

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

DEVELOPPEMENT ET APPLICATION

D'UN LASER CHIMIQUE HF/DF

L. Bertrand

Rapport EP 82-R-40

Ecole Polytechnique de Montréal

CA2PQ
UP 5
R82-40
ex.2

Campus de l'Université
de Montréal
Case postale 6079
Succursale 'A'
Montréal, Québec
H3C 3A7

Bibliothèque

**Ecole
Polytechnique**

COTE

CA2PQ

4P 5

R82-40

24. 2

MONTREAL

141067



BIBLIOTHEQUE
NOV 24 1982
ECOLE POLYTECHNIQUE
MONTREAL

DEVELOPPEMENT ET APPLICATION

D'UN LASER CHIMIQUE HF/DF

L. Bertrand

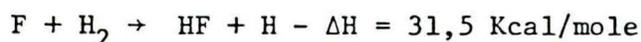
Rapport EP 82-R-40

don

RESUME

L'utilisation d'un laser chimique HF/DF en spectroscopie infra-rouge dans le domaine de 2,7 μm à 3 μm pour HF et de 3,8 μm à 4 μm pour DF permet de nombreuses applications tant fondamentales qu'appliquées du fait de l'existence de bandes d'absorption dans ce domaine de longueurs d'onde dues aux liaisons telles que OH, OD et CH très fréquentes dans de nombreux matériaux.

Le développement d'un petit laser chimique HF/DF, de faibles dimensions, basé sur la réaction chimique



a été rendu possible grâce à l'utilisation originale d'un système micro-onde pour produire les atomes de fluor nécessaires à la réaction: Ceux-ci sont obtenus à partir de la dissociation de la molécule de SF_6 par collisions électroniques après l'ionisation du gaz rare mélangé au SF_6 . Avec le système micro-onde utilisé l'hélium est le gaz rare qui permet les meilleurs rendements électrique et chimique du laser chimique (0,4%). Avec le faible débit de pompage utilisé (40 l/s) la puissance totale du laser HF est de 3,5 Watts pour une puissance micro-onde de 800 Watts. Le laser HF oscille sur 15 transitions vibrationnelles rotationnelles P_2 (J) et P_1 (J), émettant dans le domaine spectral de 2,6 à 2,95 μm . Le gain non saturé, mesuré avec ce laser, est de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, en faisant un laser très performant dont l'inversion partielle de population correspond à une température de vibration de 30 000 K. Avec le laser DF nous obtenons 20 transitions vibration-

nelles-rotationnelles P_3 (J), P_2 (J) et P_1 (J), centrées dans le domaine spectral de 3,55 à 4,0 μm .

La stabilité du laser chimique, tant en amplitude qu'en fréquence, dépend de facteurs intrinsèques au laser lui-même tels que les vibrations mécaniques et les dérives thermiques pour lesquelles nous avons pris soin de minimiser leur importance. Nous avons utilisé pour la cavité optique des matériaux à très faible coefficient de dilatation thermique (Invar) et nous avons isolé cette cavité optique, ainsi que la chambre de réaction, des vibrations mécaniques dues à la pompe utilisée. La stabilité intrinsèque du laser s'en trouve très nettement améliorée et est limitée à une excursion de l'ordre de 30 MHz de la fréquence d'émission du laser. Pour corriger les effets dus aux facteurs intrinsèques du laser, nous avons utilisé un interféromètre Fabry-Perot spécialement conçu pour cet usage qui sert de discriminateur en fréquence et de référence de fréquence. En utilisant la dérivée du pic de transmission de ce Fabry-Perot comme discriminateur et référence de fréquence, la stabilité en fréquence du laser a été grandement améliorée et réduite à 200 kHz pour des périodes de temps supérieures à plusieurs secondes. Ce résultat est nettement suffisant pour les différentes applications réalisées avec ce laser.

Nous appliquons ce laser à l'étude de la faisabilité de la détection des fibres d'amiante chrysotile, en utilisant une méthode

photoacoustique, très sensible, et permettant d'analyser l'élément dans son état naturel. L'absorption des raies du laser par les hydroxyles de la chrysotile permet d'obtenir un signal photoacoustique caractéristique des serpentines. La sélectivité de la méthode, qui permet de distinguer les chrysotiles des autres serpentines, est assurée par l'anisotropie de cette absorption due à la structure cristalline de la chrysotile. L'alignement de ces chrysotiles pose un problème imparfaitement résolu par l'utilisation d'un champ magnétique. La limite de détection toutefois obtenue est très intéressante (1 ng/mm^2) et correspond à la limite des mesures conventionnelles actuelles. L'avantage de la méthode réside dans son automatisation possible, l'intégration d'une grande surface lors d'une analyse, et son utilisation très simple.

Table des Matières

	Page
Chapitre I	
Introduction	1
Chapitre II	
Principes de fonctionnement du laser chimique HF/DF...	4
2-1 Inversion de population dans un gaz diatomique	4
2-2 Gain d'un laser chimique.....	15
2-3 Le Laser chimique HF/DF.....	20
2-4 La molécule HF.....	27
2-5 Conclusion	27
Chapitre III	
Réalisation du laser chimique HF continu.....	30
3-1 Production des atomes de fluor.....	31
3-2 Mélange F + H ₂	40
3-3 Pompage	45
3-4 Cavité optique.....	49
3-5 Conclusion.....	58
Chapitre IV	
Résultats expérimentaux	60
4-1 Conditions d'opération du laser chimique HF.....	61
4-2 Puissance totale du laser.....	65
4-3 Spectre d'émission du laser.....	67

4-4	Autres paramètres de mesure des performances du laser	75
4-4-1	Gain du laser chimique HF.....	75
4-4-2	Rendements chimique et électrique du laser.	77
4-4-3	Autres données concernant le fonctionnement du laser chimique HF.....	79
4-5	Stabilité du laser.....	79
4-5-1	Stabilité en puissance.....	81
4-5-2	Stabilité en fréquence.....	81
4-5-2a	Principes généraux.....	82
4-5-2b	Description du montage expérimental...	89
4-5-2c	Stabilité intrinsèque du laser.....	96
4-5-2d	Stabilisation du laser sur le creux de Lamb.....	98
4-5-2e	Stabilisation du laser avec l'inter- féromètre F.P.	100
4-6	Conclusion	103

Chapitre V

	Détection de fibres d'amiante.....	106
5-1	Considérations théoriques.....	112
5-1-1	Théorie photoacoustique des solides.....	113
5-1-2	Aspects théoriques de l'alignement des fibres.....	128
5-2	Résultats expérimentaux.....	133
5-2-1	Description du montage expérimental.....	133

5-2-2 Méthode de mesure	138
5-2-3 Résultats expérimentaux.....	143
5-2-4 Interférences avec les autres serpentines..	147
5-3 Conclusions.....	149

Chapitre VI

Conclusions.....	151
Annexe A.....	156
Annexe B.....	161
Annexe C.....	166
Annexe D.....	168
Bibliographie.....	173

Liste des Figures

Figure 1	Diagramme d'énergie d'une molécule diatomique et représentation des transitions P et R possibles.....	7
Figure 2	Inversion partielle de population dans la molécule HF.....	13
Figure 3	Réaction $F + H_2 \rightarrow HF^* (v \leq 3) + H$	24
Figure 4	Coupe transversale du surfatron.....	35
Figure 5	Schéma dumontage micro-onde.....	37
Figure 6	Puissance laser en fonction du potentiel d'ionisation du gaz rare utilisé dans la décharge.....	39
Figure 7	Chambre de réaction.....	41
Figure 8	Section droite de la chambre de réaction	42
Figure 9	Courbe d'étalonnage des débitmètres.....	48
Figure 10	Puissance de sortie du laser, en fonction de la transmittance (1-R) du miroir de sortie.....	51
Figure 11	Résonateur optique.....	56
Figure 12	Puissance laser totale vs puissance micro-onde fournie par le générateur.....	66
Figure 13	Diagramme des puissances relatives des raies du laser HF	70

Figure 14	Diagramme des puissances relatives des raies du laser DF.....	72
Figure 15	Mesures expérimentales et théoriques du gain non saturé des transitions $P_2(J)$ du laser HF.....	77
Figure 16	Creux de Lamb observé sur la transition $P_2(5)$ du laser chimique HF.....	84
Figure 17	Courbe expérimentale de la dérivée du creux de Lamb pour la raie $P_2(5)$	85
Figure 18	Coupe de l'interféromètre Fabry-Pérot.....	91
Figure 19	a) Enregistrement d'un balayage de l'interféromètre Fabry-Pérot b) Enregistrement de la dérivée de la courbe a.....	92
Figure 20	Montage expérimental de mesure des variations de fréquence du laser chimique HF et de stabilisation.....	94
Figure 21	Stabilisation du laser sur le flan du mode de l'interféromètre F.P.	101
Figure 22	Stabilisation du laser sur la dérivée du pic de transmission de l'interféromètre F.P.	102
Figure 23	Maille unitaire de la structure cristalline de l'amiante chrysotile.....	108
Figure 24	Schéma de principe de la technique photoacoustique.....	114
Figure 25	Schéma de principe de calcul du signal photoacoustique a) Substrat thermiquement épais b) Substrat thermiquement mince.....	117

Figure 26	Variations de la phase du signal photoacoustique pour différentes valeurs de la résistance thermique de contact.....	126
Figure 27	Schéma du montage expérimental.....	134
Figure 28	Spectre d'absorption d'un filtre nuclépore 5 μm d'épaisseur enregistré par un spectromètre photoacoustique (résolution 0,035 μm).....	136
Figure 29	Schéma de la cellule photoacoustique (échelle ≈ 1).....	137
Figure 30	Spectre de l'amiante chrysotile.....	139
Figure 31	Photographie d'échantillons de chrysotiles alignées par un champ magnétique de 20 k.Gauss Grossissement a) 3000, b) 4500. Concentration de 36 ng/mm^2 . Filtre nuclépore 5 μm à trous de 0,4 μm	141
Figure 32	Photographie de l'échantillon n ^o 76. Concentration 70 ng/mm^2 : a) grossissement 2500, b) grossissement 7500.....	142
Figure 32	Spectre d'absorption et dichroïsme de l'échantillon n ^o 76. Air Sec 500 Torr, fréquence 50 Hz, concentration 70 ng/mm^2	144
Figure 34	Dichroïsme de la chrysotile en fonction de la concentration nominale des fibres pour la raie $P_1(6)$ du laser HF. Fréquence 50 Hz, Helium (500 torr).....	146
Figure 35	Spectre d'absorption et dichroïsme de la serpentine. Helium 500 torr, fréquence 50 Hz, concentration nominale 165 ng/mm^2	149
Figure B1	Schéma de principe d'une boucle de contre-réaction.....	162
Figure B2	Filtre électronique suivi d'un étage amplificateur-sommeur (niveau dc).....	165
Figure D1	Schéma de principe d'opération du cristal électro-optique.....	169

Liste des Tableaux

		Page
Tableau 1	Nombre d'onde (en cm^{-1}) des transitions P(J) et R(J) de la molécule HF.....	8
Tableau 2	Principaux processus chimiques menant à une inversion de population dans une molécule.....	22
Tableau 3	Principales réactions chimiques exothermiques utilisées pour des lasers chimiques.....	22
Tableau 4	Paramètres de la réaction $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF}^* + \text{H}$	25
Tableau 5	Constante de la molécule HF.....	28
Tableau 6	Constantes physiques de l'hexafluorure de soufre SF_6	32
Tableau 7	Puissances laser mesurées sur les différentes transitions du laser HF.....	69
Tableau 8	Puissances laser mesurées sur les différentes transitions du laser DF.....	71
Tableau 9	Stabilité intrinsèque du laser chimique HF (raie $\text{P}_2(5)$).....	97
Tableau 10	Stabilisation du laser sur le creux de Lamb (raie $\text{P}_2(5)$).....	99
Tableau 11	Quelques lasers chimiques HF/DF.....	104
Tableau 12	Constantes thermiques des différents éléments.....	121

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'histoire des lasers chimiques n'est pas très vieille. Alors que l'idée de la possibilité d'un laser créé à partir d'une inversion de population réalisée par une réaction chimique exothermique a pris naissance dès 1961⁽¹⁾, c'est en 1964 que Kasper et Pimentel réalisaient le premier laser chimique à Berkeley⁽²⁾. Déjà avait eu lieu la première conférence organisée sur le sujet et le premier numéro d'une revue intégralement consacré au laser chimique⁽³⁾ était publié en 1965.

A l'origine l'intérêt des lasers chimiques résidait principalement dans l'étude des processus et mécanismes mis en jeu dans les réactions chimiques. Les chimistes étaient surtout intéressés à mieux connaître ces réactions chimiques, souvent élémentaires, mais que l'ouverture qui se présentait avec la possibilité de réaliser une inversion de population entre des niveaux vibrationnels et rotationnels d'une molécule, permettrait d'interpréter d'une nouvelle façon. Puis, tout naturellement, l'intérêt s'est élargi à l'étude des processus d'échanges d'énergie par collisions entre les molécules excitées et/ou relaxées. Enfin le domaine d'émission des premiers lasers chimiques a permis d'intéresser les spectroscopistes à cette source lumineuse. En effet, au début des années 70, il n'existait pas d'autres sources cohérentes dans le

domaine 2,5 à 5 μm que celles produites par les lasers chimiques. C'est par cette dernière application que nous nous sommes intéressés au développement d'un laser chimique. Remarquons immédiatement que depuis cette date d'autres sources cohérentes sont apparues: les lasers à diode, de très faible puissance cependant et les lasers à centre de couleur de puissance moyenne, très fiables et très performants. L'intérêt des lasers chimiques a ainsi dévié vers des domaines qui font appel aux qualités plus spécifiques des lasers chimiques. En particulier ces lasers ont des gains très élevés permettant de réaliser des sources infra-rouge très puissantes: le laser sert alors d'arme anti-missile, anti-satellite ou d'onde porteuse pour des communications à longue portée ou dans des milieux très dispersifs.

La spectroscopie moléculaire avec les lasers chimiques a donc été originalement notre motivation au développement dans nos laboratoires d'un laser chimique HF/DF, continu, de faible dimension, de puissance moyenne et facilement utilisable. Simultanément de nombreux laboratoires nord-américains développaient ce même type de laser⁽⁴⁻⁸⁾. Notre orientation était cependant originale puisque nous utilisions la technique micro-onde développée dans notre établissement universitaire, par d'autres chercheurs, pour produire les atomes de fluor nécessaires à la réaction chimique choisie. Produire une inversion de population et observer les premiers milliwatt de radiation lumineuse n'a pas été une étape

difficile à franchir. Nous nous sommes cependant heurtés très rapidement au problème inhérent à de tels lasers: le milieu amplificateur est produit par une flamme; il est donc très instable. Notre attention s'est donc très rapidement portée sur cet aspect du laser car nous voulions obtenir une source suffisamment fiable pour des applications spectroscopiques.

Enfin l'utilisation de cette source cohérente à la spectroscopie infra-rouge s'est portée vers un domaine d'intérêt pour la société québécoise et internationale. En effet de nombreux travaux ont été faits tant en France, pays consommateur, qu'au Québec, pays producteur, sur la détection des fibres d'amiante chrysotile dont la toxicité est reconnue^(9,10). Les longueurs d'onde d'émission du laser chimique HF se prêtent à la détection de ces fibres d'amiante et la technique photoacoustique, très sensible, permet d'atteindre une limite de détection très faible. Les résultats que nous avons obtenus sont très prometteurs mais limités du fait de la nature même du laser chimique: bruyant et émettant une suite discrète de longueur d'onde.

CHAPITRE II

PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DU LASER CHIMIQUE HF/DF

Depuis le premier laser chimique HCl en 1964⁽²⁾, impulsif, dont les atomes de chlore étaient produits par photolyse lumineuse, de nombreux systèmes ont été développés utilisant des techniques très différentes pour démarrer les réactions chimiques. Celles-ci sont très nombreuses mais leur caractéristique générale est bien sûr leur exothermicité. De la même manière, nous pouvons trouver des principes communs aux différents lasers chimiques et nous les présentons dans ce chapitre. Nous insisterons par la suite sur les caractères particuliers du laser chimique HF/DF, continu, construit dans le laboratoire.

2-1 Inversion de population dans un gaz diatomique.

Avant de définir et discuter de l'inversion de population dans un gaz diatomique nous rappellerons brièvement les principales caractéristiques des spectres d'émission (ou d'absorption) des molécules diatomiques.

L'expression analytique décrivant le spectre d'un gaz diatomique peut être très complexe⁽¹¹⁾ et dans la mesure où l'on veut obtenir une grande précision sur les longueurs d'onde des bandes d'émission de la molécule, il est nécessaire de tenir compte du maximum

de constantes spectroscopiques possible. En particulier les longueurs d'onde d'émission du laser chimique HF/DF servent très souvent de référence dans le domaine spectral de 2,7 μm à 3,8 μm et de nombreux travaux ont été consacrés à la détermination des constantes spectroscopiques de cette molécule⁽¹²⁻¹⁵⁾. Cependant la réalisation d'un laser chimique est généralement complexe et une étude théorique des performances de ce laser devient très limitée car les paramètres mis en jeu ne sont pas très bien connus (mélange des réactants, gain optique du milieu amplificateur, processus de relaxations). Ainsi nous nous limiterons à l'étude du spectre d'une molécule diatomique réduite au modèle du rotateur vibrant, en négligeant l'effet de la distorsion centrifuge⁽¹¹⁾. (Le tableau 6 donne les valeurs des constantes rotationnelles de la molécule HF qui vérifient bien que $D_v \ll B_v$).

Dans ce cas les différents niveaux d'énergie, $E(v, J)$, des molécules s'écrivent:

$$\frac{E(v, J)}{hc} = \left[G(v) + F_v(J) \right] \quad (2.1)$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et $G(v)$ est le terme vibrationnel de l'énergie de la molécule tandis que $F_v(J)$ en est le terme rotationnel.

Ce dernier s'écrit:

$$F_v(J) = \frac{E_v(J)}{hc} = B_v J (J + 1) \quad (2.2)$$

où $E_v(J)$ est l'énergie rotationnelle de la molécule dans le niveau vibrationnel v et B_v est la constante rotationnelle de la molécule (J est le nombre quantique rotationnel).

Les transitions les plus intenses ($\Delta v = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$) ont des nombres d'ondes donnés par:

$$\nu = \frac{E(v', J')}{hc} - \frac{E(v'', J'')}{hc} = \nu_0 + B_{v'} J'(J'+1) - B_{v''} J''(J''+1) \quad (2.3)$$

où $\nu_0 = G(v') - G(v'')$ est appelé l'origine de la bande.

Dans les pages suivantes la notation ' se rapporte au niveau supérieur d'une transition et la notation '' à son niveau inférieur, conformément à celle généralement utilisée⁽¹¹⁾.

La figure 1 représente le diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule diatomique ainsi que les différentes transitions possibles entre ces différents niveaux (les transitions entre deux niveaux vibrationnels différents sont appelés les transitions vibration-rotation). Elles se divisent en deux branches: la branche P($\Delta J = +1$) et la branche R($\Delta J = -1$). Les nombres d'onde des raies de ces deux branches se calculent par la relation (2-3). Le tableau 1 donne les résultats obtenus avec la molécule HF en utilisant la relation (2-3); puisque ces nombres d'onde doivent, dans des applications spectroscopiques, être connus avec une grande précision, les valeurs portées dans ce tableau sont calculées avec les constantes spectroscopiques connues avec

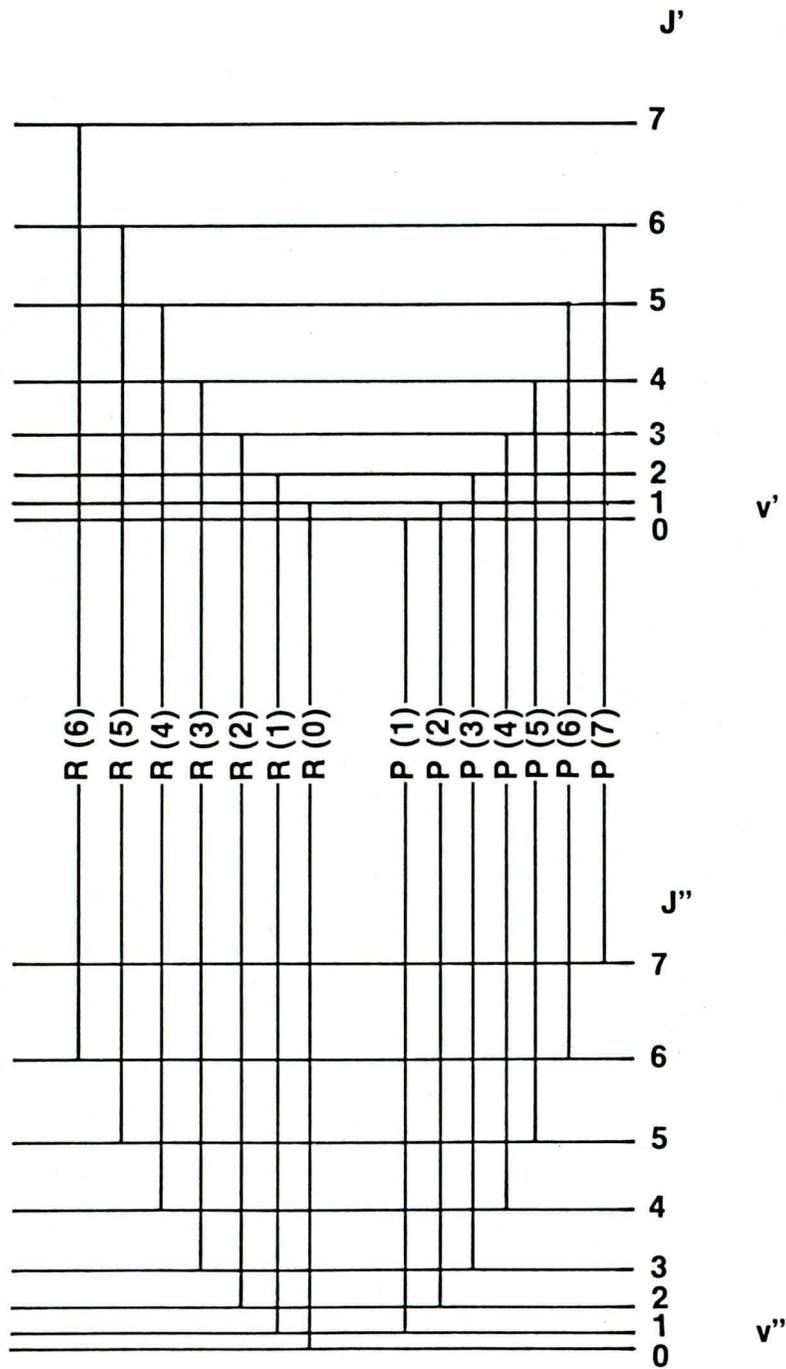


Figure 1

Diagramme d'énergie d'une molécule diatomique et représentation des transitions P et R possibles.

Tableau 1

Nombre d'onde (en cm^{-1}) des transitions P(J) et R(J) de la molécule HF (14)

	$v' = 1 \rightarrow v'' = 0$		$v' = 2 \rightarrow v'' = 1$		$v' = 3 \rightarrow v'' = 2$	
Origine de la bande	$\nu_0 = 3961,4229$		$\nu_0 = 3789,3720$		$\nu_0 = 3621,993$	
	$P_1(J)$	$R_1(J)$	$P_2(J)$	$R_2(J)$	$P_3(J)$	$R_3(J)$
0		4000,99		3827,43		3658,58
1	3920,3119	4038,96	3749,8053	3863,94	3583,9312	3693,66
2	3877,7075	4075,29	3708,7832	3890,85	3544,4470	3727,17
3	3833,6616	4109,94	3666,3565	3932,11	3503,5901	3759,08
4	3788,2277	4142,84	3622,5768	3963,69	3461,4118	3789,34
5	3741,4598	4173,97	3577,4970	3993,53	3417,9647	3817,91
6	3693,4129	4203,28	3531,1704	4021,59	3373,3023	3844,76
7	3644,1428	4230,73	3483,6514	4047,84	3327,4797	3869,85
8	3593,7059	4256,27	3434,9946	4072,24	3280,5526	3893,14
9	3542,1590	4279,87	3385,2552	4094,75	3232,5776	3914,60
10	3489,5592	4301,49	3334,4887	4115,32	3183,6122	3934,20

la meilleure précision obtenue jusqu'à présent⁽¹⁴⁾ (branche P seulement).

L'intensité des raies d'émission de la molécule est proportionnelle à la population du niveau supérieur de la transition. Celle-ci obéit dans des conditions d'équilibre thermique à une distribution du type Maxwell-Boltzmann⁽¹¹⁾. La population d'un niveau vibrationnel de la molécule s'écrit alors:

$$N(v) = \frac{N}{Q_v} \exp \left[- E_0(v) / kT_v \right] \quad (2-4)$$

où N est le nombre total de molécules; Q_v est la fonction de partitions des molécules dans les niveaux vibrationnels correspondants à la température vibrationnelle T_v ; $E_0(v)$ est l'énergie (sans rotation) du niveau vibrationnel v par rapport au niveau $v=0$; et k est la constante de Boltzmann.

De la même façon la population d'un niveau rotationnel, dans les conditions d'équilibre thermique, dans le niveau vibrationnel v , est donnée par:

$$N_v(J) = \frac{N(v)}{Q_R} (2J + 1) \exp \left[- E_v(J) / kT_R \right] \quad (2-5)$$

où Q_R est la fonction de partition des molécules dans les divers niveaux rotationnels du niveau vibrationnel v , correspondante à la température de rotation T_R ; $E_v(J)$ est l'énergie du niveau rota-

tionnel de nombre quantique J , relativement à l'énergie du niveau $J=0$ du même état vibrationnel v .

Le gain ou l'absorption des différentes transitions d'une molécule dépend de la différence de population entre les deux niveaux de la transition et il y a gain lorsqu'une inversion de population a été créée entre deux niveaux. C'est-à-dire quand (16):

$$\frac{N_{v'}(J')}{g_{J'}} > \frac{N_{v''}(J'')}{g_{J''}} \quad (2-6)$$

où $g_{J'}$ et $g_{J''}$ représentent les dégénérescences des niveaux rotationnels ($g_J = 2J + 1$) supérieurs et inférieurs de la transition, respectivement.

Cette relation bien connue exprime le fait que les molécules ne se trouvent plus dans des conditions d'équilibre thermique et sous la forme (2-6) elle est très générale. Nous limiterons toutefois notre développement au cas des transitions vibration-rotation des branches P et R seulement ($\Delta v = -1$ et $\Delta J = \pm 1$) puisque ce sont celles qui ont la plus grande probabilité d'émission spontanée. De plus avant de poursuivre, il est bon de faire les remarques suivantes: une molécule excitée pourra perdre son énergie à la fois par des processus de relaxation radiatifs et des processus de relaxation par collisions entraînant des transferts

d'énergie. Nous devons faire certaines suppositions à propos de ces processus pour poursuivre les calculs:

- les processus impliquant les échanges rotation-rotation et rotation-translation ($R \leftrightarrow R, T$) sont les plus rapides.
- les processus concernant les échanges vibration-vibration ($V \leftrightarrow V$) sont aussi très rapides mais plus lents que les précédents
- les processus incluant les échanges vibration-translation et vibration-rotation ($V \leftrightarrow R, T$) sont nécessairement beaucoup plus lents que les précédents.

(2-7)

Ces suppositions seront vérifiées expérimentalement et le tableau 4 donne des valeurs numériques des taux des différents échanges pour la molécule HF. En conséquence, compte tenu que les effets radiatifs (émission stimulée) sont des échanges V-V qui ont lieu après les échanges $R \leftrightarrow R, T$, les propositions (2-7) impliquent qu'il existe dans chaque niveau vibrationnel un équilibre thermique rotationnel à la température de translation. Aussi les températures de rotations sont toutes égales à la température de translation et les fonctions de partition rotationnelle sont égales, en première approximation. Compte tenu de (2-7), la relation (1-6) s'écrit, en appliquant les équations (2-4) et (2-5):

$$\frac{T_r}{T_v} \left\langle \frac{E_{v'}(J') - E_{v''}(J'')}{E_o(v'') - E_o(v')} \right. \quad (2-8)$$

Le second membre de l'inégalité (2-8) est positif pour la branche P ($J' < J''$) et négatif pour la branche R. Ainsi pour obtenir une inversion de population sur une transition de la branche R, il est nécessaire d'avoir une des deux températures négative. La température de rotation étant égale à la température de translation, seule la température de vibration peut avoir un sens négatif. Dans ce cas nous avons une inversion totale de population (ITP) puisque la notion de température négative implique qu'il y a plus de molécules dans l'état vibrationnel supérieur que dans l'état vibrationnel inférieur.

Dans le cas où $T_v > 0$, l'inégalité (2-8) peut toutefois être satisfaite à condition que:

$$T_R \ll T_v \quad (2-9)$$

Dans ce cas il existe une inversion partielle de population (IPP). Effectivement deux niveaux rotationnels de deux niveaux vibrationnels différents peuvent alors présenter une inversion de population du fait qu'il existe le même équilibre rotationnel dans chaque niveau vibrationnel, à condition bien entendu que le niveau vibrationnel supérieur soit suffisamment peuplé par rapport au niveau vibrationnel inférieur. La figure 2 montre les inversions de population obtenues par la molécule HF avec $N_{v'=2}/N_{v''=1} = 0,83$ ($T_v \approx 30000$ K) et $T_R = 390$ K.

