parameters of methane from 2385 to 3200 cm^{-1} ». *Applied optics*, 20, 932 (1981).
11. N.E. Byron & E.B. Darrel. « Absorption of 3.39 μ Helium-Neon laser emission by methane in the atmosphere ». *Journal of the Optical Society of America* 55, n°2, 174 (1965).
12. G.W. Baxter & al. « Laser spectroscopy with a pulsed, narrowband optical parametric oscillator system : a practical, modular approach ». *Applied Physics B* 66, 653 (1998).
13. P. Werle. « A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors », *Spectrochimica Acta, Part A*. 54, 197 (1998).
14. P. Werle. « Spectroscopic trace gas analysis using semiconductor diode lasers ». *Spectrochimica Acta, Part A*. 52, 805 (1996).
15. F.A. Cotton. « Applications de la théorie des groupes à la chimie ». Ed: *Dunod, Paris, 1968.*

16. *J. Phy. Chem. Ref. Data* 13, 809-891 (1984).
17. *Hitran database*.
18. *Journal of molecular spectroscopy* 66, 55-61 (1977).
19. J. Moret-bailly, *cahier de physique* 19, 263 (1965).
20. H. Berger, *Journal of molecular spectroscopy* 55, 48 (1975).
21. W. H. Shaffer et al. *Physical review*, V.56, 895 (1939).
22. A. E. Mokhtari et N. Cherfi, « Détection et Dosage de polluants atmosphériques par faisceau laser. Cas particulier du méthane », *Proceeding du 2^{ème} congrès national de physique, Sétif, novembre 96*.
23. P. Varanasi. « Collision broadened half-widths and shapes of methane lines », *J. Quant. Radiat. Transfer*, V.11, 1711-1724 (1971).
24. « *The Fabry-Perot interferometer. History, Theory, Practice end applications* » J.M. Vaughan. The Adam Hilger Series on optics and optoelectronics. Series Editors : ER Pike and WT Weford, Bristol and Philadelphia (1989).
25. « *Laser Handbook, VI, part B: "Classes of laser". semiconductor lasers: devices* ». H. Kressel. North-holland Publishing Company, 1972.
26. « *Laser spectroscopy* ». Ed: R.G. Brewer and A. Mooradian. Plenum Press NY, 1974.
27. « *Techniques de l'ingénieur: Mécanique et chaleur. V: B2II Génie énergétique* ». 8-1990. Mise en oeuvre des basses températures, B2382.
28. « *An introduction to solar radiation* ». Pages 46 et 47. Muhammad Iqbal. ed: Academic press, 1983.