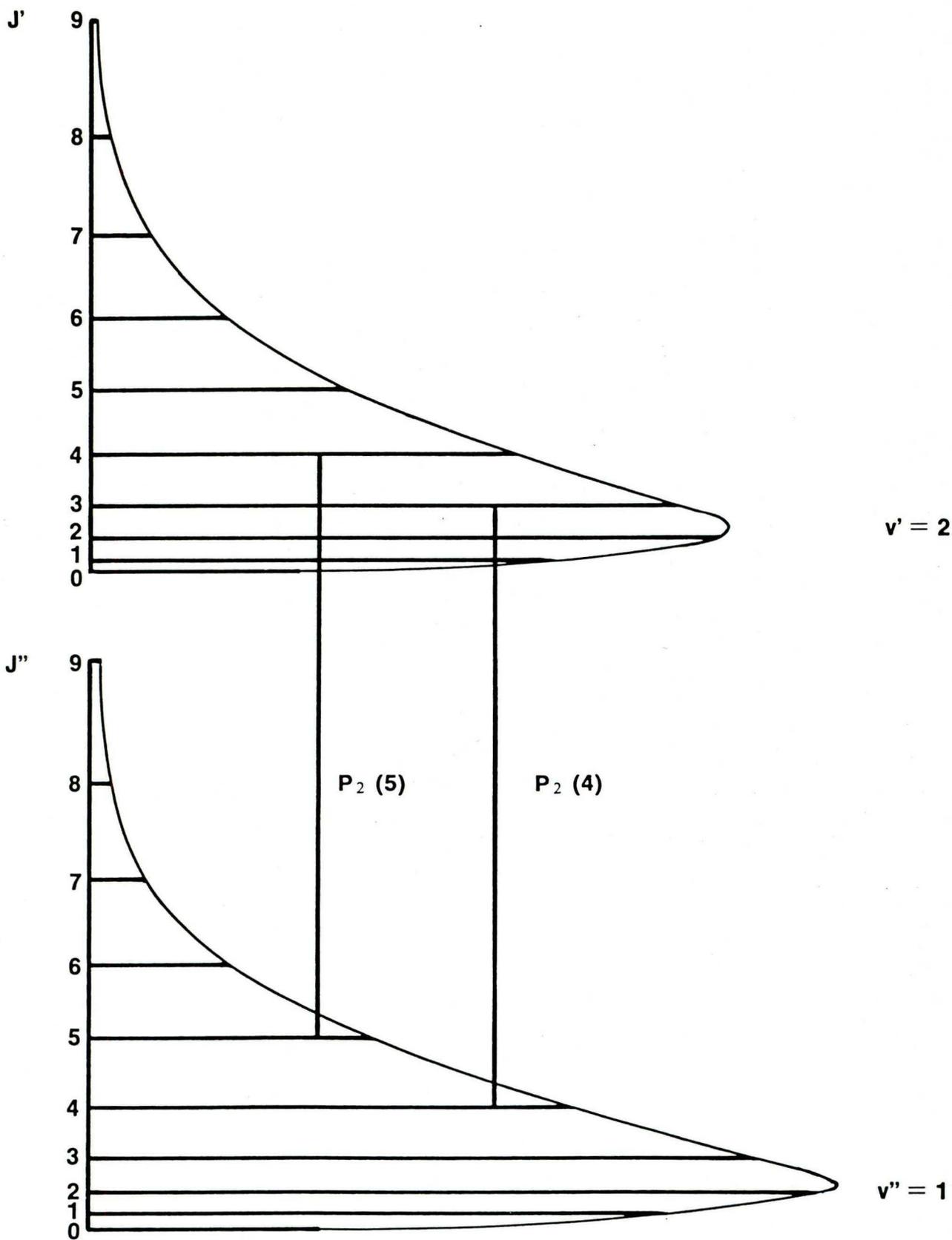


Figure 2

Inversion partielle de population dans la molécule HF $N_2/N_1 = 0,83$; $T_R = 390$ K

On remarque que la transition $P_2(3)$ ne présente pas, dans les conditions de la figure, une LPP. Il existe donc une valeur minimum du nombre quantique rotationnel pour laquelle une inversion de population est obtenue: cette valeur, J_{\min} , dépend des constantes spectroscopiques de la molécule et du rapport des températures vibrationnelle et rotationnelle.

En effet, en utilisant la relation (2-2) dans l'inégalité (2-8), on obtient pour les transitions de la branche P:

$$\frac{T_R}{T_V} < \frac{B_V J'(J'+1) - B_{V''} J''(J''+1)}{G_O(v'') - G_O(v')} \quad (2-10)$$

Soit, en admettant en première approximation que $B_V \approx B_{V''}$, le nombre quantique minimum J_{\min} est le plus petit entier supérieur au membre de droite de l'équation:

$$J_{\min} = \frac{G_O(v') - G_O(v'')}{2 B_{V''}} \cdot \frac{T_R}{T_V} \quad (2-11)$$

Ainsi J_{\min} dépend du rapport T_R/T_V et sera donc une indication de la valeur de ce rapport. On remarque aussi qu'il sera d'autant plus petit que l'on aura affaire à des transitions entre niveaux vibrationnels élevés.

2-2 Gain d'un laser chimique.

L'obtention des différentes raies d'émission d'un laser, ainsi que leur puissance respective, dépendent du gain du milieu amplificateur créé. Il en est bien sûr de même pour un laser chimique et la poursuite des calculs théoriques précédents amène à une valeur théorique du gain d'un laser chimique. Cependant les conditions expérimentales utilisées pour réaliser l'inversion de population (mélange des gaz, débits de pompage, géométrie de la chambre à réaction) font que le milieu amplificateur n'est pas homogène ni constant dans le temps. Il s'en suit des fluctuations de densité et des dimensions qui perturbent les performances du laser. On obtient ainsi des résultats expérimentaux qui diffèrent notablement des prévisions théoriques. Nous développerons donc ces calculs théoriques de gain du laser chimique en gardant à l'esprit qu'ils ne seront qu'une indication des résultats possibles.

Le gain à faible signal (sans saturation) g_0 au centre de la raie d'une transition vibration-rotation de la branche P est donné par⁽¹⁷⁾

$$g_0 = \frac{\lambda_0^2 A}{8\pi} 2\sqrt{\frac{\text{Ln } 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\nu_D} \text{erfc } \epsilon e^{+\epsilon^2} \Delta n \quad (2-12)$$

où $\epsilon = \frac{\Delta\nu_H}{\Delta\nu_D} \sqrt{\text{Ln } 2}$ mesure le degré d'élargissement inhomogène.

Δv_H étant la largeur homogène à mi-hauteur (FWHM) et Δv_D est la largeur Doppler à mi-hauteur (FWHM). Ce paramètre ϵ est très utile pour mesurer le gain des lasers chimiques puisque ceux-ci fonctionnent généralement dans des conditions intermédiaires entre un élargissement inhomogène et un élargissement homogène.

Dans la relation (2-12), λ_0 est la longueur d'onde de la transition mesurée dans le vide; A est le coefficient d'Einstein de probabilité d'émission spontanée (inverse du temps de vie radiatif) et

$$\Delta n = N_{v'}(J') - \frac{g'}{g''} N_{v''}(J'') \quad (2-13)$$

est la densité d'inversion où N' , g' , N'' et g'' sont les populations et les facteurs de dégénérescence rotationnelle des niveaux supérieur et inférieur, respectivement ($g = 2J + 1$).

La relation (2-5) appliquée à la relation (2-13) donne, compte tenu des suppositions (2-7):

$$\Delta n = (2J' + 1) N(v') \left[\frac{1}{Q'_R} \exp \left[- E_{v'}(J') / k T_R \right] - \frac{1}{Q''_R} \frac{N(v'')}{N(v')} \exp \left[- E_{v''}(J'') / k T_R \right] \right] \quad (2-14)$$

Dans la relation (2-14) nous avons conservé $Q'_R \neq Q''_R$. En effet pour $T_V \gg T_R$ la fonction de partition peut s'écrire:

$$Q_R \approx \frac{k T_R}{hc B_v} \quad (2-15)$$

qui montre la dépendance de Q_R en fonction du niveau vibrationnel. En appliquant (2-15) on obtient pour une transition $P_{v',(J'')}$:

$$\Delta n = (2J'' - 1) N(v') \frac{hc}{kT_R} \left\{ B_{v'} \exp \left[- B_{v'} J''(J''-1) hc/k T_R \right] - \frac{N(v'')}{N(v')} B_{v''} \exp \left[- B_{v''} J''(J''+1) hc/k T_R \right] \right\} \quad (2-16)$$

La largeur Doppler est donnée par (FWHM):

$$\Delta v_D = \frac{2\sqrt{\pi \text{Ln } 2}}{\lambda_0} \bar{v} \quad (2-17)$$

où \bar{v} est la vitesse thermique moyenne des molécules, égale à $\sqrt{2kT/\pi M_0}$ où M_0 est la masse molaire et T la température de translation. Cette dernière est égale, d'après (2-7), à la température de rotation et (2-17) s'écrit alors

$$\Delta v_D = \sqrt{\frac{8k T_R \text{Ln } 2}{M_0 \lambda_0^2}} \quad (2-18)$$

La probabilité d'émission spontanée s'écrit⁽¹¹⁾:

$$A = \frac{8 \pi^2}{3 \epsilon_0 \hbar \lambda_0^3} | M |^2 \quad (2-19)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, $\hbar = h/2\pi$ et M est l'élément de matrice du moment dipolaire électrique entre les états initial et final. $|M|^2$ peut s'écrire (11):

$$|M|^2 = S_J F_{v''J''}^{v'J'} |m_{v'v''}|^2 \quad (2-20)$$

où S_J , la force de la raie, est égal à J'' pour les transitions P(J''); $F_{v''J''}^{v'J'}$ est le facteur d'interaction vibration-rotation (égal à 1 pour un rotateur rigide). Il a été calculé pour la molécule HF⁽¹⁸⁾:

$$F_{v''J''}^{v'J'} = 1 + 0,05 J'' + 0,0008 J''^2 \quad (2-21)$$

On remarque que sa valeur diffère de 1 de plus de 10% pour $J'' \geq 2$ et n'est donc pas négligeable pour les transitions du laser chimique HF/DF.

$m_{v'v''}$ est la partie vibrationnelle de l'élément de matrice du moment dipolaire électrique pour une transition $v' \rightarrow v''$ dans un oscillateur harmonique non rotatif ($|m_{v'v''}|^2 \approx v' |m_{10}|^2$).

L'expression du gain non saturé s'écrit alors, compte tenu des relations précédentes, pour une transition $P_{v'}(J'')$:

$$g_0(v'J'', T_R) = \text{cte } v'J''(2J''-1) F_{v''J''}^{v'J''-1} E(v'J'', T_R) \quad (2-22)$$

avec

$$\text{cte} = (2M_0 \pi^3/k^3)^{1/2} \frac{c|m_{10}|^2}{3\epsilon_0} N(v') \operatorname{erfc} \epsilon \exp(\epsilon^2)$$

$$F_{v', J''-1}^{v', J''} = 1 + 0,05 J'' + 0,0008 J''^2$$

$$E(v', J'', T_R) = \frac{N(v'')}{N(v')} \left\{ B_{v'} \exp \left[- B_{v'} J'' (J''-1) hc/k T_R \right] \right. \\ \left. - B_{v''} \exp \left[- B_{v''} J'' (J''+1) hc/k T_R \right] \right\}$$

En connaissant le rapport des populations vibrationnelles $\frac{N(v'')}{N(v')}$, les gains relatifs de chaque transition $P_{v', J''}$ entre deux niveaux vibrationnels ($v' \rightarrow v''$) peuvent être calculés par la relation (2-22).

La relation (2-22) donne une expression du gain non saturé (à faible signal). Pratiquement il est très difficile de mesurer un gain non saturé puisque l'existence même d'une oscillation laser est liée à la relation

$$R_1 R_2 T^2 \exp(2g L) = 1 \quad (2-23)$$

où R_1 et R_2 sont les réflectances des miroirs; T est la transmittance du milieu optique de longueur L entre les deux miroirs et g

est le gain total non saturé du milieu amplificateur. Cette relation (2-23) est la condition d'oscillation d'une transition laser. La valeur de g dépend de chacune des transitions de telle sorte que cette condition soit remplie, les autres termes de l'expression étant en général indépendants des transitions. C'est le gain saturé qui dépend de l'intensité respective de chacune des transitions. Pour obtenir dans le laser une mesure de gain non saturé g_0 (relation 2-22) il faudra augmenter le terme de pertes T , de telle sorte que l'intensité de chacune des raies soit le minimum détectable.

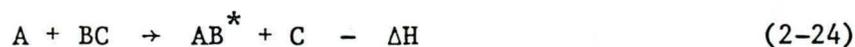
Enfin le paramètre ϵ donnant le degré d'élargissement inhomogène de la raie dépend des conditions expérimentales par la pression totale dans la chambre à réaction. On démontre qu'il est indépendant de la température de translation⁽¹⁹⁾. Les résultats expérimentaux^(20, 21) montrent que dans la région de 2 à 10 torr (0,3 à 1,4 kPa) $\Delta v_H \approx \Delta v_D$. Nous utiliserons la valeur de ϵ pour $\Delta v_H = \Delta v_D$ dans nos calculs.

2-3 Le laser chimique HF-DF.

Les calculs précédents sur la faisabilité et le gain d'une inversion de population sur des niveaux vibration-rotation d'une molécule diatomique ont été proposés, d'une façon générale des 1961^(1, 22). Techniquement la réalisation de cette inversion de

population par un processus chimique a pris plusieurs formes. Le tableau 2 résume les différents processus utilisés et donne des exemples des réactions chimiques mises en jeu⁽²³⁾.

Nous nous intéressons plus spécialement au processus d'échange à trois atomes qui est celui qui concerne le laser chimique dont il est question dans cette thèse:



La condition nécessaire à l'inversion de population est l'exothermicité de la réaction (2-24) qui est obtenue si la liaison chimique AB est plus forte que celle de BC. Le tableau 3 donne quelques exemples de réactions (2-24) exothermiques.

L'énergie totale disponible peuplera les niveaux vibrationnels de la molécule AB et la répartition de l'énergie entre les différents niveaux déterminera le degré d'inversion de population obtenu. Il dépendra en outre de la quantité d'énergie transformée en énergie vibrationnelle, des rapidités relatives des différents processus de relaxation de la molécule excitée, du processus d'émission stimulée et des conditions expérimentales utilisées (élimination des molécules totalement relaxées et température de translation).

Des réactions (2-24) nous étudierons plus particulièrement celle qui nous a servi à réaliser notre laser chimique.

Tableau 2

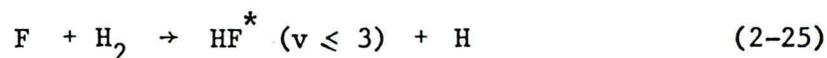
Principaux processus chimique menant à une inversion
de population dans une molécule.

Processus	Réactions types	Références
Echange à trois atomes	$H + Cl_2 \rightarrow HCl^* + Cl$	24
	$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$	25
Abstraction	$F + CH_4 \rightarrow HF^* + CH_3$	26
Photodissociation	$CF_3I + h\nu \rightarrow CF_3^* + I$	2
Elimination	$CH_3 + CF_3 \rightarrow HF^* + CH_2CF_2$	27
Photoélimination	$H_2C = CHCl + h\nu \rightarrow HCl^* + HCCH$	28

Tableau 3

Principales réactions chimiques exothermiques
utilisées pour des lasers chimiques

$A + BC \rightarrow AB^* + C$	Energie libérée (Kcal/mole)
$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$	32
$F + HI \rightarrow HF^* + I$	63
$F + D_2 \rightarrow DF^* + D$	32
$H + F_2 \rightarrow HF^* + F$	98
$H + Cl_2 \rightarrow HCl^* + Cl$	45
$Cl + HI \rightarrow HCl^* + I$	32



L'énergie totale disponible à la suite de cette réaction est la somme de l'énergie d'exothermicité (31,5 kcal/mole), de l'énergie d'activation de la réaction (E_A) et des énergies cinétiques initiales de chacune des molécules ($\frac{5}{2}RT$). Cette énergie est répartie sur les différents niveaux vibrationnels de la molécule HF comme indiqué sur la figure 3. Le tableau 4 donne les différents paramètres de la réaction.

Le tableau 4 permet de faire les remarques suivantes:

- 1- La réaction peuple préférentiellement le niveau vibrationnel $v = 2$. Cependant les processus de relaxation vont très rapidement détruire l'inversion de population totale entre les niveaux $v = 2 \rightarrow v = 1$ et $v = 1 \rightarrow v = 0$. Le fonctionnement d'un laser pulsé ($\tau \leq 1\text{ms}$) met d'ailleurs cette inversion totale de population en évidence⁽³³⁾.
- 2- les données sur les constantes de relaxations confirment les suppositions (2-7) à savoir que les processus les plus rapides sont les processus $R \rightarrow R$ assurant un équilibre rotationnel dans chaque niveau vibrationnel; en même temps que s'effectuent les échanges vibration-vibration assurant un équilibre vibrationnel dans cette première étape, à une température élevée, l'équilibre rotationnel se fait à la

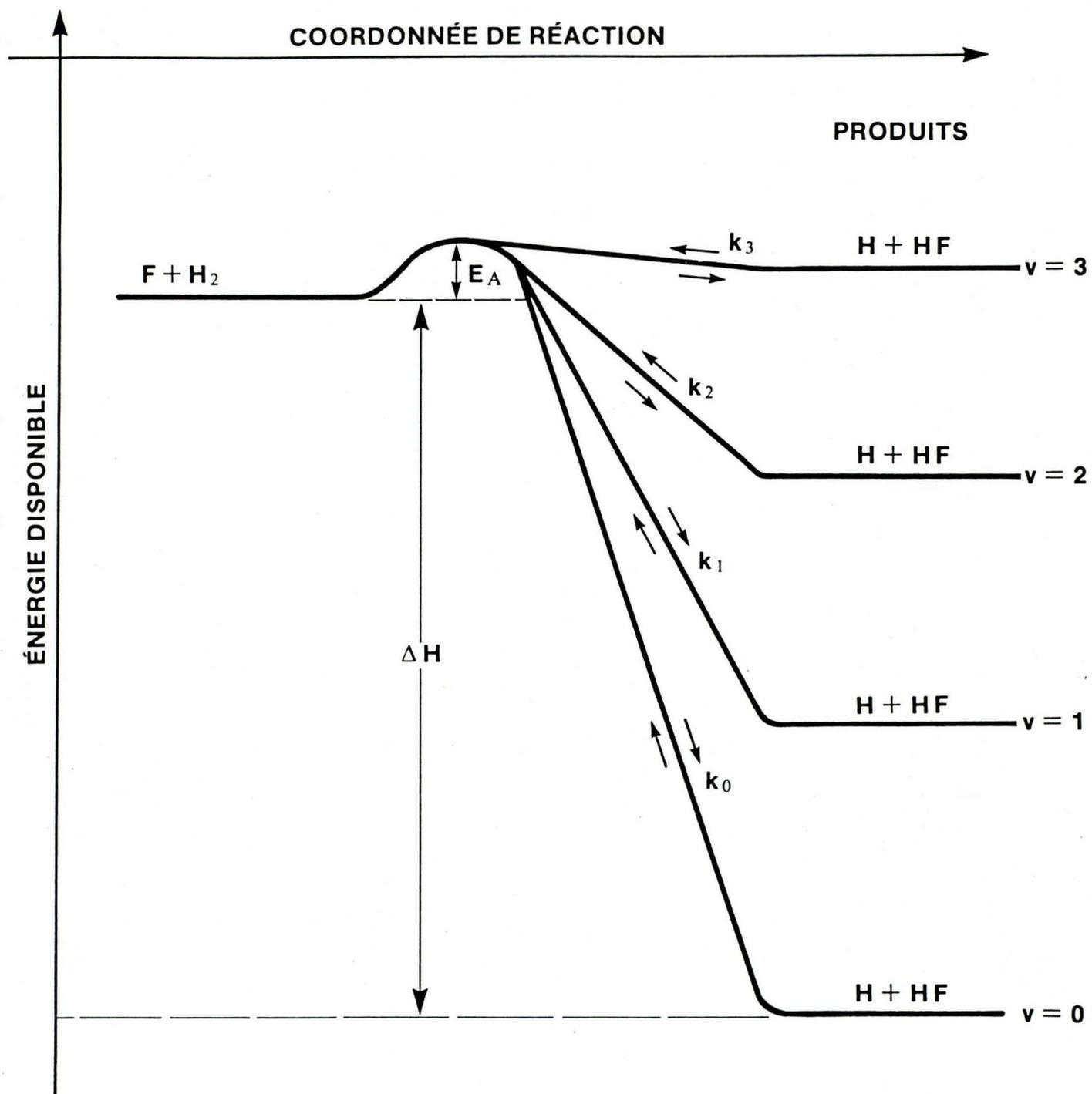


Figure 3

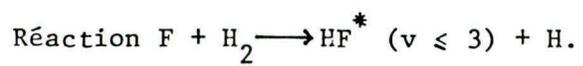


Tableau 4

Paramètres de la réaction $F + H_2 \rightarrow HF^* + H$

$-\Delta H$	=	31,5 Kcal/mole (a)	
E_A	=	1,71 Kcal/mole (a)	
$\frac{5}{2} RT$ (T = 390 K)	=	1,95 Kcal/mole	
Energie totale disponible	=	35,16 Kcal/mole	
$E_{\text{vibr.}} / E_{\text{totale}}$	=	0,66 (a)	
k_3/k_2	=	0,47 (a)	$k_3 \approx 2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (b)
k_2/k_2	=	1,00	$k_2 \approx 4 \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (b)
k_1/k_2	=	0,31 (a)	$k_1 \approx 1,2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (b)
* k_0/k_2	=	0	par extrapolation
R \rightarrow R. $k_{JJ'}$ (HF-HF)	\approx	1 à 20×10^6	$\text{sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (c)
R \rightarrow T (HF-HF)	\approx	10^5 à 10^6	$\text{sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (c)
V \rightarrow V $k_{v,v+\Delta v}$ ($\Delta v=1$)	\approx	10^6	$\text{sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (c)
V \rightarrow R,T (FH-HF)	\approx	7×10^4	$\text{sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (c)

<u>Références</u>	(a)	29
	(b)	32
	(c)	31

* Réf 30 donne $k_0/k_2 = 0,06$

température de translation donc une température relativement faible par rapport à la température d'équilibre vibrationnel. Enfin les molécules relaxent totalement après ces premiers échanges (1 ordre de grandeur plus tard). Nous avons donc les conditions requises pour obtenir une inversion partielle de population sur la molécule HF.

- 3- le niveau vibrationnel $v = 3$ est à un niveau énergie très proche du maximum d'énergie disponible. Or il n'y a que 66% de l'énergie totale qui est transformée en énergie vibrationnelle. Le peuplement du niveau $v = 3$ doit donc être beaucoup plus faible que celui des autres niveaux inférieurs. Ce peuplement a principalement lieu par les échanges V-V du type:



- 4- les processus $V \rightarrow R, T$ étant toutefois relativement rapides un laser fonctionnant sur un mode continu devra nécessairement respecter les conditions suivantes: les molécules excitées ne devront rester dans le milieu amplificateur (et donc participer à l'effet laser) que pendant un temps plus court que le temps de relaxation $V \rightarrow R, T$; les molécules relaxées devront être évacuées le plus rapidement possible de la zone d'amplification sinon elles absorberont le rayonnement qui leur est associé (cette absorption con-

cerne plus spécifiquement les transitions $P_1(J)$ dont le niveau inférieur est le niveau vibrationnel $v = 0$). Il est à noter que c'est la vitesse d'écoulement des gaz qui déterminera la longueur transversale du milieu amplificateur.

2-4 La molécule HF.

Pour terminer nous présentons dans le tableau 5 les données relatives à la molécule HF.

2-5 Conclusion

La réalisation d'un laser chimique HF/DF basé sur la réaction (1-25), sur la base d'un fonctionnement continu, nécessite d'après l'étude théorique simplifiée précédente un certain nombre de précautions. En premier lieu le mélange des réactants devra être le plus homogène possible pour obtenir un milieu amplificateur homogène, dense et constant dans le temps. De plus ce mélange sera fait rapidement pour s'assurer des conditions de peuplement des niveaux vibrationnels qui correspondent aux conditions d'une inversion de population partielle (grande valeur de la température vibrationnelle et faible valeur de la température de translation). L'axe optique sera de préférence transverse au flot des gaz afin d'obtenir une interaction photon-molécule excitée plus rapide que les processus de relaxations $V \rightarrow R, T$.

Tableau 5

Constantes de la molécule HF

Masse molaire	$M_o = 20,01$
longueur de la liaison ($v=0$)	$r_o = 0,92 \text{ \AA}$ (a)
Moment dipolaire de transition rotationnelle	1,83 debye (b)
Moment dipolaire de transition vibrationnelle	$ m_{10} = 0,105 \text{ debye}$ (c)
Constante vibrationnelles (cm^{-1})	(d)

	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$
B_v	20,559743	19,787478	19,034931	18,2995
D_v	$21,2045 \times 10^{-4}$	$20,6399 \times 10^{-4}$	$20,0937 \times 10^{-4}$	$19,40 \times 10^{-4}$

Origine de la bande $1 \rightarrow 0$ $\sigma_{10} = 3961,4229 \text{ cm}^{-1}$ (d)

A $T_R = T = 390 \text{ K}$

Vitesse thermique moyenne	$\bar{v} = 560 \text{ m/s}$
Largeur Doppler à la fréquence de σ_{10}	$\Delta\nu_D = 375 \text{ MHz}$
Coefficient d'élargissement par pression	$\gamma_{\text{HF-HF}} = 30 \text{ MHz/Torr}$

Références: (a) 12
 (b) 86
 (c) 19
 (d) 14

La vitesse de pompage des gaz déterminera la longueur transverse du milieu amplificateur et influencera grandement sur le gain des différentes transitions laser. Enfin et c'est aussi un point essentiel la production des atomes de fluor nécessaires à la réaction (2-25) sera de première importance pour les performances du laser.

CHAPITRE III

REALISATION DU LASER CHIMIQUE HF CONTINU

Les considérations théoriques du chapitre précédent ont mis en évidence certains paramètres importants à la réalisation d'un laser chimique HF/DF continu à partir de la réaction chimique (2-25). Ainsi nous étudierons dans ce chapitre comment nous avons tenu compte de ces paramètres et comment nous avons résolu techniquement les problèmes qui s'y rapportent. Les débuts de la construction du laser datent de 1973 et son parachèvement final a eu lieu en 1977. Entre temps, à mesure que les études et les résultats ont été obtenus, de nombreuses modifications ont été faites. Nous ne rapporterons ici que l'état final du laser. On pourra retrouver l'évolution de la construction du laser dans les publications jointes à la fin du présent mémoire. De plus, des nombreux résultats obtenus et publiés, nous ne retiendrons que ceux qui ont apporté un élément essentiel à la construction et aux performances du laser. Nous étudierons dans un premier paragraphe la production des atomes de fluor, puis leur mélange avec l'hydrogène moléculaire. Nous présenterons ensuite dans une troisième étape les techniques et paramètres du pompage des gaz pour terminer sur une présentation des caractéristiques de la cavité optique du laser.

3-1 Production des atomes de fluor.

La réaction (2-25) utilise des atomes de fluor comme réactant. Le fluor se présente naturellement sous la forme moléculaire F_2 très toxique. Le fluor est le plus puissant oxydant connu et réagit avec la plupart des substances organiques et inorganiques.

Dans le laboratoire nous avons utilisé l'hexafluorure de soufre (SF_6) comme source primaire d'atomes de fluor. Le tableau 6 présente les constantes physiques principales de ce gaz. Il est non toxique et facilement liquéfiable. Il est d'usage courant comme isolateur électrique et se trouve donc aisément sur le marché.

La dissociation de la molécule SF_6 couramment utilisée dans ce type de laser, est obtenue soit par arc chauffant^(4,34) soit par décharge électrique continue^(6,8,35) ou encore par l'action d'un champ micro-onde^(36,38). Cette dernière technique a été choisie pour les raisons suivantes:

- L'Ecole Polytechnique de Montréal et l'Université de Montréal possèdent des laboratoires dans lesquels des chercheurs ont mis au point différentes techniques de couplage d'un champ micro-onde avec un plasma^(39,40). Ces techniques étaient donc facilement à notre disposition.
- L'efficacité de la dissociation de la molécule par un champ

Tableau 6

Constantes physiques de l'hexafluorure de soufre SF₆

Masse Molaire		146,054
Pression de vapeur	21° C	22 atm
Gravité spécifique, gaz	21° C, 1 atm	5,11 (Air = 1)
Densité gaz	0° C, 1 atm	6,52 Kg/m ³
Densité liquide	- 50, 8° C	1,88 x 10 ³ Kg/m ³
Constante diélectrique, gaz	25° C, 1 atm	1,00207
Potentiel d'ionisation		19,3 eV

micro-onde est grande^(41,42). Ceci sera aussi vérifié par la mesure des efficacités chimique et électrique du laser (cf chapitre IV paragraphe 4-5).

- L'absence d'électrodes internes supprime une source de contamination du plasma, prolongeant la durée de fonctionnement du système. De plus le tube à décharge est alors très simple et peu coûteux.
- Le facteur de sécurité est élevé car il n'y a pas d'utilisation d'une haute tension et l'adaptation du champ micro-onde à l'impédance du tube à décharge (couplage) est très bonne. Les radiations micro-onde émises sont inférieures à $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ à 10 cm du tube à décharge.
- Le faible encombrement du système utilisé permet d'obtenir un laser chimique de laboratoire très compact, constituant une source lumineuse cohérente très utile pour des études spectroscopiques dans son domaine d'émission.

Nous utilisons un dispositif h.f. utilisant les modes propres de propagation du plasma pour coupler le champ micro-onde, fourni par le magnétron, au plasma lui-même. Ce dispositif appelé surfatron (car les modes utilisés sont ceux de l'onde de surface du diélectrique) est principalement constitué d'un coupleur qui réalise l'adaptation entre le champ micro-onde et le plasma

et de deux cylindres métalliques formant une ligne coaxiale dont une extrémité est en court-circuit et l'autre présente un espacement variable entre ces deux cylindres (gap). La figure 4 présente une vue en coupe de surfatron tel qu'il est utilisé avec le laser. Le couplage optimum, correspondant à une transmission de 90% de l'énergie du champ micro-onde fourni par le magnétron au plasma, est obtenu en réglant à la fois la position du coupleur et la largeur du gap. Les résultats montrent que la puissance réfléchie est généralement inférieure à 10% et celle irradiée est négligeable. Les dimensions du surfatron (15 cm x 10 cm hors tout) sont adaptées à la fréquence micro-onde utilisée (915 MHz). Il est muni d'un refroidissement à air du tube à décharge et d'un refroidissement à eau du surfatron lui-même. Le tout permet de maintenir la température du tube à décharge la plus basse possible. La durée d'utilisation de ces tubes dépend en effet de leur température. Formés d'alumine (99,8% Al_2O_3 - Degusit Al 23), de longueur 20 cm et de diamètre intérieur de 14 mm, ils ont une faible tangente de perte ($\tan \delta = 9 \times 10^{-4}$) à la fréquence micro-onde utilisée. Ils sont cependant très sensibles aux chocs thermiques et c'est là la limite de la durée de vie de ces tubes qui cassent souvent après une trentaine d'heures d'utilisation. Nous avons aussi remarqué qu'ils sont attaqués par le fluor produit dans la décharge pour former le fluorure d'aluminium. Cependant cette usure est très localisée et une simple rotation du

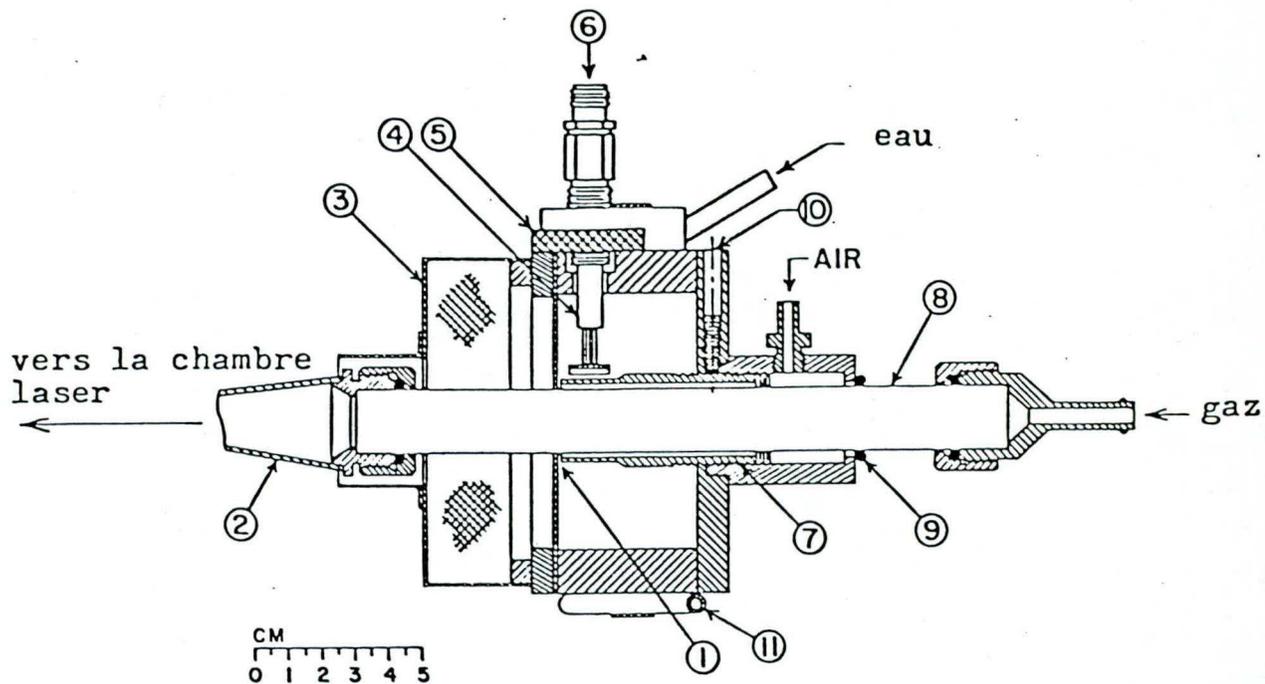


Figure 4: coupe transversale du surfatron

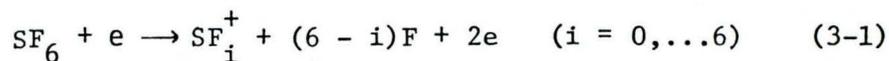
- 1- fente circulaire
- 2- entrée de la chambre de réaction
- 3- cage de Faraday
- 4- coupleur micro-onde
- 5- ajustement du coupleur
- 6- entrée des micro-onde
- 7- ajustement de la fente circulaire
- 8- tube diélectrique
- 9- rondelle servant à bloquer l'air
- 10- vis en nylon pour bloquer l'ajustement de la fente

tube à décharge permet de prolonger l'usage du tube.

La puissance micro-onde utilisable est donc pratiquement celle du magnétron (Model Cober - 1 kW stabilisé). La figure 5 montre le schéma de couplage. Dans l'usage habituel du laser, on utilise une puissance de 400 W afin de prolonger la durée de fonctionnement du tube à décharge. Cette puissance est stabilisée à des variations d'amplitude inférieures à 2% formant ainsi un plasma dense (densité de 10^{10} à 10^{13} atomes d'Helium/cm³) et très stable.

Le plasma est formé à partir d'un mélange de gaz: SF₆, He et O₂. Des nombreux résultats obtenus^(43,44) les conclusions suivantes ont été retenues:

- Le SF₆ est le gaz qui donne les meilleurs résultats au niveau de la puissance laser par comparaison avec C₂F₆ et CF₄.
- L'Helium est le gaz rare qui fournit la plus grande densité d'atomes de fluor. En effet la dissociation de la molécule SF₆ se fait principalement par la réaction⁽⁴⁴⁾



Ceci est confirmé de plus, par le fait que seule la décharge obtenue avec l'He permet d'obtenir des raies du spectre ionique du soufre (e suffisamment énergétique pour $i = 0$).

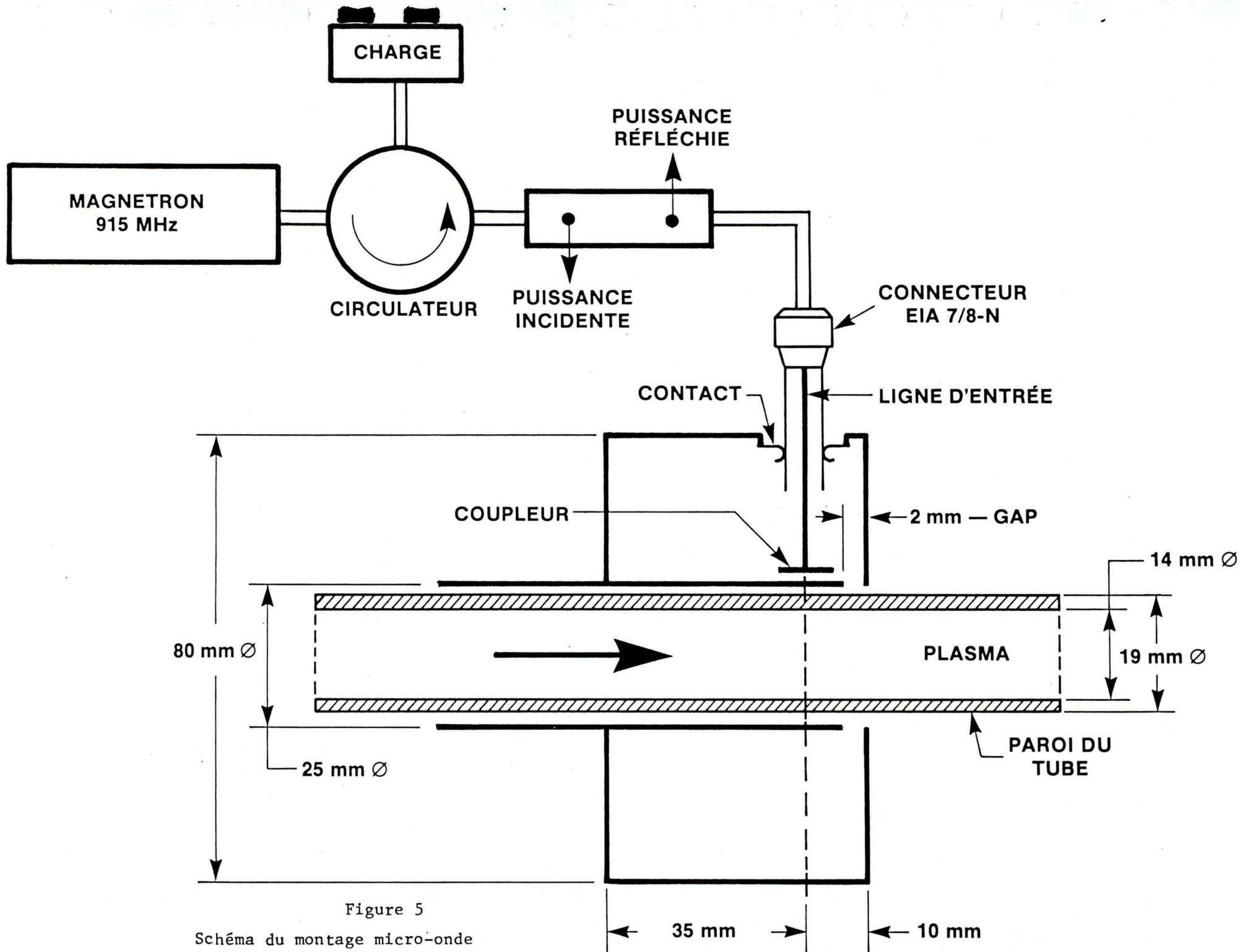
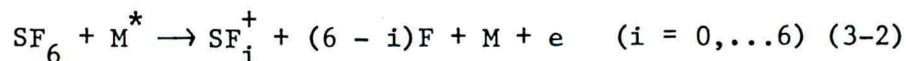


Figure 5
 Schéma du montage micro-onde

Un autre processus possible est la réaction incluant les états métastables des gaz rares:



où M^* est un état métastable du gaz rare utilisé.

La figure 6 donne les résultats obtenus pour différents gaz rares utilisés et confirme le processus (3.1). L'ordonnée est la puissance laser car, d'une part, c'est le paramètre de mesure le plus important de ces études et d'autre part, entre la production des atomes de fluor et la puissance laser mesurée, il y a de très nombreux facteurs qui interviennent (recombinaison du fluor atomique, mélange $\text{H}_2 + \text{F}$, populations et relaxations des niveaux excités, efficacité quantique, gain du milieu amplificateur pour ne citer que les plus importants). La relation donc entre densité des atomes de fluor et puissance laser est très complexe bien qu'on admette^(45,46) très souvent qu'elle soit directe.

- L'addition de l'oxygène au mélange SF_6 , He augmente la puissance laser obtenue. Ceci peut s'expliquer par la réaction suivante qui augmente la population d'atomes de fluor:



En conclusion par des mesures directes de l'influence des conditions expérimentales dans le tube à décharge sur la puissance

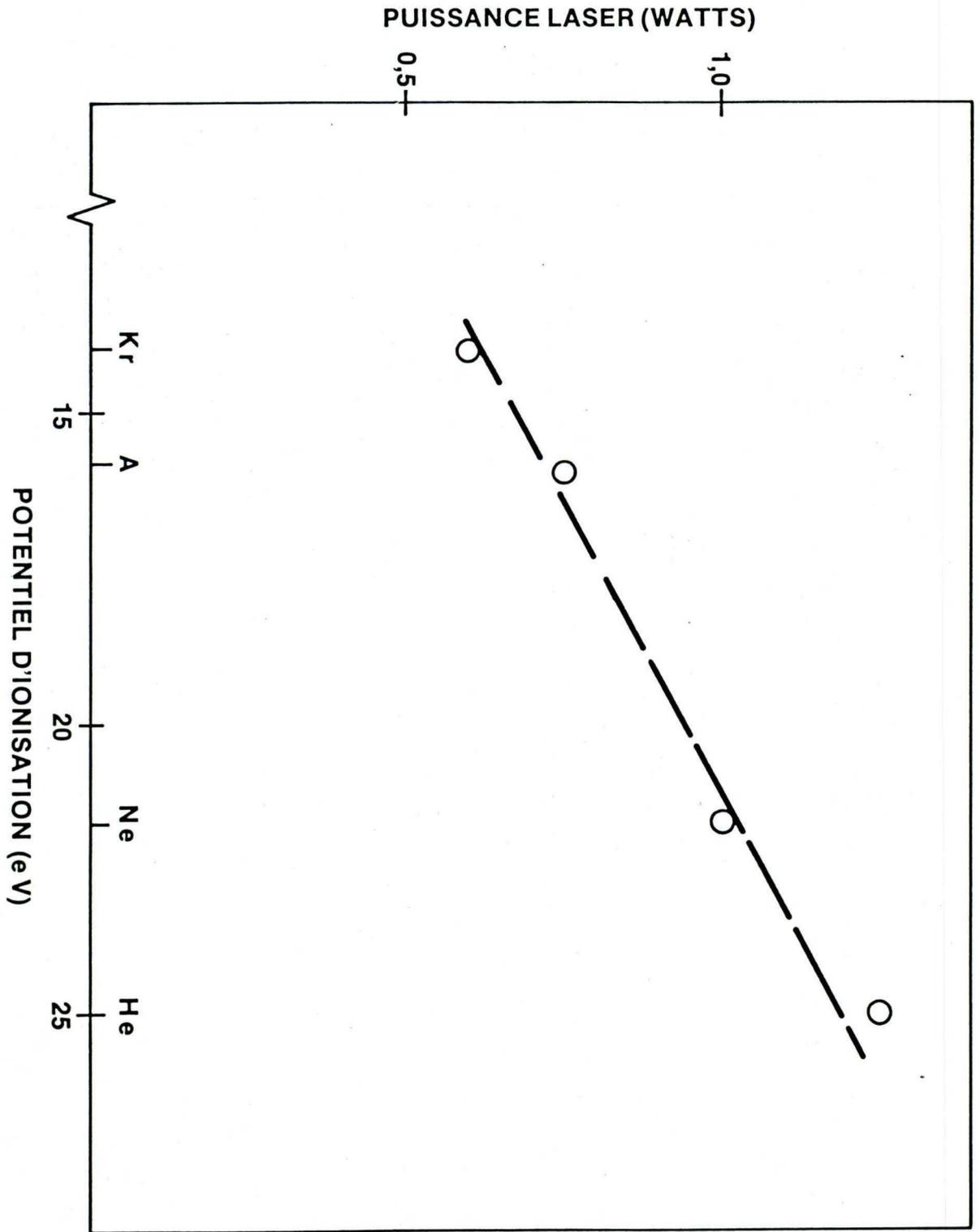


Figure 6. Puissance laser en fonction du potentiel d'ionisation du gaz rare utilisé dans la décharge.

laser fournie, nous avons pu réaliser les conditions optimum d'utilisation de notre technique micro-onde.

3-2 Mélange F + H₂.

Les atomes de fluor produits par la décharge micro-onde dans le tube à décharge sont attirés par le système de pompage vers la chambre à réaction où ils sont mélangés aux molécules d'hydrogène. Cette chambre de réaction (voir figure 7) est une adaptation du modèle de Stephen et Cool⁽⁵⁾. Les injecteurs d'hydrogène sont transverses au flux des atomes de fluor. Constitués chacun de 24 trous de diamètre 150 μm , les injecteurs, d'une longueur de 5 cm, sont situés de part et d'autre (haut et bas) du canal d'écoulement des gaz (voir figure 8). Ils sont légèrement inclinés (18°) vers la direction du flux des gaz. Ce montage s'est avéré expérimentalement celui qui fournissait les meilleurs résultats (puissance laser et homogénéité du milieu amplificateur) pour la longueur du milieu amplificateur considéré (5 cm). L'entrée des atomes de fluor dans la chambre à réaction se fait par une pièce ovoïde de section circulaire d'un côté (13 mm de diamètre) et de forme aplatie selon une fente de longueur 50 mm et de hauteur 3 mm de l'autre côté. La longueur de cette pièce est de 55 mm (voir figure 8). La chambre à réaction est faite d'un bloc d'aluminium (figure 7) dont les extrémités latérales sont taillées de telle sorte que des fenêtres cristallines posées sur ces surfaces soient positionnées

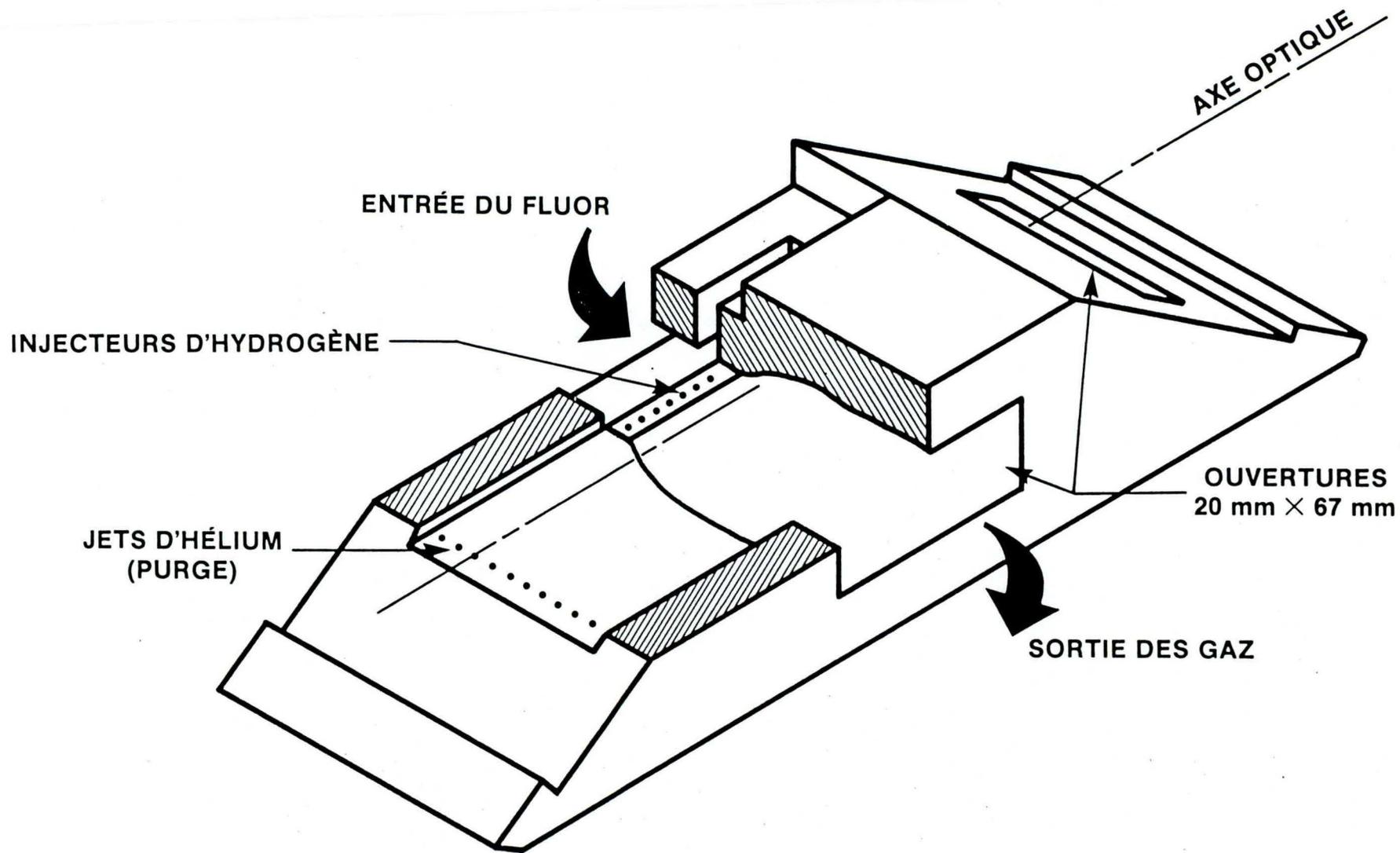


Figure 7

Chambre de réaction.

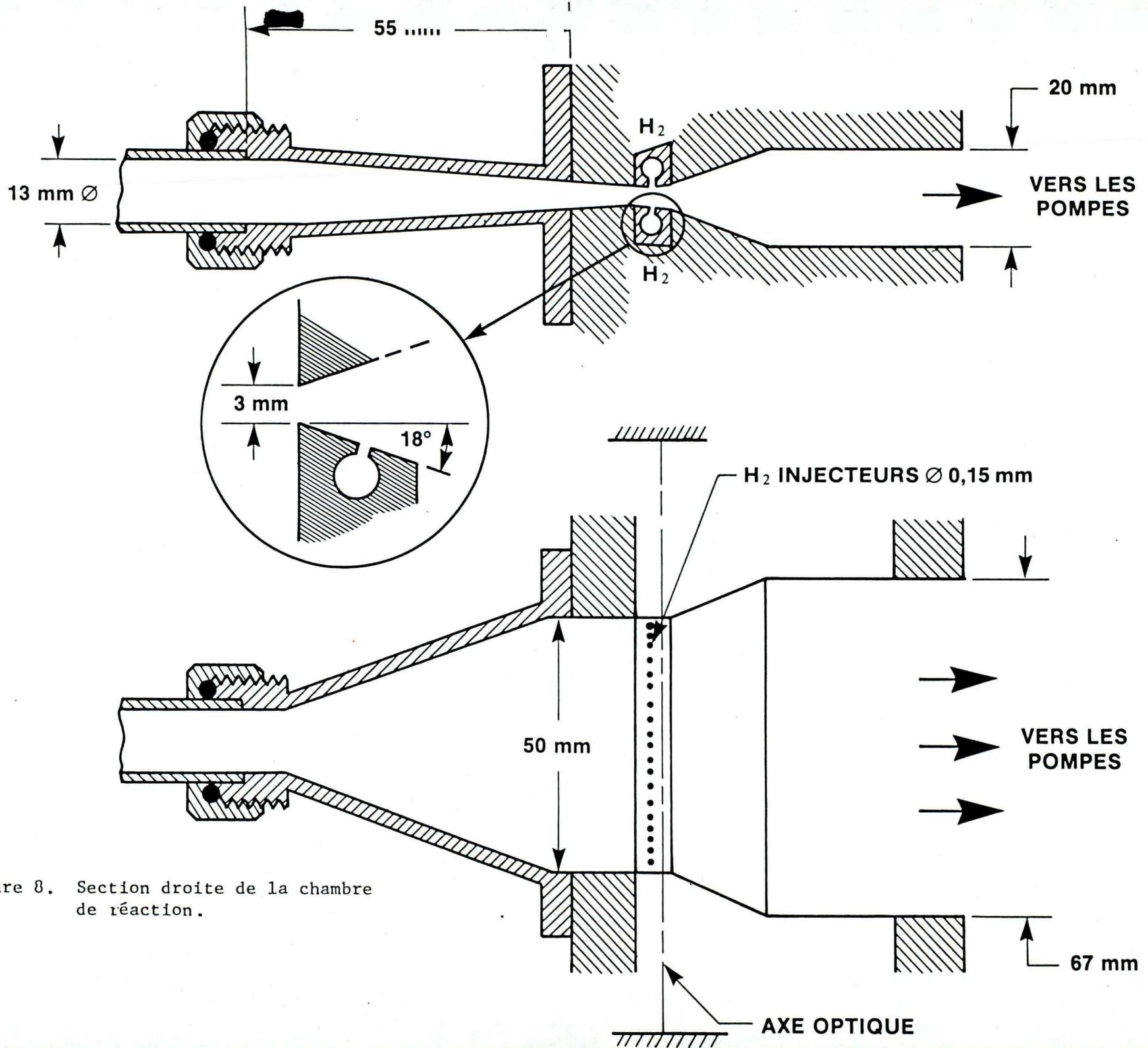


Figure 8. Section droite de la chambre de réaction.

à l'angle de Brewster (angle de 33° par rapport à l'horizontale. -voir paragraphe 3-4). Ce bloc est percé de deux canaux principaux: celui d'écoulement des gaz de largeur 67 mm, de hauteur 3 mm près des injecteurs d'hydrogène, s'élargissant progressivement jusqu'à 20 mm de hauteur à la sortie des gaz; celui de l'axe optique du laser de section 6 x 50 mm, perpendiculaire au précédent. Aux extrémités de ce dernier, près des fenêtres latérales sont percés 8 trous de diamètre 1,5 mm, espacés de 6 mm, pour introduire l'hélium ou l'azote dans cette partie de la chambre à réaction. Ce gaz, injecté par ces orifices, servira de purge afin d'éliminer de cette région de la chambre, non placée directement dans l'axe de pompage, les molécules de gaz HF relaxées qui absorberaient le rayonnement laser. On verra dans la description des résultats expérimentaux que l'effet de cette purge est prépondérant sur l'émission des raies P_1 (J) du laser. L'ensemble de la pièce d'aluminium est refroidie par une circulation d'eau.

La partie supérieure de la chambre à réaction est percée de trous pour y introduire un thermocouple et des jauges Pirani servant respectivement à mesurer la température et la pression dans la chambre à réaction. Le thermocouple Chromel-Alumel est placé dans l'axe d'écoulement des gaz, 2,5 cm en aval des injecteurs d'hydrogène, permettant de mesurer la température ambiante dans la chambre (différente de la température de la flamme) dans l'écou-

lement des gaz. Les jauges Pirani ou des jauges à mercure sont placées dans l'axe d'écoulement des gaz, l'une près des injecteurs d'hydrogène (1 cm en aval) et l'autre près de la sortie des gaz (4,5 cm en aval). Ils serviront à déterminer la pression ambiante de la chambre.

La sortie des gaz se fait aussi par une pièce ovoïde de section rectangulaire d'un côté (20 mm x 67 mm) et circulaire de l'autre (10 cm de diamètre).

L'ensemble de ce système illustré sur les figures 7 et 8 a fait l'objet de nombreux essais expérimentaux⁽⁴⁷⁾ qui l'ont amené à cette forme finale. Les seuls paramètres qui n'ont pas été modifiés au cours des différents essais sont:

- l'orthogonalité des directions suivantes: flux des atomes de fluor, injection de l'hydrogène et axe optique.
- la longueur des injecteurs qui définit la longueur du milieu amplificateur (5 cm).
- l'angle de positionnement des fenêtres de Brewster.

Le critère de mesure des différents essais a toujours été le résultat final du montage à savoir l'effet laser: puissance fournie, dimensions du milieu amplificateur, homogénéité et stabilité dans le temps de ces paramètres.

3-3 Pompage.

La température et la pression dans la chambre à réaction qui influencent beaucoup les résultats expérimentaux du laser chimique (voir partie théorique chapitre 2) sont déterminées principalement par le système de pompage utilisé. Celui-ci règle aussi le débit de circulation des gaz qui, à cause des processus de relaxation des molécules excitées, joue un rôle essentiel dans le gain du milieu amplificateur. Le système de pompage utilisé dans le laser chimique est donc une partie importante de la réalisation de celui-ci.

La pompe est une pompe mécanique (Sargent Welsh 1396) dont le débit est de 2800 ℓ/mn à la pression atmosphérique. Sa vitesse de rotation est de 470 tours/minutes. Elle est faite d'acier brut qui, avec un changement d'huile régulier, permet de résister à la corrosion par les gaz utilisés dans ce type de laser chimique. Elle est connectée à la chambre à réaction par l'intermédiaire de trois soufflets métalliques (acier inoxydable) de diamètre intérieur de 10 cm et de longueur 1 m. Le premier, directement lié à la pompe, a son autre extrémité fixée à une colonne de soutènement de la bâtisse. Cette extrémité est liée au second soufflet qui est connecté au troisième par l'intermédiaire d'un bloc de béton (1,5 m x 0,3 m x 0,3 m) posé sur le plancher. Ce dernier soufflet est branché à la chambre à réaction par la pièce ovalvoïde décrite

au paragraphe précédent. La pompe mécanique est déposée sur le sol par l'intermédiaire de 4 coussins d'air. Ces mesures sont destinées à isoler la chambre à réaction des vibrations mécaniques générées par la pompe.

Le débit réel du système de pompage dépend des canalisations utilisées. En effet un régime visqueux (c'est le cas dans nos conditions d'utilisation du laser chimique où aux pressions considérées inférieures à 10 torr, le libre parcours moyen des atomes et molécules est très inférieur à la plus petite dimension des canalisations de pompage) le débit est proportionnel à la puissance quatrième du diamètre.

Par un rapide calcul, on peut estimer le débit réel

$$\frac{1}{S_{\text{réel}}} = \frac{1}{S_{\text{pompe}}} + \frac{1}{C} \quad (3-4)$$

où $S_{\text{réel}}$ est le débit réel du système, S_{pompe} le débit de la pompe primaire et C la conductance de la canalisation. Celle-ci est égale, en régime visqueux⁽⁴⁸⁾ à:

$$C = \frac{r^4}{8\mu L} \cdot \bar{P} \quad (3-5)$$

où r est le rayon de la canalisation; L sa longueur; μ la viscosité des gaz utilisés; et $\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$ est la pression moyenne dans la canalisation (P_1 pression amont, P_2 pression aval).

Avec les valeurs numériques $P = 4$ torr, $r = 5$ cm, $L = 3$ m, pour l'hélium à 390 K, on obtient une conductance supérieure à $2 \text{ m}^3/\text{sec.}$, ce qui est très nettement supérieur à S_{pompe} . La réaction (3-4) permet alors de dire que le débit réel est très proche du débit de la pompe.

Ce débit maximum du système doit être comparé au débit effectivement utilisé en injectant les différents gaz dans le système (tube à décharge et chambre à réaction). Ces gaz proviennent de cylindre à haute pression. Après détente, ils sont introduits dans le système par l'intermédiaire de débitmètres (rotameters Matheson modèle 700 PBV). Basés sur le principe de la surface variable, ils sont très simples d'usage. Ils ont été étalonnés pour chaque gaz et la figure 9 est un exemple des résultats obtenus. La conversion entre la mesure faite pendant l'opération du laser et la courbe d'étalonnage est réalisée en tenant compte des variations de la pression en aval du débitmètre.

La vitesse de circulation des gaz dans le système a été évaluée d'une façon grossière dans le tube à décharge en mesurant, avec un générateur micro-onde pulsé, le délai qui sépare l'impulsion micro-onde de l'effet laser. L'évacuation finale des gaz se fait directement à l'extérieur de la bâtisse. Les quantités de gaz utilisées seront données dans le chapitre suivant dans le paragraphe concernant les conditions d'opérations du laser.

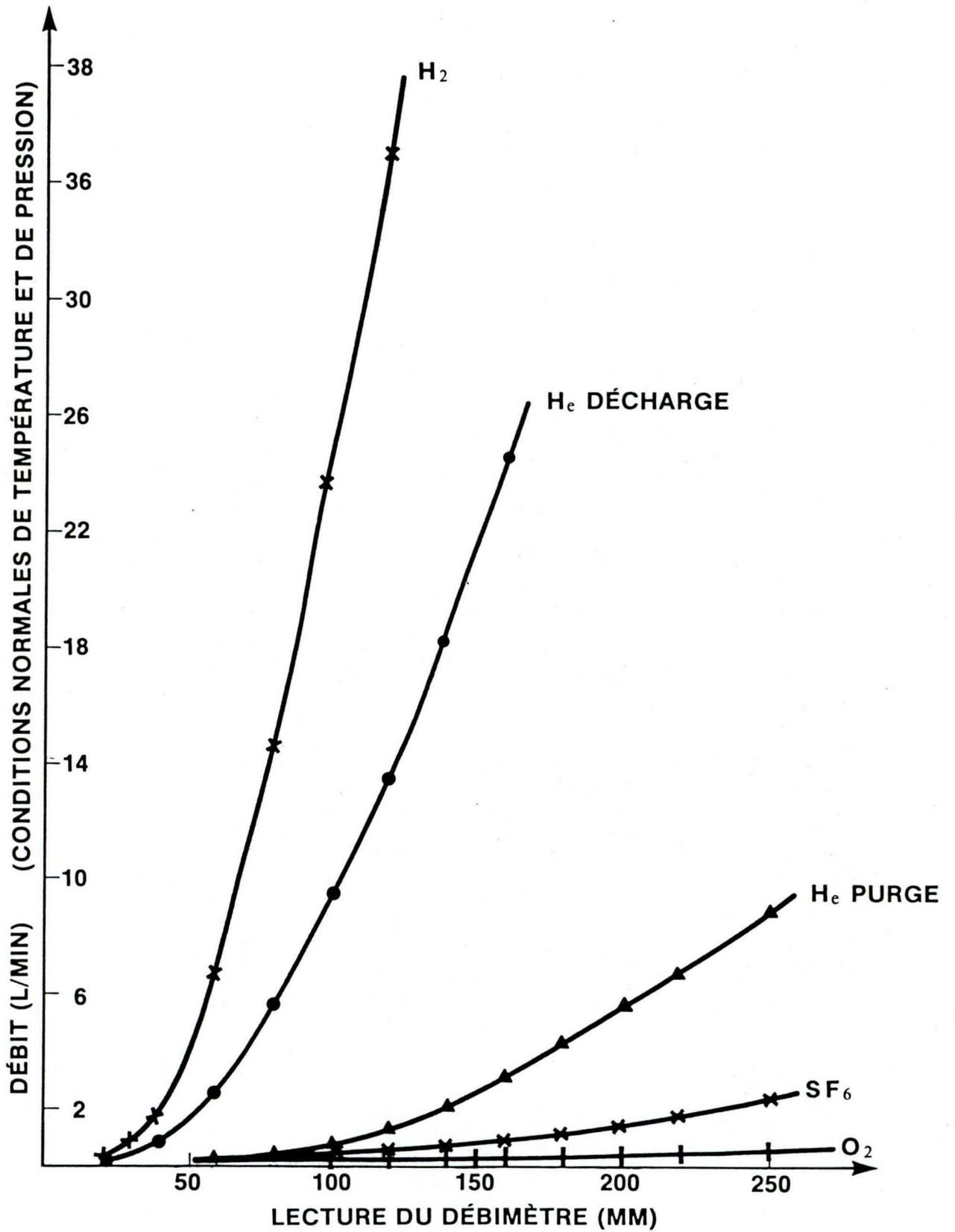


Figure 9

Courbe d'étalonnage des débitmètres

3-4 Cavité optique.

Selon le principe même de fonctionnement d'un laser, le milieu amplificateur crée a généralement un gain trop faible pour générer une onde lumineuse suffisamment puissante. On utilise donc une cavité optique résonnante constituée dans la plupart des cas de deux miroirs dont un est partiellement réfléchissant (on verra ultérieurement qu'un des miroirs peut être remplacé par un réseau qui permettra de sélectionner une des raies d'oscillation du laser). La puissance extraite de la cavité résonnante d'un laser dépend principalement de deux facteurs: le gain du milieu amplificateur et le facteur de couplage envers l'extérieur (qui est en fait un facteur de perte pour l'énergie interne du laser). Compte tenu des effets de saturation (relation 2-23) du gain, il existe une valeur optimum du facteur de couplage extérieur (coefficient de transmission du miroir partiellement transparent).

Dans le cas d'un laser dont on connait le gain non saturé (g_0) et les caractéristiques du milieu amplificateur ( largissement homogène ou inhomogène), il est relativement aisé⁽⁴⁹⁾ de calculer le coefficient de transmission (t_{opt}) du miroir de couplage. Par exemple, si le laser chimique était dans le cas d'un élargissement inhomogène des raies avec un gain non saturé de $0,11 \text{ cm}^{-1}$ ⁽³⁷⁾, on obtiendrait un facteur de couplage optimum de 12% (pour une absorption des miroirs de l'ordre de 0,5%). Cependant, d'une part, les

paramètres nécessaires au calcul de t_{opt} ne sont pas précisément connus et d'autre part, le laser chimique ne correspond pas au cas d'un élargissement totalement inhomogène. Il est donc nécessaire de déterminer expérimentalement ce coefficient t_{opt} . Nous avons à notre disposition un jeu de 4 miroirs ayant des coefficients de transmission différents ($t = 0,01; 0,03; 0,17$ et $0,23$). Les résultats sont donnés sur la figure 10.

Nous avons aussi déterminé expérimentalement le meilleur coefficient de transmission par la méthode suivante: on introduit dans la cavité, près d'un miroir de transmittance connue, une lame de fluorine dont l'orientation par rapport à l'axe optique peut être modifiée. L'ensemble lame-miroir joue le rôle d'un miroir de réflectance équivalente (R_{equ}) variable qui dépend de l'orientation de la lame. La figure 10 représente les résultats obtenus. L'ordonnée représente la puissance laser que l'on obtiendrait si l'on utilisait un miroir de réflectance égale à la réflectance équivalente du système lame-miroir $\left[R_{equ} = R_{mir} \left\{ 1 - R_{lame}(\theta) \right\}^4 \right]$.

Les deux techniques de mesure de la transmission optimum concordent.

a) Cavité multi-raie.

Dans le cas de la cavité constituée de deux miroirs le choix s'est donc porté sur la configuration suivante:

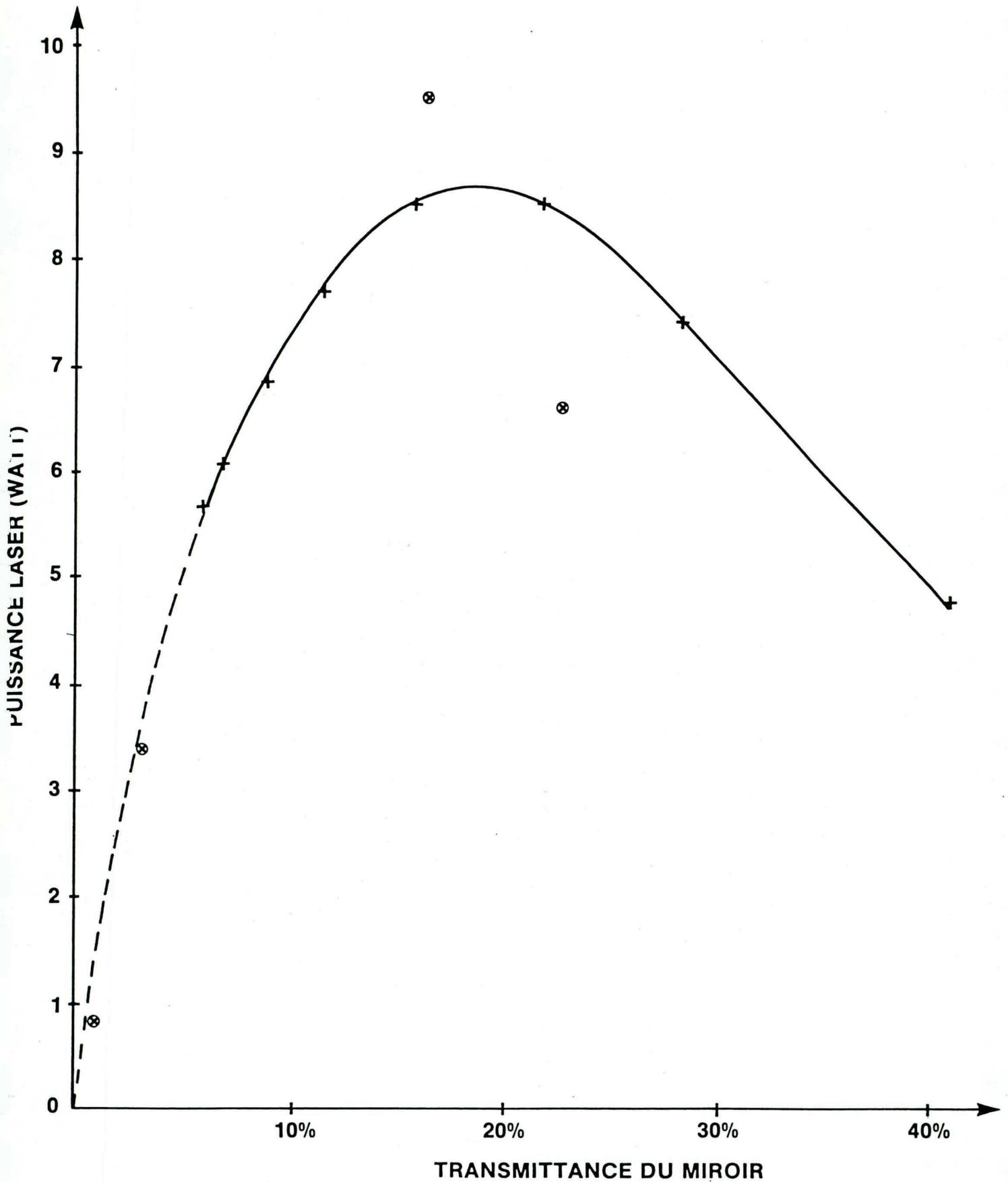


Figure 10. Puissance de sortie du laser, en fonction de la transmittance (1-R) du miroir de sortie.

- Un miroir en germanium (épaisseur 3 mm, diamètre 2 cm) ayant une face concave de rayon de courbure 4 m couverte d'un revêtement diélectrique dont le facteur de transmission est de 17%. La face extérieure est plane, recouverte d'un revêtement anti-réfléchissant.

- Un miroir en pyrex dont le revêtement en or est déposé sur une face concave de rayon de courbure de 10 m. Le coefficient de réflexion est alors de 98% pour les longueurs d'onde du laser chimique HF/DF.

Le choix des rayons de courbure, compte tenu de l'espace-ment entre les deux miroirs (35 cm) tient compte des dimensions transverses du milieu amplificateur. En effet le "waist" du mode fondamental de la cavité optique est d'une dimension approximativement égale à celle du milieu amplificateur (1,5 mm). En effet les mesures de déplacements horizontal et vertical de l'axe optique du laser ont montré que les dimensions transverses du milieu amplificateur sont approximativement de 3 mm par 1,5 mm. Les rayons de courbure des miroirs sont donc choisis de telle sorte que le mode fondamental de la cavité ait un diamètre qui permette d'extraire le maximum de puissance du milieu amplificateur.

On a vu aussi que les coefficients d'absorption des miroirs ont aussi une importance pour les performances du laser, le couplage

dépendant fortement de cette absorption. Dans le cas du miroir-or celle-ci est de l'ordre de 2% tandis que dans le cas du miroir diélectrique, elle dépend de la méthode de dépôt des couches diélectriques. En effet cette absorption, dans le domaine des longueurs d'onde autour de $2,7 \mu\text{m}$, est essentiellement due à l'eau retenue dans le revêtement diélectrique. Dans le cas du miroir diélectrique utilisé, le fabricant garantit une absorption inférieure à 1%.

b) Cavité selective.

Dans le cas d'une cavité selective, il est nécessaire de remplacer un des miroirs par un élément dispersif. On utilise généralement un réseau, utilisé en montage de Littrow et donc blazé pour le domaine de longueurs d'onde appropriées. Avec le laser HF nous avons utilisé un réseau blazé à $2,8 \mu\text{m}$, de réflectance 92% dans le premier ordre pour une onde polarisée perpendiculairement aux traits du réseau (réflectance maximum). Avec le laser DF, le réseau a la même réflectance mais un angle de Blaze correspondant à une longueur d'onde de $3,5 \mu\text{m}$. La sortie du laser est alors obtenue dans l'ordre 0 (réflexion spéculaire) du réseau. Ainsi le second élément de la cavité est le miroir-or à haut facteur de réflexion. Le réseau est placé dans un support pivotant autour d'un axe parallèle aux traits du réseau, permettant de sélectionner

les différentes transitions de vibration-rotation de la molécule (HF ou DF) par simple rotation du réseau.

Afin de contrôler le mieux possible la séparation des deux éléments de la cavité dont dépendent la stabilité en puissance et surtout la stabilité en fréquence du laser, un certain nombre de précautions ont été prises.

- La cavité optique est mécaniquement indépendante de la chambre à réaction. Il n'y a pas de contact physique entre la chambre à réaction (ainsi que tout ce qui s'y connecte, - tubes, câbles, etc.) et la cavité optique. Il n'y a pas de vibrations ainsi transmises de l'une à l'autre.
- Tous les éléments optiques sont déposés sur une table de granit, isolée des vibrations. Très pesante (215 cm x 115 cm x 15 cm) cette table repose sur 4 coussins d'air eux-mêmes déposés sur 4 piliers en acier. La fréquence de coupure de ce système est alors de 3,5 Hz. La hauteur de la table est réglée par le contrôle de la pression à l'intérieur des coussins d'air. Ceux-ci sont connectés à une bouteille d'azote sous pression et la pression à l'intérieur des coussins est maintenue constante par l'action d'une valve solénoïde dont l'ouverture est contrôlée par un interrupteur sensible à la hauteur de la table.
- Les deux éléments optiques de la cavité sont placés dans une

structure mécanique rigide dont la figure 11 montre une coupe transversale . Cette structure comprend 4 tiges d'Invar de diamètre 9,5 cm, et de longueur 70 cm. A une extrémité de ces tiges est fixée une plaque métallique d'acier inoxydable sur laquelle est attaché le support du miroir partiellement transmetteur ou du réseau. Dans le cas du réseau (plus couramment utilisé dans les mesures de stabilité du laser et dans les applications du laser) ce support est constitué entièrement d'Invar et tourne autour d'un axe horizontal. Cette rotation est contrôlée par une vis micrométrique dont l'étalonnage sur la longueur d'onde 6328 \AA d'un laser He-Ne permet de repérer très facilement les différentes raies du laser HF ou DF. Afin de maintenir constante la direction de sortie du faisceau laser pendant la rotation du réseau, un miroir d'aluminium est fixé à ce support de telle sorte que l'intersection des plans respectifs de ce miroir et du réseau soit confondue avec l'axe de rotation du support. Les réseaux utilisés se montent très facilement dans ce support par l'intermédiaire d'un cylindre creux dans lequel ils sont placés de telle sorte que leurs traits soient parallèles à l'axe de rotation. Enfin trois miroirs supplémentaires replacent la direction de la sortie du laser horizontalement à un niveau acceptable de la table de granite. L'autre extrémité de la cavité optique du laser (le miroir-or) est placé sur un cristal piézoélectrique cylindrique (Lansing 21837)

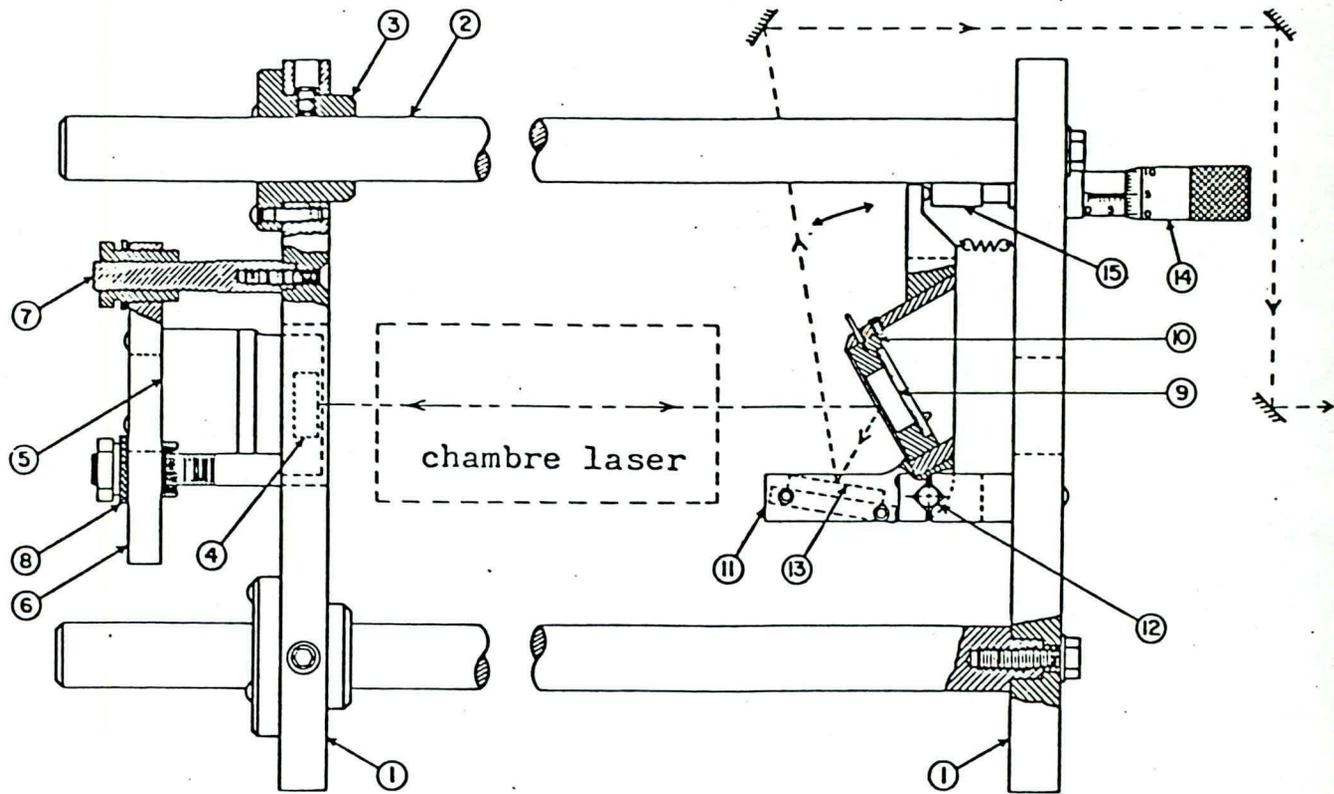


Figure 11: résonateur optique

- 1- plaques en acier inoxydable
- 2- tige d'Invar
- 3- bague d'Invar
- 4- miroir concave
- 5- translateur piézoélectrique
- 6- plaque en Invar
- 7- vis différentielles en Invar
- 8- boulon d'arrêt
- 9- réseau
- 10- support du réseau
- 11- Dièdre d'Invar (l'arête est confondue avec l'axe de rotation)
- 12- axe de rotation
- 13- miroir plan de sortie
- 14- vis micrométrique pour le choix de la raie
- 15- cale d'espacement (une pour HF et l'autre pour DF)

lui-même fixé à une plaque d'Invar. Cette dernière est reliée à une autre plaque d'acier inoxydable par l'intermédiaire de 3 vis différentielles, elles-mêmes en Invar. Et finalement la face extérieure de la seconde plaque d'acier est fixée solidement aux quatre tiges d'Invar par l'intermédiaire de bagues d'Invar. Aussi les deux plaques d'acier soutenant chacune un des éléments de la cavité optique constituent deux surfaces séparées uniquement par de l'Invar, limitant ainsi les dérives thermiques de leurs positions respectives. Les vis différentielles permettent l'alignement optique du miroir relativement à l'autre constituant de la cavité. Les bagues soutenant la plaque d'acier sont utilisées pour déplacer cette plaque et ainsi pouvoir insérer dans la cavité optique d'autres éléments tels qu'une cellule d'absorption ou un cristal électro-optique. Dans l'utilisation normale du laser, les plaques sont le plus rapprochées possible soit 35 cm. Le cristal piézoélectrique (PZT) sur lequel est collé le miroir-or permet de modifier la distance de séparation des éléments optiques par l'application d'une tension sur le cristal. Nous verrons ultérieurement l'utilité du PZT.

L'axe optique du laser étant défini par les deux éléments de la cavité, il est positionné par rapport à la chambre de réaction en déplaçant l'ensemble de la structure mécanique. La position donnant les meilleurs résultats (puissance et stabilité) est

approximativement de 2 mm en aval des injecteurs d'hydrogène.

Les fenêtres de Brewster qui déterminent la direction de polarisation du laser sont faites de fluorine ainsi que tous les éléments optiques qui sont utilisés avec le laser (séparatrices, atténuateurs).

Enfin le mode d'oscillation libre de la cavité optique dépend des dimensions géométriques du milieu amplificateur ainsi que de la diffraction des miroirs de la cavité laser. Des expériences faites, en brûlant du plexiglass avec le faisceau laser, montrent que le mode d'oscillation libre est très instable due à l'instabilité du milieu amplificateur. Cependant le laser oscille préférentiellement sur le mode TEM_{21} . Afin d'obtenir le mode d'oscillation fondamental TEM_{00} des diaphragmes ont été placés de chaque côté de la chambre à réaction, près des fenêtres de Brewster.

3-5 Conclusion.

La description précédente du laser chimique HF/DF montre que nous avons voulu obtenir un laser de très faible encombrement très facile d'utilisation tout en tentant d'obtenir des performances intéressantes. Certaines solutions choisies sont originales (micro-onde) tandis que d'autres sont très classiques et couramment utilisées. Les paramètres intervenant dans la réalisation

d'un tel laser sont très nombreux et très variés. Leur étude exhaustive est très longue. Nous avons porté notre effort sur certains de ces paramètres: production des atomes de fluor, système de pompage, axe optique et stabilité du laser en espérant obtenir les meilleurs résultats. Ceux-ci seront présentés dans le prochain chapitre.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les conditions d'opération du laser chimique HF/DF (pression, température, débits des gaz) conditionnent les performances de celui-ci. C'est la raison pour laquelle nous présentons dans ce chapitre, groupées dans un même paragraphe, les différentes mesures et les différentes valeurs obtenues quant aux conditions d'opération du laser. Elles constituent en quelque sorte, avec les performances habituelles d'un laser (puissance, longueurs d'onde d'émission, gain, rendements), une mesure de la qualité de la construction du laser chimique HF/DF décrite dans le chapitre précédent. Nous présentons, à titre de comparaison, à la fin du chapitre les performances de lasers chimiques HF/DF réalisés dans d'autres laboratoires ou disponibles sur le marché.

Le laser décrit dans le chapitre III peut tout aussi bien fonctionner sur les longueurs d'onde de la molécule HF que celles de la molécule DF. Les résultats décrits dans le paragraphe 4-3 le démontrent sans aucun doute. Cependant le fonctionnement du laser DF est très coûteux. Ainsi la plupart des performances, mis à part la description des longueurs d'onde d'émission, sont décrites pour le laser HF.

4.1 Conditions d'opération du laser chimique HF.

Le fonctionnement du laser, en condition normale d'opération, se fait de la façon suivante:

- l'Helium est envoyé par l'intermédiaire des débitmètres dans le tube à décharge,
- l'alimentation micro-onde est mise en marche et le plasma d'Helium produit par le surfatron s'allume,
- la purge d'azote est envoyée dans la chambre à réaction. En effet, en plus de prévenir l'absorption, par les molécules HF relaxées des transitions $P_1(J)$ du laser, cette purge, injectée près des fenêtres de Brewster, empêche le soufrage de celles-ci qui augmenterait les pertes de la cavité optique.
- l'hexafluorure de soufre et l'oxygène sont envoyés dans le tube à décharge,
- l'hydrogène est alors injecté. On observe un effet laser dès cette opération si la cavité optique est suffisamment bien alignée. Avec le montage décrit dans le paragraphe 3-4, même après plusieurs mois d'arrêt, après contrôle de la hauteur de la table de granite, le laser oscille toujours dès l'injection de l'hydrogène.
- Avec une cavité sélective, la longueur d'onde d'émission dési-

rée est sélectionnée par la rotation du réseau,

- les débits de gaz et l'axe optique sont optimisés afin d'obtenir les meilleures conditions d'opération du laser.

a) D'une manière générale les débits de gaz varient très peu et bien qu'il existe des conditions d'opération qui peuvent changer d'une raie d'émission du laser à l'autre, ces variations sont très faibles de telle sorte que la pression totale dans la chambre est insensible à ces changements.

Les débits sont donc les suivants:

SF_6 : 2,3 l/mn

H_2 : 9,0 l/mn

He : 9,5 l/mn

O_2 : 0,5 l/mn

N_2 (ou He) purge: 2,0 l/mn

Ces débits amènent les remarques suivantes:

- Les différents réactants, F et H_2 , ne sont pas dans les rapports stoechiométriques. Il est difficile de conclure sur ce point car nous ne connaissons ni le taux de dissociation de la molécule de SF_6 , ni le taux de recombinaison des atomes de fluor avant leur réaction avec la molécule d'hydrogène.

- La quantité d'oxygène injectée est très faible mais la puissance du laser est très sensible à la présence ou non de cet oxygène (voir figure 12). La réaction (3-3) explique l'effet de l'oxygène.

b) La pression totale dans la chambre à réaction est de 8 torr (1,1 kPa). C'est une pression statique car elle est mesurée par une jauge Pirani (et/ou une jauge à mercure) connectée à la chambre à réaction par un conduit cylindrique. C'est donc une pression sous-estimée par rapport à la pression qui détermine l'élargissement homogène des raies de la molécule HF.

c) La mesure de la température par le thermocouple décrit dans le paragraphe 3-2 est un aspect relativement important des performances du laser chimique. En effet nous avons vu (chapitre 2) que cette température ambiante dans la chambre, était, en admettant un équilibre rotationnel des molécules excitées, égale justement à la température d'équilibre rotationnel. Or l'inversion de population des niveaux vibrationnel-rotationnel de la molécule HF est d'autant plus grande que le rapport entre la température rotationnelle et la température vibrationnelle est petit (relation 2-10). La température vibrationnelle est réglée par la réaction chimique elle même et l'on peut difficilement la faire varier tandis que l'on peut plus facilement influencer sur la valeur de la température ambiante de la chambre à réaction et donc sur la valeur de la température rotationnelle.

En effet la température ambiante dépend du système micro-
onde (puissance utilisée et pertes thermiques) et de la nature de
mélange gazeux par l'intermédiaire soit de la quantité de chaleur
dégagée par la réaction chimique, soit des échanges thermiques
qui se produisent dans la chambre à réaction. Les résultats sui-
vants ont été obtenus ⁽³⁷⁾:

- la température de translation croît linéairement avec la puis-
sance micro-onde utilisée. Le système de refroidissement du
surfatron et de la chambre à réaction maintenant à peu près
constante la température ambiante de la chambre, cet effet
s'explique par l'augmentation des atomes de fluor avec l'aug-
mentation de la puissance micro-onde utilisée. La température
dégagée par la réaction augmente et la température ambiante
croît de la même façon.
- Pour une même puissance micro-onde l'augmentation du débit de
 SF_6 amène une augmentation de la température de translation
jusqu'à une saturation qui correspond à la diminution du taux
de dissociation de SF_6 .
- L'augmentation du débit d'Hélium dans le tube à décharge cor-
respond à une augmentation de la pression totale et donc à une
dissipation plus grande de la chaleur dégagée par la réaction.
Il en résulte donc une diminution de la température.

Dans les conditions normales de fonctionnement du laser

(400 Watts micro-onde et débits précédents) la température mesurée est de 390 ± 10 K. L'erreur provient principalement de la méthode de mesure qui ne tient pas compte de la vitesse d'écoulement des gaz. Cette température détermine la largeur Doppler des raies d'émission du laser.

4-2 Puissance totale du laser.

Bien que le laser soit utilisé avec une cavité sélective, la mesure de la puissance globale multi-raie, multi-mode du laser nous donne une indication de la qualité du montage et permet de calculer les efficacités chimiques et électriques du laser (voir paragraphe 4-5) qui servent à évaluer cette qualité.

La figure 12 représente les variations de la puissance laser en fonction de la puissance micro-onde fournie par la générateur. L'effet de l'oxygène est nettement visible et pour une puissance micro-onde de 800 Watts la puissance laser varie du simple au double en présence ou non d'oxygène dans le tube à décharge. On note aussi, dans le cas où l'oxygène est ajouté au mélange gazeux du tube à décharge, un changement de pente dans les variations de la puissance laser en fonction de la puissance micro-onde fournie. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante. Si les deux processus (3-1) et (3-2) sont responsables de la dissociation de la molécule de SF_6 et donc de la production des atomes de fluor, la réaction (3-2) saturera dès que la population des états métas-

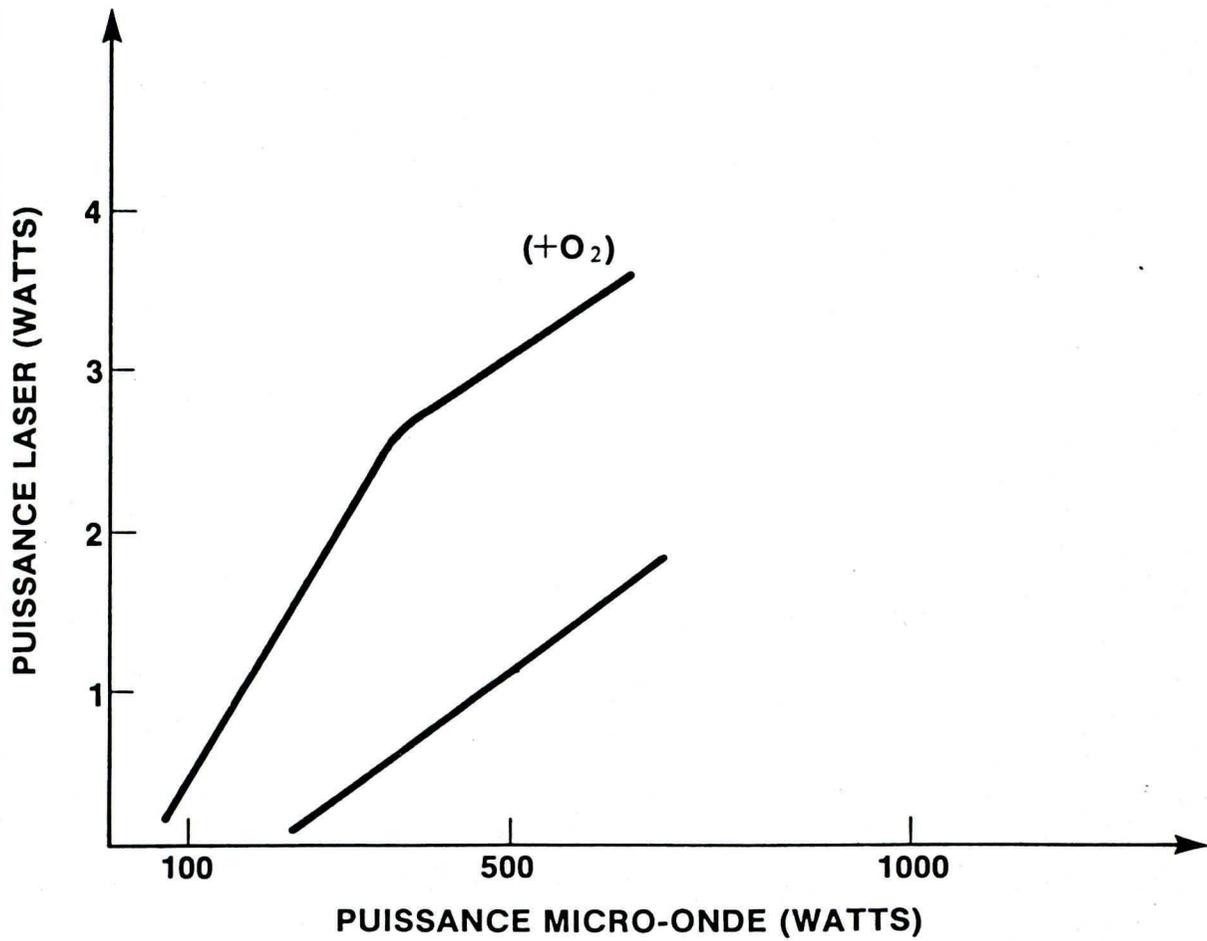


Figure 12

Puissance laser totale vs puissance micro-onde
fournie par le générateur.

tables de l'Helium va saturer. Le changement de pente observé dans la figure 12 dénote ainsi une saturation des états métastables de l'Helium. Cet effet a été fréquemment observé sur la puissance globale du laser^(50, 7, 8) et sur les puissances des différentes transitions du laser^(7, 37).

4-3 Spectre d'émission du laser.

Nous utilisons les réseaux décrits dans le paragraphe 3-5 et par simple rotation de ceux-ci nous obtenons les différentes raies d'oscillation du laser. Pour chaque raie les débits de gaz sont optimisés. L'identification des raies se fait de plusieurs façons:

- la vis micrométrique réglant la rotation du réseau est étalonnée avec les 4^o et 5^o ordres de diffraction du réseau, éclairé par un laser He-Ne à 6328 Å^o (pour le réseau DF on utilise les 6^o et 7^o ordres de diffraction)
- on vérifie cet étalonnage en envoyant la sortie du laser HF (DF) sur un monochromateur. On mesure ainsi les différentes longueurs d'onde des raies d'émission du laser.
- Dans certains cas douteux, on vérifie l'appartenance de la raie d'émission aux bandes P₁(J) ou P₂(J) par suppression de la purge d'azote de la chambre à réaction. Les raies P₁(J) n'oscil-

lent plus tandis que la purge n'a pratiquement pas d'effet sur les transitions $P_2(J)$.

- Enfin avec les applications photoacoustiques du laser, la très forte absorption par les vapeurs d'eau atmosphérique de la transition $P_1(5)$ fournit une référence de longueur d'onde.

Le tableau 7 et la figure 13 donnent les résultats obtenus avec le laser HF tandis que le tableau 8 et la figure 14 se rapportent au laser DF.

a) Pour le laser HF on note les remarques suivantes:

* la somme des puissances individuelles des raies est inférieure à la puissance globale mesurée de la façon décrite au paragraphe précédent. Ceci s'explique d'une part par le fait qu'il s'agit dans le tableau 7 de puissances mesurées alors que la raie oscille dans le mode TEM_{00} (pour les raies les plus puissantes il faut dans ce cas fermer les diaphragmes de la cavité optique et la perte de puissance, peut atteindre plus de 50%) et d'autre part les mesures ont été faites dans ce cas après la réflexion du faisceau lumineux sur plusieurs miroirs en aluminium et deux lames séparatrices en CaF_2 , entraînant une perte de l'ordre de 20% par rapport à la mesure de puissance globale directe. Signalons de plus que les mesures de puissance en cavité sélective ne sont pas directement comparables avec des mesures faites avec une cavité constituée de deux miroirs. En effet des effets de relaxations rotationnelles

Tableau 7

Puissances laser mesurées
sur les différentes transitions du laser HF

Bande Vibrationnelle	P(J)	λ (μm)	Puissance Micro-onde (W)	Puissance Laser (mW)	
1-0	3	2,608	400	3,0	
	4	2,640	275	6,0	
	5	2,673	400	2,0	
	6	2,707	400	8,0	
	7	2,744	400	8,0	
	8	2,783	450	8,0	
	9	2,823	450	8,0	
	2-1	2	2,696	400	3,0
		3	2,727	275	7,2
4		2,760	275	10,5	
5		2,795	275	12,0	
6		2,832	275	8,0	
7		2,871	275	5,7	
8		2,911	450	5,0	
9		2,954	450	5,0	

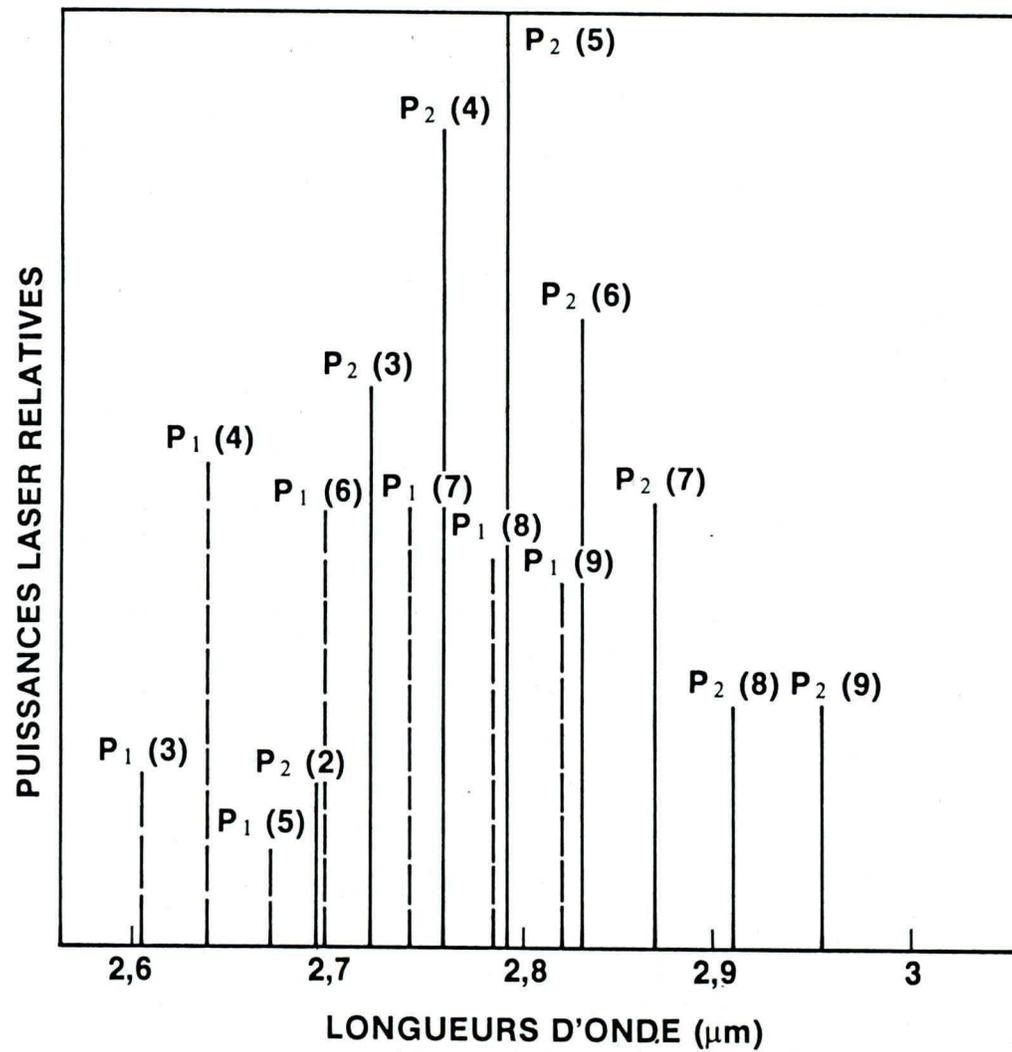


Figure 13

Diagramme des puissances relatives des raies du laser HF
 (tableau 7 normalisé à une puissance uhf de 400 Watts)

TABLEAU 8

Puissances laser mesurées sur les différentes transitions du laser DF

Bande vibrationnelle	P(J)	λ (μm)	Puissance Micro-onde (W)	Puissance Laser (mW)
1-0	4	3,550	400	2,0
	5	3,581	400	1,8
	6	3,613	400	2,5
	7	3,646	500	2,0
	8	3,680	500	1,6
	9	3,715	500	1,0
2-1	3	3,636	400	2,3
	4	3,666	400	4,4
	5	3,698	400	8,0
	6	3,731	400	8,0
	7	3,765	400	4,0
	8	3,801	400	4,2
	9	3,837	400	4,4
	10	3,876	400	2,0
3-2	5	3,821	500	2,0
	6	3,855	400	2,2
	7	3,890	400	2,2
	8	3,927	400	2,0
	9	3,965	400	1,0
	10	4,005	500	1,0

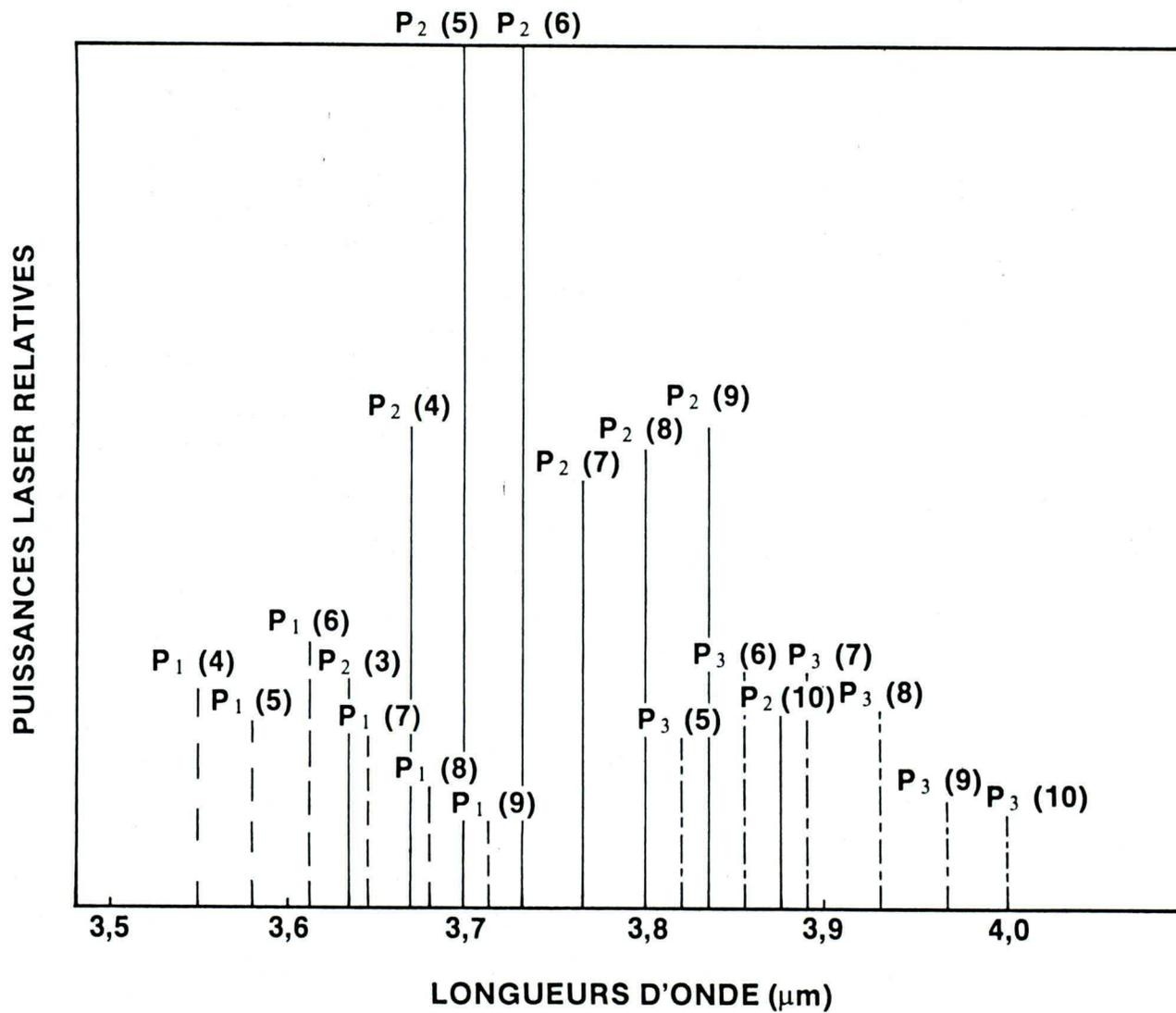


Figure 14. Diagramme des puissances relatives des raies du laser DF
(tableau 8 normalisé à une puissance u.h.f. de 400 Watts)

différents modifient le gain du milieu amplificateur dans les deux cas.

* La transition $P_1(5)$ est plus faible que ce que l'on devrait avoir si un équilibre rotationnel existait dans les niveaux vibrationnels de la molécule HF. Nous avons déjà signalé que cette raie est très fortement absorbée par la vapeur d'eau atmosphérique (section efficace d'absorption de $2,21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ à la pression atmosphérique). Du fait que nous n'avons pas pris de précaution pour prévenir cette absorption, il est normal de trouver une puissance plus faible pour cette transition.

* L'oscillation des transitions à faible nombre quantique rotationnel ($J = 2$ pour $P_2(J)$ et $J=3$ pour $P_1(J)$) indique une très bonne inversion de population partielle (voir chapitre 2). Il est à noter d'autre part que les modifications des conditions expérimentales pour obtenir les meilleures conditions d'oscillations des raies à grande valeur de J vont dans le sens d'une augmentation de la température de translation du système (augmentation de la puissance micro-onde fournie et diminution de l'Helium dans le tube à décharge). Ceci est conforme à l'aspect théorique décrit au chapitre 2.

* La répartition énergétique entre les différentes transitions correspond bien, globalement, à un équilibre rotationnel dans les différents niveaux vibrationnels; les transitions $P_1(J)$ sont plus faibles que les transitions $P_2(J)$ du fait qu'elles sont partiellement

ment absorbées par les molécules HF totalement relaxées qui restent dans la chambre à réaction.

* Nous avons observé ⁽³⁷⁾, dans certaines conditions de fonctionnement, des transitions $P_3(J)$. Leur oscillation est très difficile à obtenir et même aléatoire. Elles ne sont donc pas considérées comme étant disponibles pour des applications du laser. Signalons d'autre part qu'elles ne sont observées qu'avec l'utilisation des miroirs car il est nécessaire, pour obtenir un gain sur ces transitions, d'avoir un effet laser sur les transitions $P_2(J)$ qui dépeuple les niveaux inférieurs des transitions $P_3(J)$.

b) Dans le cas du laser DF nous avons seulement voulu observer qualitativement quelles étaient les différentes raies disponibles. Le coût du fonctionnement justifie le fait qu'il n'a pas été fait une étude aussi complète que celle du laser HF. En particulier les conditions optimum de fonctionnement n'ont pas toujours été recherchées. La figure 14 reflète ceci par certaines anomalies observées dans les intensités relatives des différentes raies d'oscillation.

Au total nous disposons avec ce laser de 15 raies d'émission pour le laser HF dans le domaine spectral de 2,60 à 2,95 μm et de 20 raies d'émission pour le laser DF dans le domaine spectral de 3,55 à 4,00 μm .

4-4 Autres paramètres de mesure des performances du laser.

D'autres paramètres peuvent être utilisés pour mesurer la qualité et la fiabilité du laser. Nous réserverons un paragraphe pour les mesures de stabilité du laser chimique. Il est d'autres éléments pour lesquels nous avons fait des mesures ou évalué la valeur: le gain du milieu amplificateur, les rendements chimique et électrique du laser et d'autres données pertinentes.

4-1-1 Gain du laser chimique HF.

La mesure du gain non saturé g_0 du laser peut se faire, raie par raie, en introduisant dans la cavité optique des pertes jusqu'à ce que le minimum d'intensité détectable soit observé. On utilise pour cela, d'une part un détecteur suffisamment sensible (PbS ou PbSe) et d'autre part des lames de CaF_2 dont l'inclinaison dans la cavité optique règle les pertes. Quand l'oscillation minimale est observée, on note le facteur de perte introduit artificiellement. La relation (2-23) s'écrit au minimum d'intensité:

$$R_1 R_2 T_{\max}^2 \exp(2g_0 L) = 1 \quad (4-1)$$

et elle permet de mesurer la valeur de g_0 pour chacune des raies du laser.

Les résultats pour les transitions $P_2(J)$ sont portés sur la figure 15 avec une courbe théorique correspondante à une température de rotation de 390 K et une température de vibration

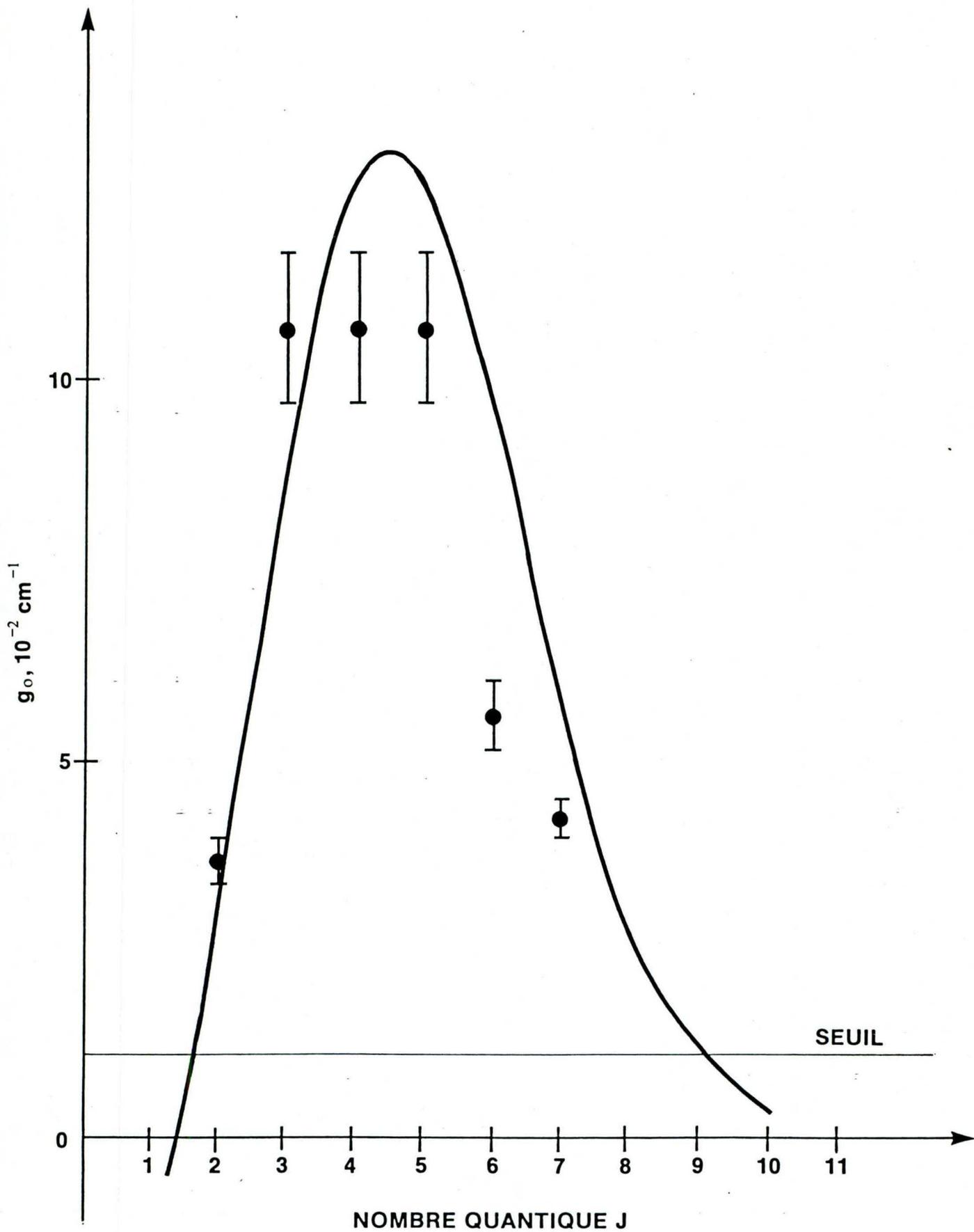


Figure 15. Mesures expérimentales et théoriques du gain non saturé des transitions P_2 (J) du laser HF ($T_R = 390 \text{ K}$ et $T_V = 30000 \text{ K}$)

de 30000 K ($N_v/N_{v-1} = 0,83$). Le niveau de seuil de la figure 15 est obtenu en tenant compte des pertes approximatives de la cavité et des raies limites d'oscillation. Pour les transitions $P_1(J)$ les valeurs de gain obtenues sont inférieures à celles correspondantes aux transitions $P_2(J)$:

$$\begin{aligned} P_1(3) \quad g_0 &= 3,7 \pm 0,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ P_1(4) \quad g_0 &= 4,9 \pm 0,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ P_1(5) \quad g_0 &= 3,3 \pm 0,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Les résultats confirment que ce type de laser correspond à un laser ayant un haut gain. Les expériences réalisées par ailleurs avec des cavités non résonnantes l'ont démontré⁽⁵¹⁾.

4-4-2 Rendements chimique et électrique du laser.

Il est aussi intéressant de connaître le coût énergétique de ce type de laser. On définit le rendement chimique comme le rapport entre l'énergie optique extraite du laser et l'énergie chimique théoriquement disponible. Si l'on admet que la molécule de SF_6 est totalement dissociée et que tous les atomes de fluor ainsi produits parviennent jusqu'aux injecteurs d'hydrogène, compte tenu des débits de gaz utilisés, la réaction chimique est limitée par les molécules d'hydrogène disponibles. L'énergie chimique théoriquement disponible est alors, par mole d'hydrogène, de 131,7 k joules.

Le laser utilisant 7 milimole d'hydrogène par seconde, l'énergie disponible est de 880 joules environ. Avec une puissance laser maximum de 3,5 Watt pour une puissance micro-onde de 800 Watt, le rendement chimique est de $\zeta_{ch} = 0,4\%$. Il est normal que ce rendement soit généralement très faible car d'une part, seulement 66% de l'énergie chimique est transformée en énergie vibrationnelle et d'autre part celle-ci n'est pas toute convertie en énergie lumineuse (rendement quantique généralement faible). La valeur absolue de ce rendement n'est donc pas très significative. Quant à la valeur relative comparativement à d'autres lasers, elle ne tient pas compte de l'énergie électrique consommée pour obtenir la puissance laser. Il est donc nécessaire d'accompagner ce rendement par un rendement électrique qui est le rapport entre la puissance laser fournie et la puissance consommée. Dans notre cas ce rendement électrique est de $\zeta_{el} = 0,4\%$. Il est à noter que ce rendement est encore très spécifique du type de décharge utilisé pour dissocier la molécule de SF_6 puisque dans notre cas il s'agit d'une puissance micro-onde consommée donc une puissance fournie par un magnétron qui lui-même consomme réellement une puissance électrique sans doute supérieure. Dans le cas de décharge dc ou rf on parlera de puissance électrique couplée au plasma et non pas de la puissance réellement consommée. Le tableau 11 à la fin du chapitre indique les différentes performances obtenues avec différents lasers HF/DF développés dans des laboratoires universitaires ou industriels. Notre laser se compare très

avantageusement avec la plupart des lasers de dimensions semblables qui y sont présentés.

4-4-3 Autres données concernant le fonctionnement du laser chimique HF.

A la température de translation de 390 K, les largeurs Doppler des raies d'émission varient de 325 MHz pour la raie $P_2(J)$ à 370 MHz pour $P_1(3)$. Les largeurs homogènes dues aux collisions sont, à la pression totale de 8 torr de 240 MHz. Nous nous trouvons donc dans une région intermédiaire où les raies sont partiellement inhomogène.

L'espace des miroirs (35 cm) implique un espace des modes longitudinaux TEM_{000} , du laser de 430 MHz. Le laser oscille donc sur un mode longitudinal même avec le "pulling effect" très fort dû au gain très élevé du laser.

4-5 Stabilité du laser.

Quand nous avons voulu utiliser le laser à des applications spectroscopiques telles que les mesures de coefficients d'absorption de certaines molécules soit par des techniques photoacoustiques, soit des techniques conventionnelles (cellule de White, effet Stark ou effet Zeeman), il est apparu nécessaire de s'affranchir des fluctuations du laser tant en puissance qu'en fréquence.

Les techniques de stabilisation des lasers sont couramment utilisées dans de nombreuses expériences. Il ne faut pas toutefois s'attendre, avec le type de laser décrit dans cette thèse, à des performances aussi bonnes que celles obtenues avec des lasers He-Ne ou CO_2 . En effet le milieu amplificateur produit l'est ici par une flamme. Il s'en suit des fluctuations importantes des propriétés géométriques et optiques du milieu amplificateur et donc des fluctuations en puissance et en fréquence de laser. Ces instabilités ne sont généralement pas indépendantes. Par exemple, le changement de longueur du milieu amplificateur diminuera la puissance du laser mais aussi le gain et donc modifiera la fréquence d'oscillation (pulling, pushing effet). En réalisant le laser décrit dans le chapitre 3 nous avons pris le maximum de précautions pour limiter les variations possibles des propriétés mécaniques du laser: isolation des vibrations, éléments indépendants, utilisation de matériaux d'Invar. Nous avons aussi obtenus des propriétés de stabilité intrinsèque du laser qui permettront d'utiliser les techniques couramment utilisées pour corriger les fluctuations du laser. Nous décrirons dans ce paragraphe les mesures prises et les résultats obtenus à la fois sur la stabilité en puissance et la stabilité en fréquence.

4-5-1 Stabilité en puissance.

L'utilisation d'une source micro-onde stable, l'isolation de la chambre à réaction et de la cavité optique des vibrations mécaniques, le choix des éléments optiques de la cavité, ont permis de limiter les fluctuations d'amplitude du laser à des valeurs inférieures à 5%. A ce niveau de bruit il ne nous a pas paru nécessaire d'utiliser des techniques plus ou moins sophistiquées pour améliorer ces résultats. En effet il est très facile de s'affranchir, dans des mesures ultérieures, de ces fluctuations simplement en utilisant des techniques de division de signaux. On remarquera d'autres parts que ces fluctuations sont toutes à basse fréquence (< 150 Hz). Enfin du fait que les instabilités de puissance sont liées aux instabilités de fréquence, la correction de ces dernières devrait améliorer les premières. Nous avons donc porté notre effort sur la stabilité en fréquence du laser.

4-5-2 Stabilité en fréquence.

Pour les applications envisagées du laser (spectroscopie moléculaire et lidar) notre but était d'obtenir une stabilité d'une partie sur 10^9 pendant quelques millisecondes. C'est en effet les valeurs requises dans ce type de mesure^(52, 53). Pour atteindre ce but nous avons d'abord essayé d'obtenir les meilleures qualités intrinsèques du laser puis d'y apporter les corrections nécessaires. Toutefois, avant de décrire les résultats obtenus,

nous rappellerons brièvement les principes de la mesure de fréquence et de la stabilisation.

4-5-2 a Principes généraux.

Mesurer la fréquence ou les variations de fréquence d'une source ne peut se faire directement; il est nécessaire d'utiliser un discriminateur de fréquence qui transformera celle-ci en un signal mesurable. Dans un laser de ce type (élargissement inhomogène) il existe intrinsèquement une méthode: le creux de Lamb. Le creux de Lamb est observé lorsqu'on mesure la puissance émise par un laser oscillant sur un seul mode longitudinal du mode fondamental de la cavité optique. Par variation de la longueur optique de la cavité (par exemple en appliquant une tension sur un cristal piezoélectrique supportant un miroir de la cavité) on modifie la fréquence d'oscillation du mode longitudinal. En effet sa fréquence est égale à

$$\nu = q \frac{c}{2L} \quad (4-2)$$

où q est l'ordre du mode longitudinal, c la vitesse de la lumière et la L la longueur optique entre les deux éléments de la cavité ($L = nd$ avec d longueur géométrique et n l'indice du milieu).

Dans le cas d'un élargissement inhomogène, lors d'un aller-retour dans la cavité, le rayonnement lumineux interagit avec des atomes ayant des vitesses différentes tant que sa fréquence n'est

pas exactement égale à la fréquence centrale de la raie d'émission. A ce moment, il s'en suit une diminution de puissance du mode d'oscillation du laser. La figure 16 représente le creux de Lamb observé sur la raie $P_2(5)$ du laser. Ce discriminateur de fréquence est une référence quasi-absolue. En effet la référence de fréquence ne dépend que des paramètres spectroscopiques de la molécule HF. La largeur, la profondeur et la forme du creux de Lamb dépendent toutefois à la fois de paramètres spectroscopiques (largeur naturelle de la raie) mais aussi des conditions de réalisation du laser (gain du milieu amplificateur, mode d'élargissement des raies). On note toutefois, et c'est là la raison du terme quasi-absolue utilisé précédemment, que la position du creux de Lamb dépend de la pression du gaz (pressure shift)^(84,85). Ainsi dans le laser où la pression est proche de 10 torr le "pressure shift" peut être important.

La dérivée du creux de Lamb peut être observée en envoyant sur le cristal piezoélectrique une tension alternative. Le signal du détecteur est alors analysé par une détection synchrone. Le creux de Lamb devient par sa dérivée un discriminateur linéaire en fréquence. La figure 17 représente la dérivée observée sur la raie $P_2(5)$ du laser.

Un autre discriminateur en fréquence d'usage général est réalisé par l'interféromètre Fabry-Pérot (F.P.). En effet sa transmission est la fonction d'Airy bien connue⁽⁵⁴⁾:

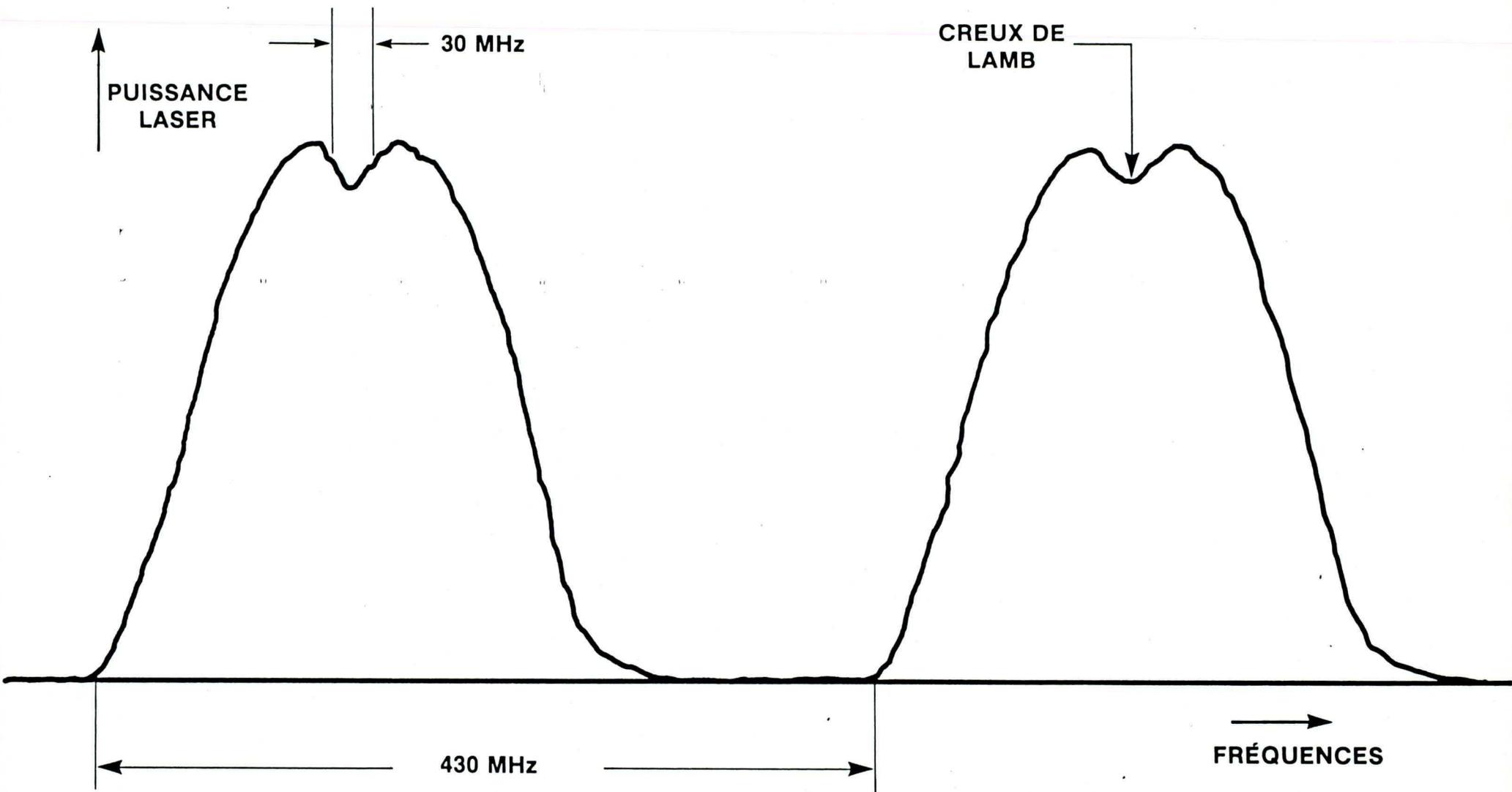


Figure 16 . Creux de Lamb observé sur la transition $P_2(5)$ du laser chimique HF.

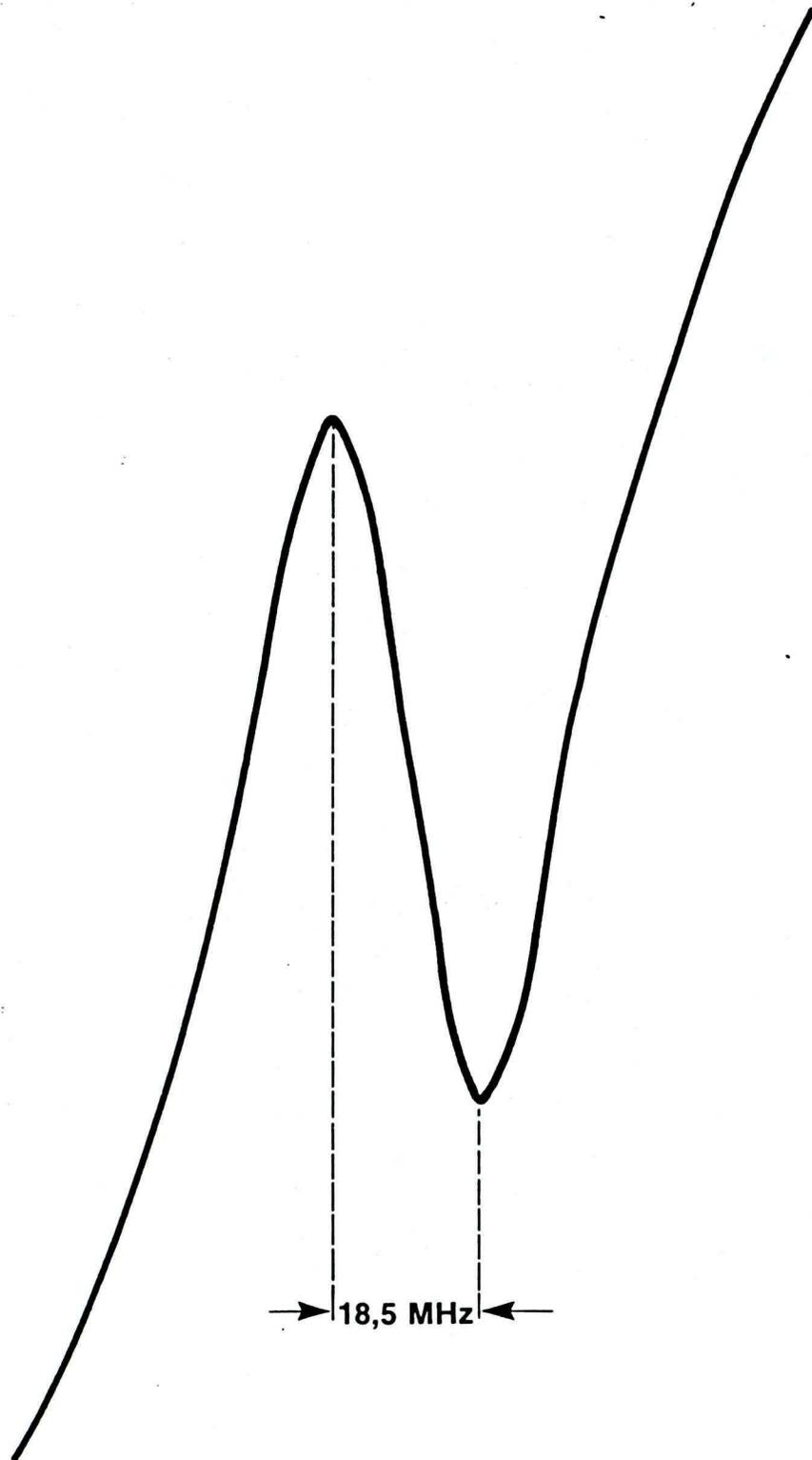


Figure 17 Courbe expérimentale de la dérivée du creux de Lamb pour la raie $P_2(5)$.

$$T = \frac{T_M}{1 + m \sin^2 \pi \sigma \delta} \quad (4-3)$$

avec T_M la transmission maximum du Fabry-Pérot; $m = \frac{4R}{(1-R)^2}$ où R est la facteur de réflexion des miroirs du F.P.; σ est le nombre d'onde de la radiation lumineuse éclairant le F.P.; δ est la différence de marche entre deux ondes transmises successivement.

L'interféromètre F.P. est utilisé de plusieurs façons pour mesurer des variations de fréquence. Si les variations de fréquence sont de grande amplitude (par exemple supérieures à la largeur d'un mode du F.P. mais inférieures à son intervalle spectral libres $\Delta\sigma_0$), elles seront mesurées par la mesure de l'écart, pour deux balayages du F.P., entre les deux valeurs de l'espacement ℓ entre les deux miroirs pour lesquelles on observe le signal. En effet, si lors d'un premier passage, le signal apparaît à la longueur ℓ et lors du second à la longueur $(\ell \pm \delta\ell)$ de l'espacement entre les deux miroirs du F.P., la variation de fréquence est alors égale à:

$$\delta f = \frac{c}{2\ell} \frac{\delta\ell}{\lambda/2} \quad (4-4)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement et $c/2\ell$ l'écartement entre les modes du F.P. La calibration du système est facilement obtainable par observation de deux modes consécutifs du F.P.

Si les variations sont plus faibles que la largeur du mode du F.P., égale à

$$\Delta f_{\text{FWHM}} = \frac{c/2\ell}{F} = \frac{\Delta \sigma_0}{F} \quad (4-5)$$

où Δf_{FWHM} est la largeur du mode à mi-hauteur (voir figure 19) et F est la finesse du F.P. ($F = \pi\sqrt{R} / (1-R)$), elles seront mesurées par les variations de transmission du F.P. La sensibilité du discriminateur est augmentée en plaçant la fréquence d'oscillation du laser sur le flan du mode du F.P. La variation de fréquence du laser est liée à la variation de l'intensité du signal de sortie du F.P. par (appendice A)

$$\frac{\delta f}{\Delta f_{\text{FWHM}}} = \frac{\delta T}{T_M} \quad (\delta T \ll T_M) \quad (4-6)$$

Dans le cas des faibles variations en fréquence, on peut aussi utiliser le maximum de transmission du F.P. Le changement de fréquence est alors lié au changement de transmission par la relation:

$$\frac{\delta T}{T_M} = 4 \left(\frac{\delta f}{\Delta f_{\text{FWHM}}} \right)^2 \quad (\delta f \ll \Delta f_{\text{FWHM}}) \quad (4-7)$$

Dans ce cas une relation linéaire est obtenue entre la variation de fréquence et la variation de la dérivée du mode du F.P. (obtenue par une faible modulation soit de la fréquence du laser, soit de l'espacement entre les miroirs du F.P.). On obtient (voir appendice A pour tous ces calculs du F.P.):

$$\frac{\delta f}{\Delta f_{\text{FWD}}} \approx \frac{9}{32} \frac{\delta T_D}{T_M^D} \quad (\delta f \ll \Delta f_{\text{FWD}}) \quad (4-8)$$

avec Δf_{FWD} est l'intervalle de fréquence entre le maximum et le minimum de la dérivée; δT_D est la variation du signal de dérivée; T_M^D est la variation maximum de la dérivée (positive ou négative) (voir figure 19).

Dépendant de l'excursion en fréquence du laser, on utilise l'une ou l'autre des méthodes pour mesurer les variations en fréquence du laser. Remarquons que dans l'utilisation du F.P. comme détecteur de fréquence, il ne constitue pas une référence absolue car il est lui-même soumis à des variations mécaniques (vibrations et dérives thermiques) qui modifient la fréquence du mode d'oscillation.

Ces discriminateurs en fréquence (creux de Lamb, flan d'un mode ou dérivée de la transmission d'un F.P.) qui servent à mesurer les variations de fréquence, sont aussi des indicateurs qui pourront être utilisés pour corriger les variations. En effet en utilisant une boucle de contre-réaction nous pouvons améliorer la stabilité du laser. Cette boucle fonctionne de la façon suivante: le discriminateur détecte une variation de fréquence, celle-ci, convertie en signal électrique est amplifiée puis appliquée au cristal piézoélectrique du laser qui modifie la longueur optique du laser dans le sens d'une diminution du signal fourni par le discriminateur. La stabilité que l'on peut atteindre dépend d'une part du minimum de variation de fréquence détectable (sensibilité du discriminateur) et d'autre part de l'aptitude (rapidité) de la boucle de contre-réaction à corriger ces variations. La description du montage expérimental mettra en évidence les qualités et les défauts de ces deux éléments essentiels à la correction (discriminateur et boucle électronique).

4-5-2 b Description du montage expérimental.

Deux éléments du montage expérimental sont décrits en détail: l'interféromètre Fabry-Pérot utilisé comme discrimina-

teur de fréquence et la boucle de contre-réaction constituée d'éléments optiques, électroniques et mécaniques.

- L'interféromètre Fabry-Pérot est constitué de deux miroirs en germanium de rayon de courbure 1 m, de réflectivité égale à 90% à 2,8 μm sur la face concave et possédant un revêtement anti-réfléchissant sur la face plane extérieure. Ils sont séparés par trois barres d'Invar (diamètre 25 mm, longueur 50 cm) et montés sur deux plaques d'Invar de 25 mm d'épaisseur. Une des plaques peut coulisser sur les barres d'Invar par l'intermédiaire de trois bagues elles-même en Invar. L'espacement entre les miroirs est fixé à 10 cm pour les besoins de l'expérience. L'alignement des miroirs se fait par trois vis différentielles en Invar similaires à celles de la cavité optique du laser, placées sur la plaque d'Invar fixe. La seconde plaque, mobile, supporte un miroir dont la position, relativement au premier miroir, peut être modifiée par l'intermédiaire d'un cristal piézoélectrique (PZT). Afin d'éviter les dérives thermiques possibles de la position de ce miroir il est fixé au PZT par l'intermédiaire de bagues d'époxy de telle sorte que leur dimension et leur agencement compensent ces dérives thermiques possibles. La figure 18 est une coupe de l'interféromètre F.P.

Les caractéristiques de l'interféromètre sont présentées sur la figure 19 qui représente un balayage rapide du F.P. avec

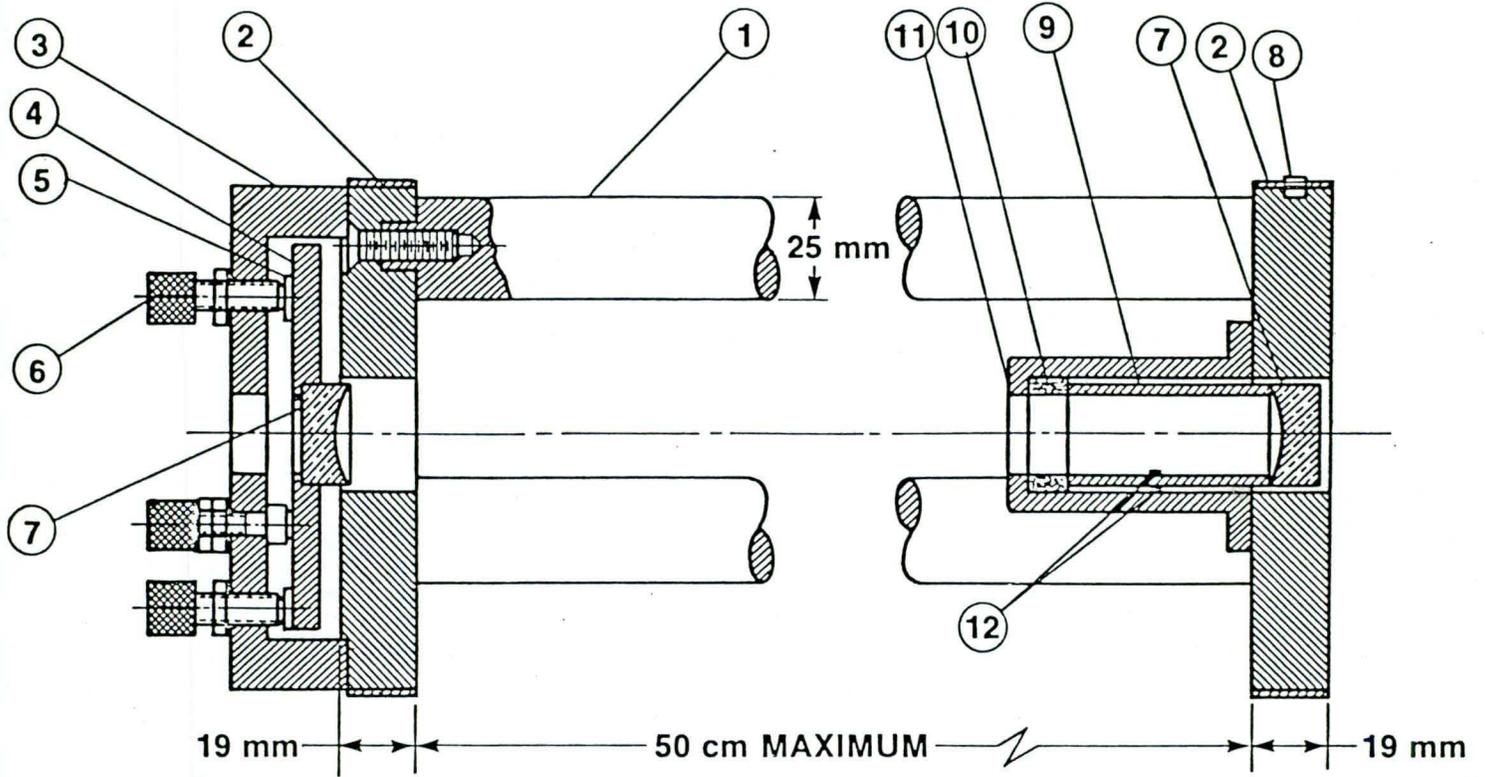


Figure 18

Coupe de l'interféromètre Fabry-Perot.

Tout le matériel est de l'Invar sauf indication contraire

- 1- tige 25 mm de diamètre; 50 cm de long
- 2- Plaque 19 mm d'épaisseur; 122 mm de diamètre
- 3- Pièce d'adaptation
- 4- Plaque d'invar 6,4 mm d'épaisseur; 108 mm de diamètre
- 5- Pièce de carboloy 1 mm d'épaisseur
- 6- Vis différentielle
- 7- Miroir en germanium
- 8- Vis de blocage
- 9- Céramique piézoélectrique longueur 50,8 mm; diamètre 25,4 mm
- 10- Epoxy épaisseur 1 cm (ajustée pour coupeuse des dilatations thermiques de 9 et 11)
- 11- Pièce de soutien
- 12- Electrodes en argent.

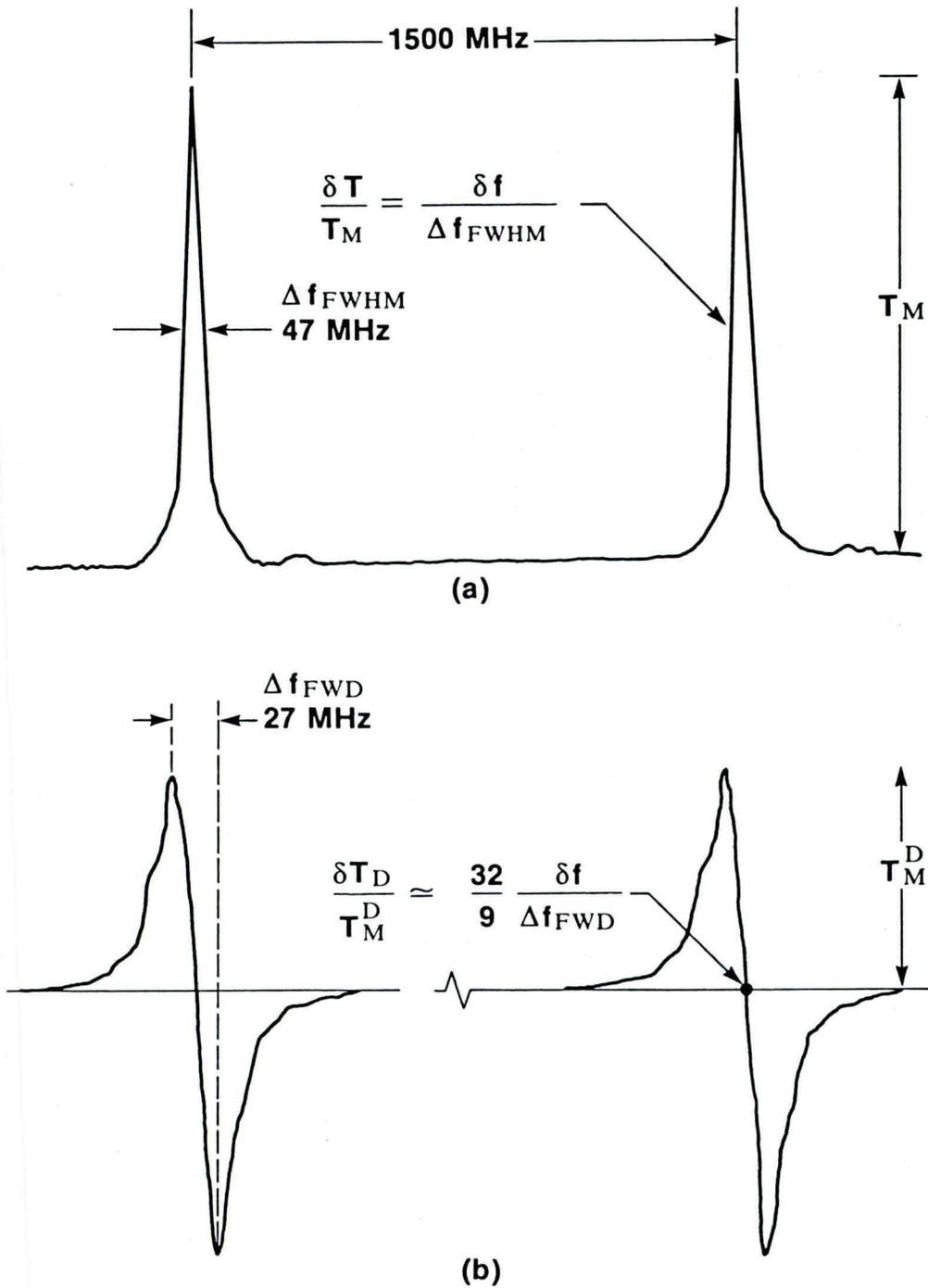


Figure 19

- a) Enregistrement d'un balayage de l'interféromètre Fabry-Perot
 b) Enregistrement de la dérivée de la courbe a.

(L'échelle en fréquence est dilatée x 20).

la raie $P_2(5)$ du laser. Durant le temps d'enregistrement (inférieur à 10 ms) les fluctuations intrinsèques en fréquence du laser sont nettement inférieures à la largeur du mode du F.P. et permettent de mesurer l'espacement entre les modes de ce F.P. (1500 MHz), la largeur à mi-hauteur du mode ($\Delta f_{FWHM} = 47$ MHz) et l'intervalle entre les maximum et minimum de la dérivée du pic de transmission du F.P. ($\Delta f_{FWD} = 27$ MHz). Ces valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques estimées (voir annexe A).

- La bouclé de contre-réaction utilisée dans la stabilisation active du laser est représentée sur la figure 20. Elle est constituée d'éléments optiques:

- * Le laser HF
- * Séparatrices en CaF_2 : S_1 et S_2
- * Polariseurs par réflexion en germanium (à l'angle de Brewster)
- * lame quart-d'onde (3 réflexions totales) en CaF_2 .
Polariseurs et lame quart-d'onde forment un isolateur optique entre le laser et l'interféromètre F.P. afin de prévenir des réflexions parasites dans la cavité laser. Le montage est par ailleurs achromatique.
- * Lentilles en CaF_2 L_1 ($f = 10$ cm) et L_2 ($f = 20$ cm) pour réaliser l'adaptation entre le mode optique du

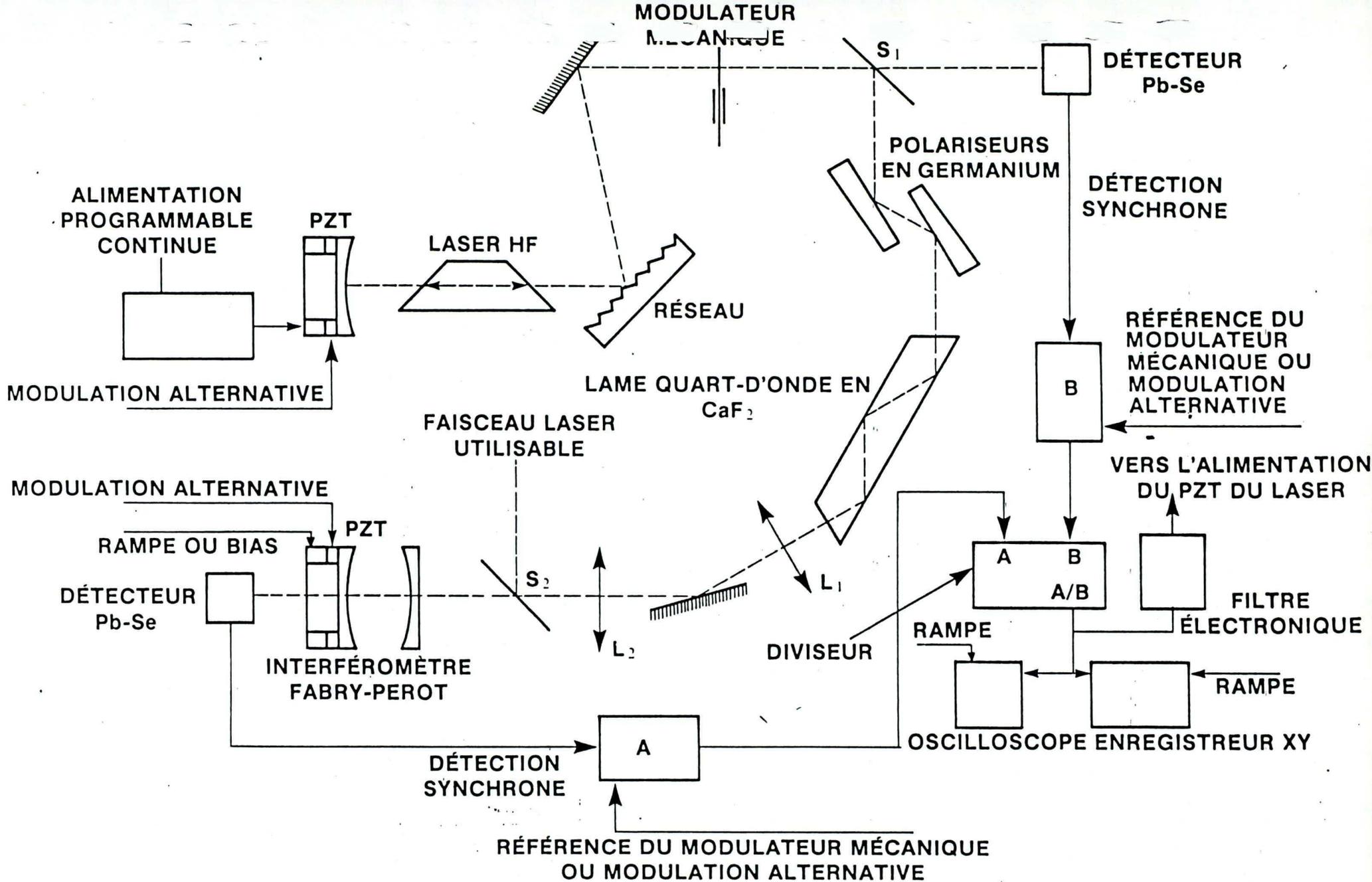


Figure 20. Montage expérimental de mesure des variations de fréquence du laser chimique HF et de stabilisation. Pour une stabilisation sur le creux de Lamb, la séparatrice S_1 et le modulateur mécanique sont enlevés; une tension alternative est appliquée sur le PZT du laser et la sortie de la détection synchrone B est envoyée à travers le filtre électronique sur l'alimentation programmable du laser. Pour une stabilisation sur l'interféromètre Fabry-Perot, la sortie du diviseur est envoyée sur l'alimentation programmable du laser par l'intermédiaire du filtre électronique.

laser et le mode de l'interféromètre F.P. On ajoute de plus un diaphragme dans l'interféromètre pour parfaire à cette adaptation. Ceci permet d'obtenir les enregistrements de la figure 19.

* l'interféromètre Fabry-Perot.

d'éléments mécaniques:

* principalement un modulateur mécanique

d'éléments électroniques:

* détecteurs PbSe

* détections synchrones A et B

* d'un diviseur

* d'un filtre et d'un amplificateur dont le schéma est donné sur la figure B2 (voir appendice B)

L'annexe B fournit quelques considérations physiques sur la réalisation de ce filtre et de l'amplificateur du signal dans la boucle de contre-réaction⁽⁵⁵⁾.

* d'une alimentation programmable du PZT du laser.

L'ensemble du montage décrit sur la figure 20 sert à la fois pour mesurer les variations de fréquence du laser et pour le stabiliser. Nous décrivons avec les résultats expérimentaux l'utilisation du montage particulier à chaque manipulation.

4-5-2 c Stabilité intrinsèque du laser.

La mesure des variations de fréquence se fait selon une des méthodes décrite dans le paragraphe 4-5-2 b. D'observation du creux de Lamb n'est pas exactement une mesure de l'instabilité de fréquence puisque l'observation nécessite un balayage continu de la fréquence du laser. On utilise donc le montage expérimental avec l'interféromètre Fabry-Pérot, soit en observant les variations d'intensité du signal de sortie du F.P. quand la fréquence du laser correspond au flan du mode du F.P. (voir figure 21 b), soit en observant les variations du zéro de la dérivée du pic de transmission du F.P. obtenue par l'utilisation d'une tension alternative sur le PZT du F.P. (1 kHz) (voir figure 22 b). Dans les deux cas, on utilise les deux détecteurs synchrones, donc le modulateur mécanique, et le diviseur. C'est toujours le signal du diviseur qui est représenté sur les figures 21 et 22. On s'affranchit ainsi des fluctuations d'amplitude du laser. Un grand nombre de mesures ont été prises avec la raie $P_2(J)$ du laser HF pour différents temps d'observation. Pour des temps supérieurs à 1 mn les fluctuations en fréquence deviennent plus grande que la largeur à mi-hauteur du mode du F.P. on enregistre alors les transmissions (ou les dérivées) successives du F.P. Les résultats apparaissent dans le tableau 9. La variance d'Allan⁽⁵⁶⁾ et l'intervalle de confiance (voir annexe C) des mesures sont donnés. On s'aperçoit que les qualités intrinsèques du laser sont relativement bonnes et l'on

TABLEAU 9

Stabilité intrinsèque du laser chimique HF (raie P₂(5))

Durée de la mesure	Nombre de mesures	Variance d'Allan $ \Delta\nu /\nu_0$	Variation de fréquence du laser (Hz)	Intervalle de confiance de 90%
0,25 s	38	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^6$ Hz	$1,0 \times 10^{-8}$
1 s	38	$3,3 \times 10^{-8}$	$3,3 \times 10^6$ Hz	$0,9 \times 10^{-8}$
100 s	10	16×10^{-8}	$1,6 \times 10^7$ Hz	$6,9 \times 10^{-8}$

approche d'une stabilité de 1 partie pour 10^8 pour des temps de mesure d'un dixième de seconde. Pour des temps plus longs, les variations deviennent très importantes (2 parties pour 10^7 et plus). Pour des temps très supérieurs à 100s la dérive thermique du F.P. peut devenir trop grande et les valeurs mesurées sont plus douteuses.

4-5-2 d Stabilisation du laser sur le creux de Lamb.

On utilise donc les propriétés du laser lui-même pour le stabiliser. En observant la dérivée du creux de Lamb (figure 17) en envoyant une tension alternative (1 kHz) sur le PZT du laser, on obtient, en effet, à la sortie de la détection synchrone B, un signal proportionnel à la variation de fréquence du laser (du moins dans la partie linéaire de cette dérivée). En fermant la boucle de contre-réaction sur le zéro de cette dérivée on force le laser à osciller sur le minimum du creux de Lamb (à la modulation du piezo près). Les résultats obtenus avec l'interféromètre F.P. selon la méthode décrite précédemment, sont reportés dans le tableau 10. En comparant avec ceux du tableau 9, on s'aperçoit que c'est seulement pour des temps de mesure égaux ou supérieurs à 100 s que la stabilisation du laser est améliorée et reste maintenant constante. Pour des courts temps d'observation, cette stabilité n'est pas améliorée du fait que le creux de Lamb n'est pas très prononcé et donc que les fluctuations en puissance du laser modifient cons-

TABLEAU 10

Stabilisation du laser sur le creux de Lamb (raie $P_2(5)$)

Durée de la mesure	Nombre de mesures	Variance d'Allan $(\Delta\nu)/\nu_0$	Variation de fréquence du laser (Hz)	Intervalle de confiance de 90%
0,25 s	48	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^6$	$1,5 \times 10^{-8}$
1 s	48	$3,6 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{-8}$
100 s	8	$7,5 \times 10^{-8}$	$7,5 \times 10^6$	$4,2 \times 10^{-8}$

tamment le point de blocage de la boucle.

4-5-2 e Stabilisation du laser avec l'interféromètre F.P.

Dans ce type de manipulation, les deux détections synchrones sont utilisées car il est essentiel de s'affranchir des fluctuations de puissance du laser. C'est donc le signal à la sortie du diviseur qui sera utilisé comme signal d'erreur dans la boucle de contre-réaction. En ce qui concerne la stabilisation sur le flan du mode de l'interféromètre F.P., on utilise le modulateur mécanique et un bias négatif est ajouté au signal de sortie de la détection synchrone A afin de donner un signal d'erreur nul quand la fréquence du laser correspond à la mi-hauteur du mode du F.P. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 21 c. La stabilisation est constante dans le temps et égale à environ 3,5 parties pour 10^9 (350 kHz). Dans le cas de la stabilisation sur le pic de transmission du F.P. on ajoute une tension alternative au PZT du F.P. afin d'obtenir la dérivée de la courbe de transmission du F.P. La boucle est fermée sur le zéro de cette dérivée. Une stabilité de 2 parties pour 10^9 est obtenue (voir figure 22 c). Cette technique est donc la meilleure, car d'une part elle est insensible au bruit du laser et d'autre part, c'est une méthode de zéro plus sensible que la méthode précédente.

MODE DE L'INTERFEROMETRE
FABRY-PEROT

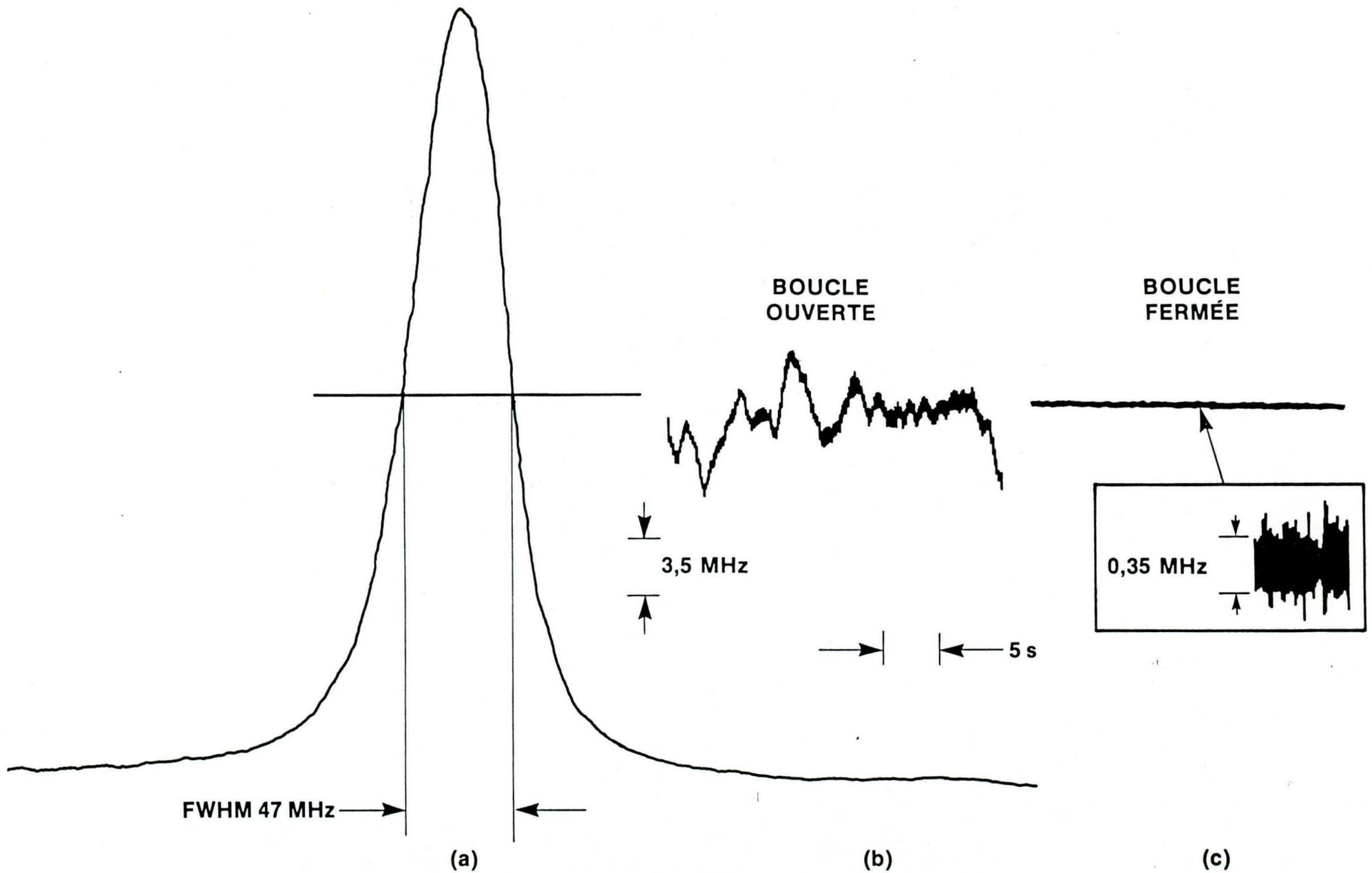


Figure 21. Stabilisation du laser sur le flan du mode de l'interféromètre F.P.

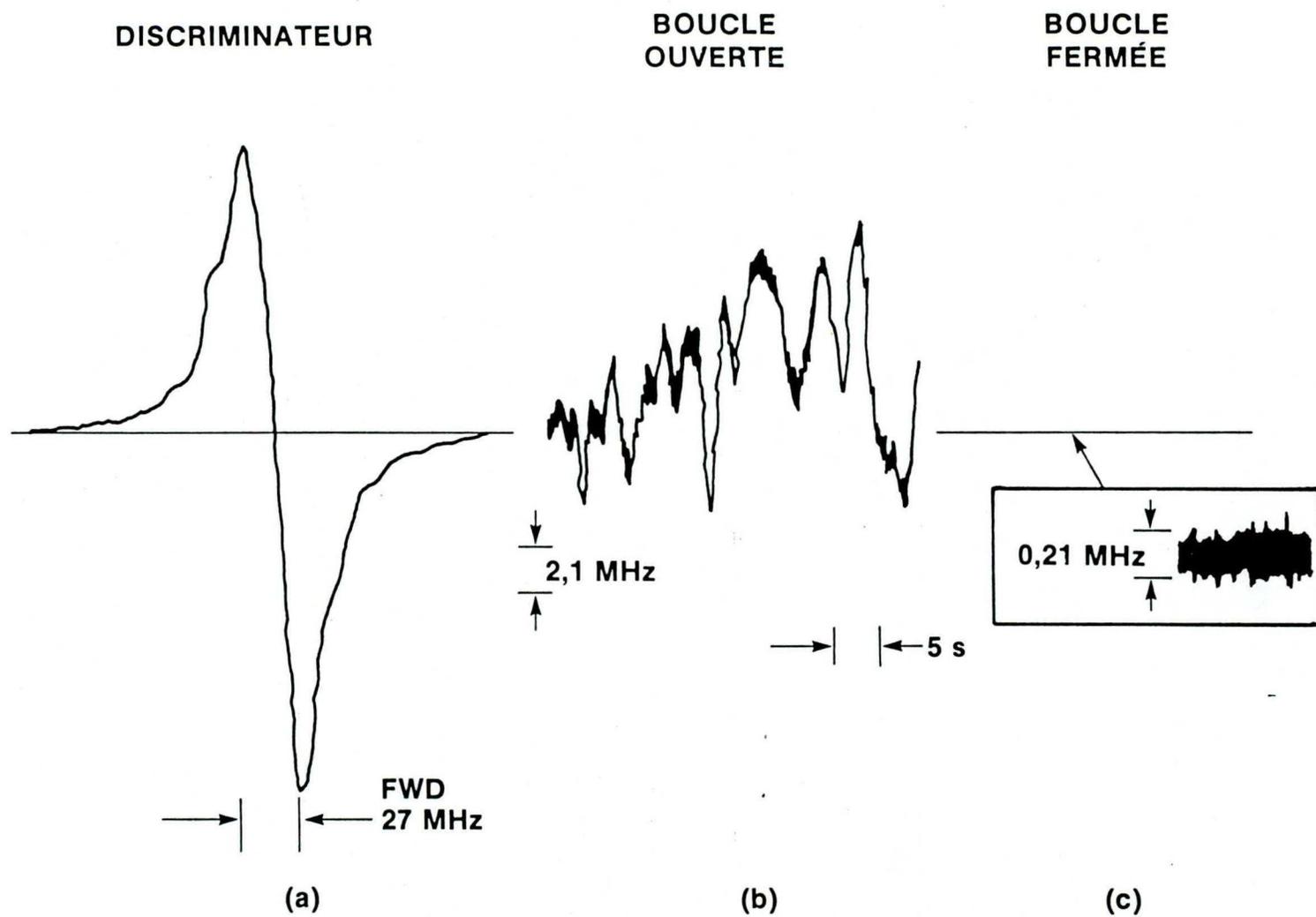


Figure 22. Stabilisation du laser sur la dérivée du pic de transmission de l'interféromètre F.P.

Remarquons toutefois que l'interféromètre F.P. est lui aussi soumis à des vibrations mécaniques et des dérives thermiques qui le rendent instable. Pour s'affranchir de ces problèmes il faudrait stabiliser aussi le F.P. par exemple sur un laser très stable comme le laser He Ne ($3,39 \mu\text{m}$) stabilisé sur le méthane. Nous avons quand même atteint notre objectif et nous ne poursuivrons pas les travaux sur cette stabilité du laser.

4-6 Conclusion.

Nous présentons dans le tableau 11, à titre de conclusion, les résultats obtenus dans d'autres laboratoires qui ont développé un laser chimique HF/DF de petites dimensions. Nous remarquons que les performances obtenues avec le notre sont très comparables à celles obtenues par ailleurs. La volonté d'utiliser une technique micro-onde pour dissocier la molécule de SF_6 est donc profitable car, ce qui n'apparaît pas dans le tableau 11, le laser est peu encombrant et très fiable d'utilisation. La technique micro-onde appliquée au laser a depuis été utilisée de nombreuses fois et il n'est qu'à noter les nombreuses références que citent nos travaux pour confirmer la valeur des résultats obtenus (42, 58-63).

Ce laser est destiné à être utilisé dans un laboratoire en vue d'y faire des études de spectroscopie moléculaire dans le domaine spectral de $2,6 \mu\text{m}$ à $2,95 \mu\text{m}$ pour HF et $3,55 \mu\text{m}$ à $4,0 \mu\text{m}$

TABLEAU 11

Quelques lasers chimiques HF/DF

Laboratoires	Puissance totale (W)	Rendements chim. élect.		Nb de raies HF ou DF		Gain g_0 cm^{-1}	Stabilité intrinsèque	Stabilité contrôlée	Ref.
United Aircraft	1,3	0,06%	0,09%	16	15	0,03	3 MHz	1 MHz	57,52
TRW	1,4	0,11%	∞^*	12			40 MHz	< 1 kHz	53
Aerospace Corporation	12,0		0,5%	18	24		30 MHz		35
Max-Planck Inst.	40,0		1,3%	8	10	0,03			8
Cornell University	1,5	0,05%	0,06%	6	9				5
Hughes Aircraft	10		1%	12		0,08			7
CEM Consois	11	0,07%	0,38%		6				58
Afrique du sud	4		0,2%	10					50
CEM travail	3,5	0,4%	0,4%	15	20	0,11	20 MHz	200kHz	

* Laser purement chimique

pour DF. Il peut aussi servir à des études de repérage de cible car les longueurs d'onde DF correspondent à une fenêtre atmosphérique. Nous avons utilisé ce laser dans deux domaines: spectroscopie moléculaire gazeuse, spectroscopie moléculaire solide avec l'amiante et l'alumine. Nous présentons dans le chapitre suivant les résultats obtenus dans la détection des fibres d'amiante par le laser chimique HF.

CHAPITRE V

DETECTION DE FIBRES D'AMIANTE CHRYSOTILE

L'utilisation de fibres d'amiante s'est de plus en plus répandue dans des domaines les plus variés, en faisant un matériau d'usage courant. En conséquence on s'est de plus en plus intéressé aux aspects nocifs de cette substance⁽⁹⁾. La période d'incubation de l'asbestose (fibrose pulmonaire) et des cancers liés à l'amiante (ex: mésothéliome) est très longue (entre 15 et 20 ans). On n'a pas pu ainsi déterminer avec exactitude la cause réelle de la toxicité de l'amiante: nature de l'amiante (chrysotile, crocidolite...), structure fibreuse, structure moléculaire ou autres. De nombreux travaux réalisés tant dans les pays producteurs⁽²⁰⁾ que dans les pays consommateurs⁽⁶⁶⁾ ont montré la nécessité, d'une part de déterminer le plus sûrement possible la cause de la toxicité de l'amiante et, d'autre part d'améliorer les techniques actuelles de mesure de la concentration de l'amiante dans les milieux industriels et dans l'air ambiant des villes.

C'est dans cette dernière direction que se situent les travaux que nous avons entrepris avec le laser chimique HF et les fibres d'amiante. Rappelons brièvement les données essentielles à l'analyse du problème posé par la détection des fibres d'amiante. En premier lieu l'amiante est en fait le nom d'un grand nom-

bre de minéraux silicatés ayant une morphologie fibreuse. On distingue les serpentines dont la chrysotile constitue 95% de la production mondiale d'amiante et les amphiboles (amosite, crocidolite, etc.). La détection de l'amiante se réduit à la détection de la chrysotile puisqu'elle représente la plus grande quantité de l'amiante mondiale. Cette détection ne peut donc pas se faire par l'identification des constituants chimiques puisque ceux-ci sont communs à un grand nombre de poussières industrielles. Il faut donc se référer à ses caractéristiques physiques. Du point de vue cristallographique, la chrysotile, $(Mg_3 Si_2 O_5 (OH)_4)$, se présente sous la forme d'une mono-fibre constituée d'une feuille enroulée. Cette dernière est en fait constituée d'une succession de mailles élémentaires⁽⁶⁸⁾. Cette maille est, tel qu'illustré sur la figure 23, composée d'un réseau pseudo-hexagonal de tétraédres SiO_4 alignés dans une même direction et joignant une couche d'octaédres de $Mg (OH)_2$ (brucite), ces derniers ayant deux ou trois hydroxyles inférieurs remplacés par les oxygènes apicales. Les dimensions de cette maille élémentaire sont indiquées sur la figure 23, tandis que la distance perpendiculaire entre deux feuilles est de $7,3 \text{ \AA}$. Les dimensions typiques d'une mono-fibre (à titre indicatif car elles varient d'une amiante à l'autre) sont approximativement les suivantes : la mono-fibre consiste en un tube de diamètre intérieur de 50 \AA et de diamètre extérieur de 750 \AA et donc elle se présente sous la forme d'une feuille de $7,3 \text{ \AA}$ d'épaisseur, de l'ordre de 2000 \AA de largeur et jusqu'à plusieurs

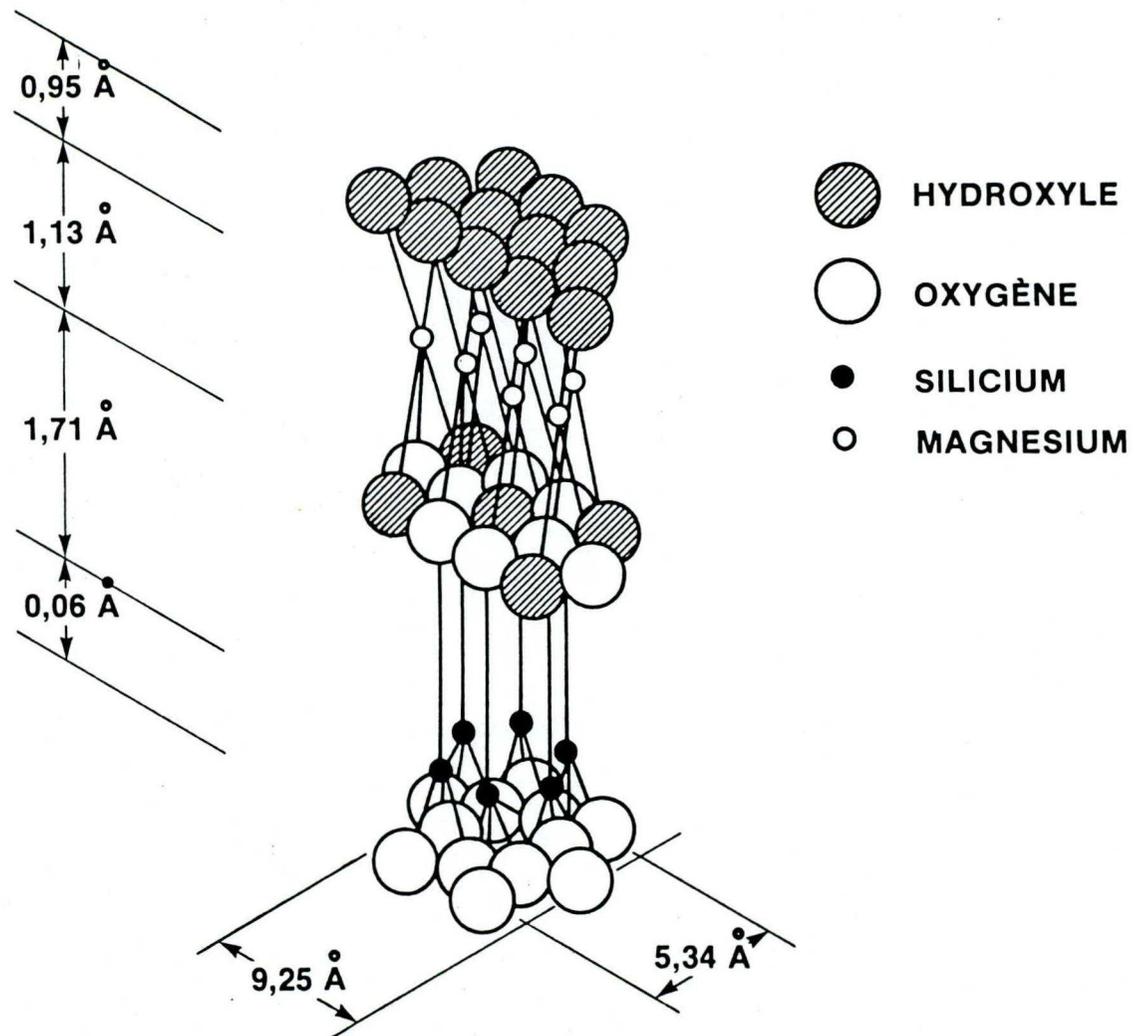


Figure 23: Maille unitaire de la structure cristalline de l'amiante chrysotile.

millimètres de longueur qui s'est enroulée afin de minimiser la tension dans la couche des tétraèdres. L'intérieur du tube n'est pas toujours creux et peut comporter entre autres des oxydes de fer. On note que c'est la couche de brucite qui se trouve à l'extérieur de la mono-fibre (voir figure 23) et donc six des huit hydroxyles de la maille élémentaire sont à l'extérieur. Lors de la croissance des monofibres, elles se collent ensemble pour former les fibres d'amiante qui peuvent avoir des longueurs variables jusqu'à 5 cm. Le ciment est généralement de même composition que la fibre mais de structures différentes qui déterminent en grande partie la facilité du défibrage. Cette description sommaire des fibres d'amiante comporte les éléments essentiels à la compréhension de la méthodologie que nous utiliserons.

Les techniques actuelles de mesure de concentrations de l'amiante chrysotile sont de deux sortes. Dans les milieux très faiblement empoussiérés (villes, bâtiments ayant subi le flochage) on compte les particules avec un microscope électronique à transmission après avoir défibrer l'échantillon recueilli sur un filtre (tel qu' un filtre Millipore MF.AA 0,8 μm). On obtient ainsi la masse des fibres en nanogrammes par mètre cube d'air. Il va sans dire que la méthode est très longue, très fastidieuse et surtout sujette à des imprécisions dues à la non uniformité du dépôt des fibres sur le filtre. Dans les milieux industriels (mines et moulins d'amiante), le décompte se fait à l'aide d'un

microscope optique. Les fibres, déposées sur filtre sont comptées avec un critère de longueur, et de rapport longueur/diamètre. On obtient un résultat en fibres par centimètre cube. C'est actuellement cette méthode qui sert à déterminer la norme de salubrité: 2 fibres par cm^3 d'air⁽¹⁰⁾. A vrai dire cette norme est surtout liée à la méthode qui ne peut faire mieux et peu à des critères médicaux. Encore une fois la méthode est fastidieuse et demande l'utilisation d'une personne expérimentée. On a donc cherché, d'une part une méthode plus automatique, et d'autre part une méthode pondérable qui sera proportionnelle à la masse des fibres déposées sur le filtre. La diffraction des rayons X⁽⁷⁰⁾ a déjà été étudiée par ailleurs à cette fin. Nous nous sommes intéressés à une méthode qui utilise l'absorption infra-rouge des hydroxyles de la chrysotile. En effet celle-ci est caractéristique des serpentines: les hydroxyles sont disposés de telle sorte que cette absorption se manifeste par un doublet dans la région de $2,7 \mu\text{m}$ (3 OH extérieurs donnant une forte composante et un OH intérieur légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde donnant une composante environ trois fois plus faible). Elle est proportionnelle à la masse des chrysotiles présent: en effet l'absorption de la lumière sera proportionnelle à la masse des particules puisque ces dernières ont un diamètre inférieur à la longueur d'onde utilisée⁽²²⁾. Enfin on pourra rendre la méthode sélective (c'est-à-dire distinguer les chrysotiles des autres serpentines)

par la propriété de dichroïsme des fibres d'amiante chrysotile. En effet, les hydroxyles sont distribués perpendiculairement à l'axe de la fibre (voir figure 23) et l'absorption infra-rouge sera donc plus grande avec une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe des fibres qu'avec une lumière polarisée parallèlement. Par alignement des fibres l'anisotropie d'absorption permettra de rendre la méthode sélective et distinguer les chrysotiles des autres serpentines présentes sur le filtre.

Enfin un dernier point général est celui de la sensibilité de la méthode d'absorption infra-rouge. Les techniques conventionnelles de mesure de l'absorption par transmission sont peu adaptées à une détection car la très faible quantité d'absorbant entraîne une très faible sensibilité; le signal transmis est très peu différent du signal incident et les pertes par diffusion ou réflexion de la lumière faussent la mesure. Même une méthode très sensible comme la technique de la transformée de Fourier n'est pas satisfaisante car les sources utilisées sont de très faible puissance et de plus il est souvent nécessaire de préparer l'échantillon à analyser (par exemple le broyer et l'agglomérer dans une pastille de KBr) ce qui peut modifier sa structure morphologique et fausser l'identification de l'élément. Il nous a donc paru intéressant d'utiliser la technique de spectroscopie photoacoustique pour détecter une très faible quantité de fibres

d'amiante. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la technique photoacoustique est très sensible car elle ne mesure que l'absorption de la lumière. D'autre part elle mesure l'absorption de l'élément dans son état naturel, sans aucune préparation. Nous présenterons aussi dans ce même paragraphe quelques aspects théoriques sur l'alignement des fibres nécessaire à la sélectivité de la méthode. Nous verrons par la suite que les résultats obtenus sont très prometteurs mais aussi limités par la source lumineuse utilisée, en l'occurrence le laser chimique HF.

5-1 Considérations théoriques.

Une étude théorique à priori des différents facteurs mis en jeu dans la détection photoacoustique des fibres d'amiante a été entreprise afin d'évaluer la faisabilité de la technique^(71,72). Par la suite, en cours de développement, de nouveaux problèmes photoacoustiques sont apparus dont il a fallu étudier les aspects fondamentaux^(73, 75) et enfin d'autres aspects théoriques ont été considérés, tel que celui de l'alignement des fibres⁽⁷⁶⁾. Dans ce chapitre nous rappellerons brièvement les principes et résultats théoriques obtenus.

5-1-1 Principe et théorie de la technique photoacoustique.

La technique photoacoustique consiste à mesurer l'absorption d'une radiation lumineuse par un élément absorbant par l'intermédiaire de la chaleur générée. Son principe peut être illustré sur le schéma de la figure 24. Un faisceau lumineux modulé en intensité, est absorbé par un élément solide placé dans une enceinte fermée remplie d'un gaz non absorbant. L'échantillon est simplement déposé sur le substrat transparent. L'absorption de la lumière résulte dans une élévation de température de l'échantillon et, par diffusion de la chaleur, une élévation de la température du gaz de la cellule et du substrat. La chaleur diffusée dans le gaz entraîne une élévation de pression de ce gaz, elle même modulée à la modulation de la radiation lumineuse. Enfin cette élévation périodique de pression est détectée et mesurée par le microphone. Le signal photoacoustique est ainsi directement proportionnel à l'énergie lumineuse absorbée. La méthode peut donc être extrêmement sensible en utilisant des sources lumineuses puissantes (laser).

Dans le cas des fibres d'amiante l'absorption choisie est celle des hydroxyles de la chrysotile autour de $2,7 \mu\text{m}$ pour laquelle la partie imaginaire de l'indice de réfraction a été évaluée à $n'' = 0,16^{(71)}$. La source lumineuse est le laser chimique HF décrit dans le chapitre III.

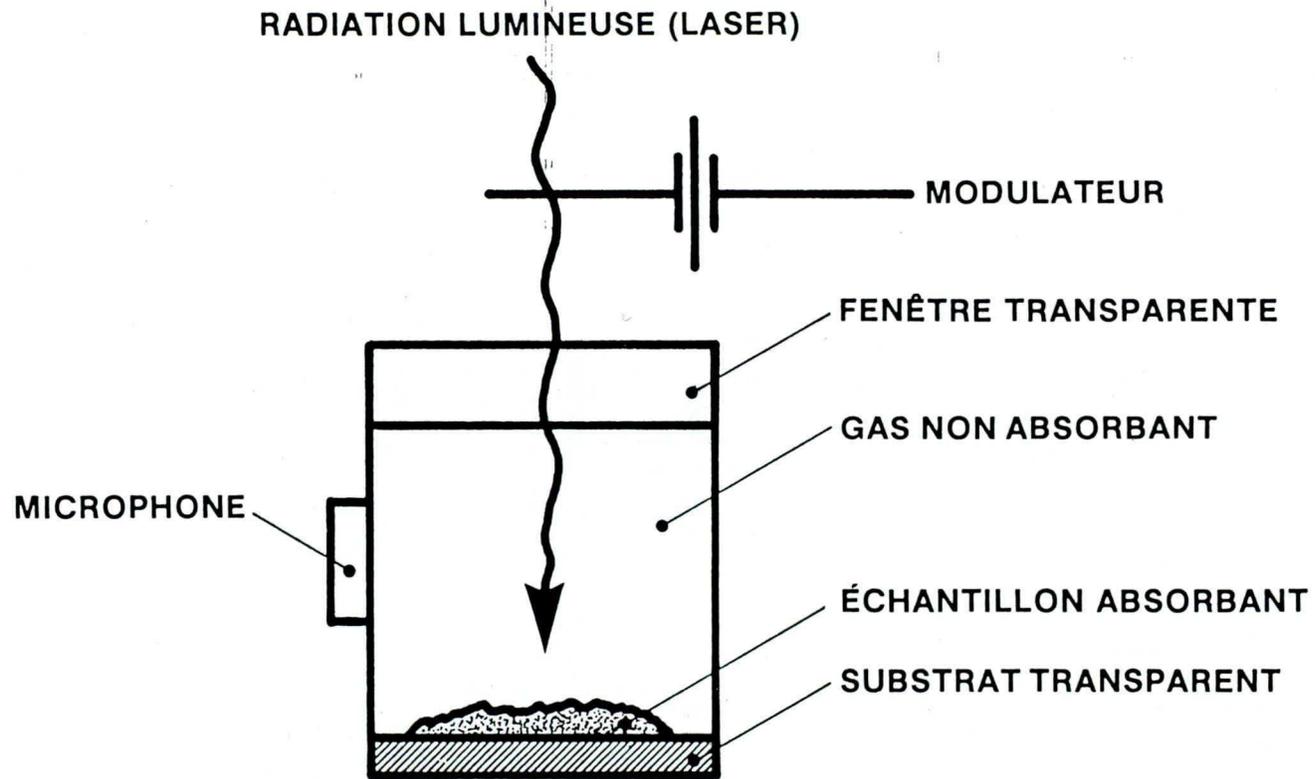


Figure 24: Schéma de principe de la technique photoacoustique.

Etant donné que pour une mesure de limite de détection, il est essentiel de savoir si le signal photoacoustique est effectivement proportionnel à la quantité de fibres déposées sur le filtre, il devient important de connaître qu'elle est la fraction d'énergie absorbée qui est directement mesurée par le microphone. Nous décrirons donc une théorie de l'effet photoacoustique qui tienne compte de l'énergie perdue par diffusion de la chaleur vers le substrat puisque cette énergie ne participe pas au signal photoacoustique. Les problèmes de contact entre l'échantillon et le substrat deviennent alors très importants. Puisque les contacts directs échantillon-substrat sont peu nombreux dans le cas d'une mesure de détection, donc d'une faible quantité, intuitivement, le transfert de chaleur de l'échantillon vers le substrat se fera principalement par les molécules de gaz interstitiel entre l'échantillon et le substrat. Ces molécules accroissent leurs énergies cinétique et interne par collision avec les parois chaudes de l'échantillon et restituent une partie de cette énergie, à nouveau par collision, avec la paroi froide du substrat. Ce transfert dépend donc des conditions de dépôt des fibres sur le filtre qui constitue ici le substrat. Il est donc important de bien comprendre ces processus d'échange de chaleur pour essayer de trouver des conditions expérimentales qui soient indépendantes des conditions de dépôt et de distribution des fibres sur le substrat.

Les bases élémentaires de la théorie de l'effet photoacoustique dans les solides ont été développées par Rosencwaig et Gersho⁽⁷⁷⁾ et approfondies par Mc Donald et Webzel⁽⁷⁸⁾. Nous ajouterons ici le cas d'une discontinuité de température à l'interface solide-substrat pour tenir compte des effets de contact thermique. La figure 25 schématise les deux cas considérés dans la présente étude théorique. Le modèle de la figure 25 décrit une source de chaleur $He^{j\omega t}$ infiniment mince, continue, localisée à $z = 0$ ayant une "résistance thermique" (voir ci-dessous) de contact avec le support. Le passage de la suite discontinue de sources thermiques macroscopiques représentées par les différentes fibres d'amiante déposées en faible quantité sur le support à ce modèle théorique nécessite quelques explications.

La source de chaleur infiniment mince s'explique par le fait que les dimensions (diamètre) des fibres d'amiante sont suffisamment petites pour que l'on puisse affirmer qu'il n'y a pas de chaleur emmagasinée dans l'échantillon entre deux éclairagements successifs de celui-ci. Toute la chaleur emmagasinée durant un éclairage est rayonnée vers le gaz ou le support avant l'éclairage suivant. Le chapitre V de la référence 72 justifie ces affirmations dans le cas des fibres d'amiante. Il est à noter que cette condition est plus restrictive que celle de dire que la particule (fibre) soit thermiquement mince, c'est-à-dire que son diamètre soit plus petit que la longueur de diffusion thermique de la chaleur μ .

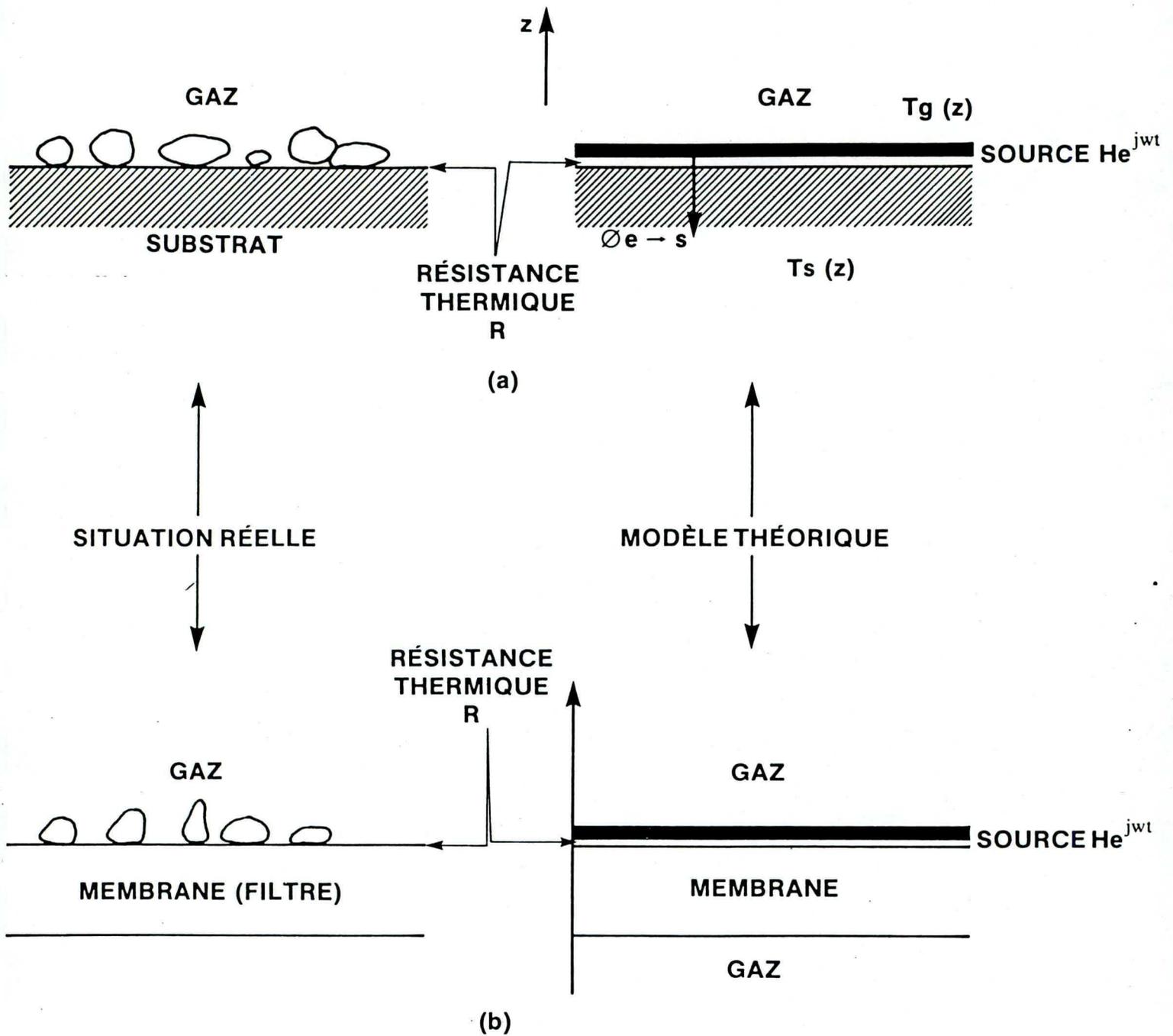


Figure 25: Schéma de principe de calcul du signal photoacoustique.

a) Substrat thermiquement épais.

b) Substrat thermiquement mince.

$$\left[\mu = \left(\frac{2K}{\omega \rho C} \right)^{1/2} \right]$$
 où K est la conductivité thermique du milieu absorbant, ω la pulsation photoacoustique utilisée, ρ la densité massique et C la capacité calorifique des fibres] (72). Cette condition implique donc que chaque fibre d'amiante constitue une source ponctuelle de chaleur. Le modèle de source de chaleur choisi est considéré comme continu (voir figure 25) car l'effet photoacoustique est indépendant de la position de (ou des) source (s) ponctuelle (s) de chaleur en autant que cette (ces) source (s) soit (ent) suffisamment éloignée (s) des parois (au moins d'une longueur de diffusion thermique). Autrement dit l'effet photoacoustique dans les solides intègre la source de chaleur sur toute la zone d'éclairage de l'échantillon et une théorie unidimensionnelle suffit, si les conditions ci-dessus sont remplies et si on attribue une valeur moyenne à la source de chaleur. On peut donc considérer la suite de sources ponctuelles définies précédemment comme une source continue infiniment mince, localisée à $z = 0$.

La notion de "résistance thermique" avec le support provient de l'existence d'un mauvais contact thermique entre l'échantillon (fibres) et le support. Il y a donc une discontinuité de température entre celle de l'échantillon ($T_e(0)$) et celle du support ($T_s(0)$). On définit un paramètre mathématique qui traduit cette discontinuité par la résistance thermique de contact R de telle sorte que le flux de chaleur d'un solide vers l'autre sera écrit:

$$\phi_{e \rightarrow s} = \frac{T_e(0) - T_s(0)}{R} \quad (5-1)$$

On note que dans les conditions expérimentales de la détection (pression atmosphérique, distance fibre-support de quelques dizaines de micromètres) R , la résistance thermique de contact sera très approximativement de l'ordre de δ/K_g où δ est l'espacement moyen entre l'échantillon et son support et K_g est la conductivité thermique du gaz interstitiel entre les deux solides ($R \approx 10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$).

Enfin notons que la source de chaleur $He^{j\omega t}$ est proportionnelle à la quantité de lumière absorbée par l'échantillon et, comme cette chaleur est immédiatement diffusée vers le gaz enrobant l'échantillon, la température du gaz à $z = 0$ (immédiatement en contact avec les fibres), $T_g(0)$, est la même que celle de l'échantillon $T_e(0)$. On peut alors utiliser une théorie simplifiée de l'effet photoacoustique associée avec la théorie de Rosencwaig et Gersho:

Les températures s'écrivent

Dans le gaz (thermiquement épais):

$$T_g = A e^{-\sigma_g z} e^{j\omega t} \quad (5-2)$$

Dans le substrat

$$T_s = (B e^{-\sigma_s z} + C e^{\sigma_s z}) e^{j\omega t} \quad (5-3)$$

avec $\sigma_i = (1 + j)/\mu_i$ où μ_i est la longueur de diffusion thermique dans le milieu i (voir tableau 12 pour les valeurs numériques).

Par convention, pour un système d'écriture plus homogène, on définit les impédances intrinsèques des milieux par

$$R_i = 1/K_i \sigma_i \quad (5-4)$$

où K_i est la conductivité thermique du milieu i . (voir tableau 12)

Les lois de conservation de l'énergie, dans ce modèle simplifié, s'écrivent

Pour la source de chaleur à $z = 0$:

$$H = -K_g \left(\frac{\delta T_g}{\delta z} \right)_{z=0} + \phi_{e \rightarrow s}$$

La conservation du flux à $z = 0$:

(5-5)

$$\phi_{e \rightarrow s} = K_s \left(\frac{\delta T_s}{\delta z} \right)_{z=0}$$

Ce qui s'écrit, compte tenu des relations (5-1) à (5-4):

$$H = \frac{A}{R_g} + \frac{A - (B + C)}{R} \quad (5-6)$$

$$\text{et} \quad - \frac{A - (B + C)}{R} = \frac{1}{R_s} (B - C) \quad (5-7)$$

TABLEAU 12

Constantes thermiques des différents éléments

	ρ_i	C_i	K_i	$\mu_i \times \sqrt{f}$	$R_i \times \sqrt{f}/1-j$
	Kg/m ³	J/kg K	W/m K	μm	m ² K/W
Air	1,2	$1,0 \times 10^3$	$2,59 \times 10^{-2}$	2616	$5,05 \times 10^{-2}$
Helium	0,18	$5,22 \times 10^3$	0,1438	6970	$2,43 \times 10^{-2}$
Xenon	5,5	$0,16 \times 10^3$	$0,506 \times 10^{-2}$	1355	0,134
Silice fondue	$2,2 \times 10^3$	920	1,18	430	$1,83 \times 10^{-4}$
Polycarbonate (filtre nuclé- pore)	10^3	$1,17 \times 10^3$	0,196	231	$5,9 \times 10^{-4}$
Amiante	$2,4 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$8,4 \times 10^{-2}$	101	

avec

 ρ_i = densité C_i = chaleur spécifique K_i = conductivité thermique μ_i = longueur de diffusion thermique = $\sqrt{\frac{K_i}{\pi \rho_i C_i}} \times \frac{1}{\sqrt{f}}$ R_i = impédance thermique intrinsèque = $\frac{1}{K_i \sigma_i} = \frac{\mu_i}{K_i (1+j)}$

* Dans le cas d'un substrat thermiquement épais $B = 0$ et les équations précédentes se réduisent à:

$$H = \frac{A}{R_g} + \frac{A - C}{R} \quad (5-8)$$

$$\frac{A - C}{R} = \frac{C}{R_s}, \quad (5-9)$$

Puisque $R_g \gg R$ et R_s , l'expression (5-8) montre que la plus grande partie de la chaleur est diffusée vers le substrat. La résolution des équations (5-8) et (5-9) donne

$$C = HR_s \quad (5-10)$$

$$A = H(R + R_s)$$

La théorie de Rosencwaig et Gersho⁽⁷⁷⁾ donne la variation de pression:

$$dP \approx \frac{\gamma P_o}{T_o V} \frac{S}{\sigma_g} A \quad (5-11)$$

Soit avec (5-10)

$$dP \approx \frac{\gamma P_o}{T_o V} \frac{W_a (R + R_s)}{\sigma_g} \quad (5-12)$$

avec P_0 , T_0 les pression et température ambiantes; γ le rapport des chaleurs spécifiques du gaz; S la section du faisceau lumineux et W_a la puissance lumineuse totale absorbée ($W_a = HS$).

On constate avec l'équation (5-12) que le signal photoacoustique dépend de la résistance thermique de contact (puisque R et R_g sont du même ordre de grandeur). Ainsi dans le cas d'un substrat thermiquement épais le signal photoacoustique dépend des conditions de dépôt et de répartitions des fibres sur le substrat.

*Dans le cas d'un substrat thermiquement mince (ce qui est le cas du filtre Nucléopore comme l'indique le tableau 12) schématisé sur la figure 25b, les températures s'écrivent:

$$z > 0 \quad T_g = A e^{-\sigma_g z} e^{j\omega t} \quad (5-13)$$

$$0 < z < -\ell \quad T_s = (B e^{-\sigma_g z} + C e^{\sigma_s z}) e^{j\omega t} \quad (5-14)$$

$$z < -\ell \quad T_g = D e^{-\sigma_g z} e^{j\omega t} \quad (5-15)$$

La conservation de la chaleur à l'interface $z = 0$ s'écrit selon les relations (5-6) et (5-7) précédentes, tandis qu'à $z = -\ell$ elles s'écrivent:

$$B e^{\sigma_s \ell} + C e^{-\sigma_s \ell} = D e^{-\sigma_g \ell} \quad (5-16)$$

$$\frac{B}{R_s} e^{\sigma_s \ell} - \frac{C}{R_s} e^{-\sigma_s \ell} = -\frac{D}{R_g} e^{-\sigma_g \ell} \quad (5-17)$$

La résolution des équations (5-6), (5-7), (5-16) et (5-17) permet d'obtenir les différents coefficients A, B, C et D. Le signal photoacoustique est dû à la contribution des deux pistons dans le gaz:

$$\delta P \approx \frac{\gamma P_o}{T_o V} \frac{S}{\sigma_g} (A + D e^{-\sigma_g \ell}) \quad (5-18)$$

qui s'écrit:

$$\delta P = \frac{\gamma P_o}{T_o V} \frac{W_a}{\sigma_g} R_s \frac{\text{Num} + 2}{\text{Denom.}} \quad (5-19)$$

avec

$$\text{Num} = (1+g)(1+a_s) e^{\sigma_s \ell} + (1-g)(1-a_s) e^{-\sigma_s \ell}$$

$$\text{Denom} = (1+g)(1+a_g + g) e^{\sigma_s \ell} - (1-g)(1+a_g - g) e^{-\sigma_s \ell}$$

$$g = \frac{R_s}{R_g} ; a_g = \frac{R}{R_g} \quad \text{et} \quad a_s = \frac{R}{R_s}$$

Un programme de calcul a été écrit pour analyser les variations de la phase du signal photoacoustique par rapport à la phase de la radiation lumineuse incidente, en fonction de la fréquence de

modulation de cette dernière, la phase étant plus sensible que l'amplitude à des variations d'un nombre complexe.

La figure 26 représente ces variations pour différentes valeurs de R, pour des filtres Nucléopore de 5 et 10 μm d'épaisseur placés dans l'air. On constate que pour des fréquences inférieures à 100 Hz les variations de phase du signal photoacoustique sont indépendantes de R, le filtre et les particules étant alors à la même température.

En supposant $\exp(\pm \sigma_s \ell) \approx 1 \pm \sigma_s \ell$ pour des fréquences inférieures à 100 Hz mais suffisamment grandes pour que $g \ll a_s$ et $g \ll \sigma_s \ell$, nous pouvons écrire:

$$dP \approx \frac{\gamma P_0}{T_0 V} \frac{W_a}{\sigma_g} \frac{2 + j R \rho_s C_s \ell \omega}{j \rho_s C_s \ell \omega} \quad (5-20)$$

Deux remarques importantes découlent de l'expression (5-20):

- le numérateur de la partie droite de (5-20) peut s'écrire

$$2 + j R \rho_s C_s \ell \omega = 2 \left(1 + j \frac{R K_s}{\mu_s} \frac{\ell}{\mu_s} \right)$$

et l'on voit que l'effet du contact thermique est d'autant plus faible que l'épaisseur du substrat est faible et l'utilisation d'une membrane telle que celle du filtre Nucléopore est donc un avantage dans la détection des fibres d'amiante.

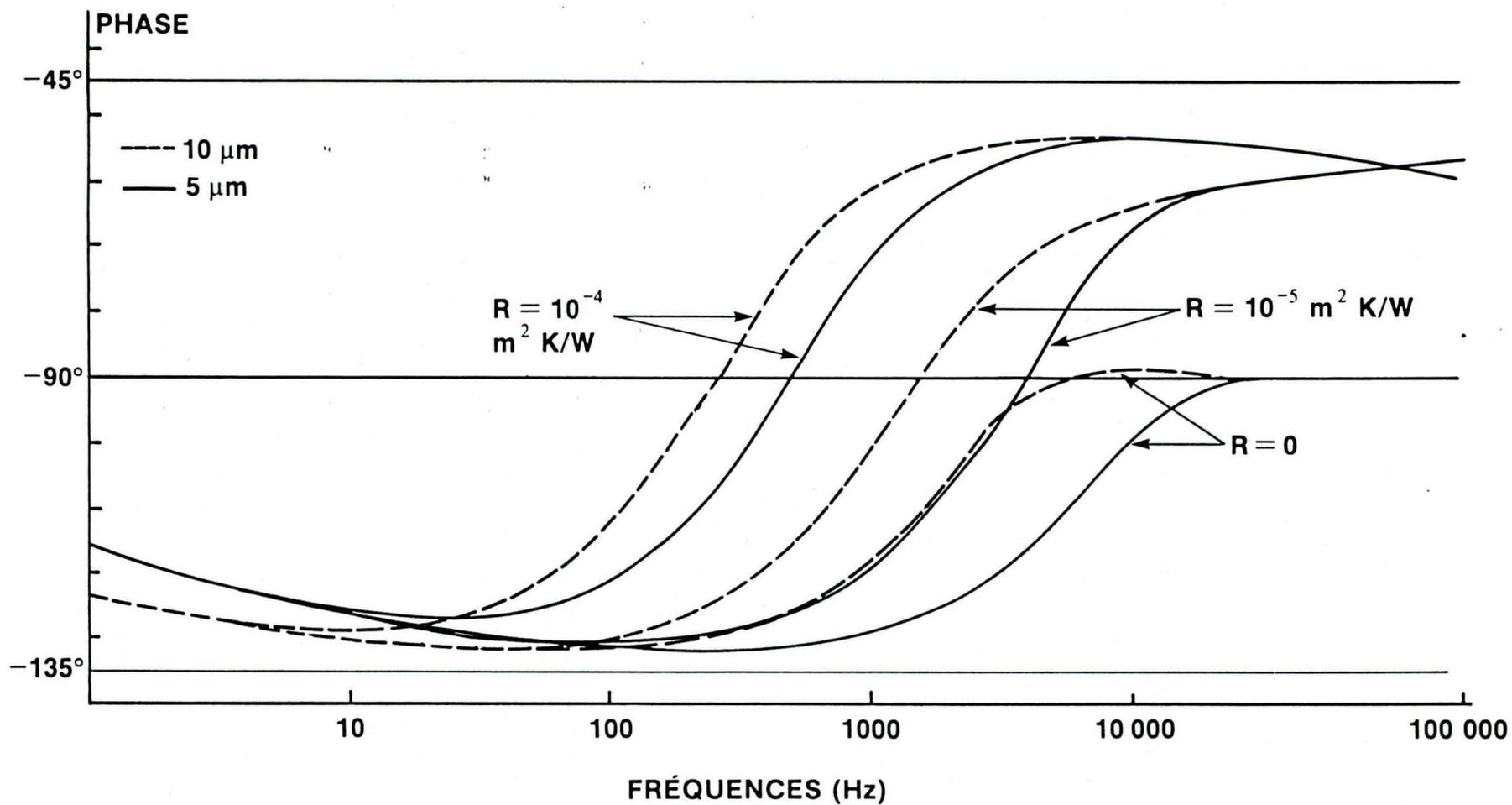


Figure 26: Variations de la phase du signal photoacoustique pour différentes valeurs de la résistance thermique de courant. Traits pleins: filtre nuclépore 5 μm, traits pointillés: filtre nuclépore 10 μm.

- Puisque l'effet de la résistance de contact peut être négligé dans le cas de notre expérience (fréquences de 20 et 50 Hz, filtres Nucléopore, faible quantité de fibres) l'expression (5.20) se réduit à:

$$dP \approx \frac{P_o}{T_o V} \frac{W_a}{\sigma_g} \frac{2}{j \rho_s C_s \ell \omega} \quad (5-21)$$

qui donne pour l'amplitude (valeur r.m.s.) du signal photoacoustique

$$\frac{\delta P}{P_o}^{r.m.s.} \approx \frac{\gamma}{T_o V} \frac{\mu g}{\sqrt{2} \pi \rho_s C_s \ell} \frac{1}{f} W_a^{r.m.s.} \quad (5-22)$$

où f est la fréquence de modulation et $W_a^{r.m.s.}$ la valeur r.m.s. de la puissance incidente absorbée.

Le signal photoacoustique est maintenant indépendant du contact entre l'échantillon et le substrat. On peut donc dire qu'il est directement proportionnel à la chaleur générée dans les fibres d'amiante et donc à leur quantité. On vient donc de démontrer que la technique photoacoustique est théoriquement acceptable pour détecter de très faibles quantités d'amiante. Avant de présenter le montage expérimental et les résultats, nous devons faire quelques considérations théoriques sur la méthode d'alignement des fibres d'amiante nécessaire à la sélectivité de la détection.

5-1-2 Aspects théoriques de l'alignement des fibres d'amiante.

Pour orienter une particule il est nécessaire de lui appliquer en couple de forces. Il y a trois façons bien connues de créer ce couple: une onde acoustique (ou ultrasonique), un champ électrique et un champ magnétique. Nous ne considérons dans cette étude que les deux derniers cas qui s'appliquent bien aux fibres d'amiante et qui ont déjà été expérimentés^(70,79).

Le champ électrique ou magnétique appliqué induit un dipôle dans la particule et pour observer un alignement quelconque, l'énergie d'interaction entre le champ extérieur et le dipôle doit être supérieure à l'énergie du mouvement Brownien kT . Notons que l'énergie d'interaction E_{int} est proportionnelle au volume de la particule car elle est due au dipôle induit et proportionnelle à $\cos^2\theta$ où θ est l'angle entre le champ appliqué et l'axe de la particule. Selon Fuchs⁽⁸⁰⁾, la probabilité d'une orientation dans un angle $d\theta$ autour de θ est, pour des particules à symétrie axiale, proportionnelle à:

$$\begin{aligned}
 P &\propto e^{-E_{int}/kT} \sin\theta \, d\theta \\
 &= C e^{\lambda^2 \cos^2\theta} \sin\theta \, d\theta
 \end{aligned}
 \tag{5-23}$$

où C et λ sont des constantes indépendantes de θ .

La valeur moyenne de $\cos \theta$ est donnée par:

$$\cos \theta = \frac{e^{\lambda^2} - 1}{2\lambda \int_0^{\lambda} e^{x^2} dx} \quad (5-24)$$

qui a été tabulée par Fuchs :

λ^2	0,01	0,1	1	2	4	6	9	16
$\cos \theta$	0,5	0,508	0,587	0,676	0,817	0,864	0,946	0,993

On voit donc que pour avoir une orientation suffisamment marquée il faut que λ^2 soit de l'ordre de 10 ou plus. Ces conclusions ne sont valables que si les perturbations sont dues uniquement à des effets thermiques. Toute autre perturbation (hydrodynamique par exemple) modifierait ces résultats. Nous allons appliquer maintenant ces calculs aux fibres d'amiante chrysotile et serpentines en général.

*L'alignement par un champ électrique d'une ellipsoïde de révolution suffisamment petite (qui se comporte alors comme un conducteur à basse fréquence) a été étudiée par Fuchs (80).

La valeur du paramètre λ est donnée par:

$$\lambda^2 = \frac{\epsilon_0 E_0^2 v}{2kT} \left(\frac{1}{\chi_1} - \frac{1}{\chi_2} \right) \quad (5-25)$$

où ϵ_0 est la permittivité dans le vide; E_0 le champ électrique; v le volume de la particule de diamètre d et de longueur L ; χ_1 et χ_2 sont des facteurs de forme tenant compte des dimensions relatives de l'ellipsoïde de révolution (oblongue ou aplatie).

Pour des particules oblongues suffisamment longues $L > d$ $\chi_1 \approx \frac{\ln(2L/d) - 1}{(L/d)^2}$ et $\chi_2 \approx 1/2$ et donc $1/\chi_1 \gg 1/\chi_2$, la relation (5-25) devient

$$\lambda^2 = \frac{\epsilon_0 \pi E_0^2}{8kT} L^3 \frac{1}{\ln(2L/d) - 1} \quad (5-26)$$

Cette expression montre que l'orientation des particules est proportionnelle au carré du champ électrique appliqué et au cube de la longueur de la particule. La particule s'alignera avec son axe parallèle au champ électrique.

On montre aussi que pour des particules isométriques ($d \approx L$) $\chi_1 \approx \chi_2$ et donc que la probabilité d'alignement sera plus faible que pour les particules oblongues. Ainsi les chryso-tiles auront tendances à s'aligner sous l'action d'un champ électrique tandis que les autres serpentines non fibreuses ne le seront pas. L'alignement par champ électrique est donc sélectif.

La relation (5-26) appliquée pour un champ de 10 kV/cm pour des fibres telles que $d = 0,1 \mu\text{m}$ et $L = 1 \mu\text{m}$, à la température ambiante donne $\lambda^2 \approx 420$. En pratique la limite sera la limite d'arcage du champ électrique dans le milieu où sont alignées les fibres.

*L'alignement par un champ magnétique est identique à celui par un champ électrique. L'énergie d'interaction est:

$$E_{\text{int}} = \frac{-v \mu_0 H_0^2}{2} \left(\frac{\chi \cos^2}{1 + \chi \chi_1} + \frac{\chi \sin^2}{1 + \chi \chi_2} \right) \quad (5-27)$$

où χ est la susceptibilité magnétique (magnétisation $M = \chi H$); μ_0 la perméabilité du vide; $H_0 = B_0/\mu_0$ où B_0 est l'induction magnétique appliquée. Si la susceptibilité magnétique n'est pas isotrope (ce qui est le cas de la plupart des minéraux) (5-27) doit être écrite sous la forme:

$$E_{\text{int}} = \frac{-v \mu_0 H_0^2}{2} \left(\frac{\chi_{\parallel} \cos^2 \theta}{1 + \chi_{\parallel} \chi_1} + \frac{\chi_{\perp} \sin^2 \theta}{1 + \chi_{\perp} \chi_2} \right) \quad (5-28)$$

où χ_{\parallel} et χ_{\perp} sont respectivement les susceptibilités magnétiques selon l'axe de révolution et perpendiculairement à l'axe de révolution. Si ces susceptibilités sont faibles ($\chi_{\parallel}, \chi_{\perp} \ll 1$), ce

qui est le cas généralement dans les serpentines, on peut déduire de (5-28):

$$\lambda^2 \approx \frac{v B_o^2}{2\mu_o kT} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \quad (5-29)$$

On constate que l'orientation ne dépend plus de la forme de la particule mais simplement de la direction où sa magnétisation est la plus forte. En ce qui concerne plus spécialement la chrysotile et les serpentines il y a très peu de travaux qui ont été fait sur leurs propriétés magnétiques dues principalement aux ions de fer contenus dans le ciment ou substitués à certains ions. Des renseignements que l'on possède⁽⁸¹⁾ on conclue que serpentines et chrysotile s'aligneront tous parrallèlement au champ mangétique appliqué avec toutefois du fait de la nature fibreuse de la chrysotile, une anisotropie des susceptibilités plus grande que pour les autres serpentines. La valeur de λ obtenue est cependant plus faible ($\lambda^2 \approx 90$).

En conclusion l'effet d'un champ magnétique sur l'orientation des serpentines dépend plus de la structure cristallographique que de la structure morphologique et est donc moins approprié que l'alignement par un champ électrique plus sélectif qui alignera les chrysotiles sans aligner les autres serpentines.

5-2 Résultats expérimentaux

5-2-1 Description du montage expérimental.

Le montage expérimental est principalement constitué de la source laser chimique HF précédemment décrite et d'une cellule photoacoustique. Entre les deux le système optique couple le faisceau lumineux à la cellule. La figure 27 schématise le montage.

Le détecteur pyroélectrique sert à normaliser le signal photoacoustique pour une intensité constante du rayonnement lumineux. Par division analogique, on l'affranchit ainsi des fluctuations d'intensité du laser chimique HF. La première lentille au CaF_2 ($f = 50$ cm) focalise le faisceau lumineux sur le cristal électrooptique.

Le cristal électrooptique (CdTe 4 x 4 x 25 mm) sert à modifier l'état de polarisation de la lumière et permet ainsi de moduler en intensité le faisceau incident où à mesurer le dichroïsme de la chrysotile (voir Annexe D pour les principes du fonctionnement). Le polariseur à grille (substrat en CaF_2 , 88% de transmission) sert à moduler l'intensité du faisceau incident à l'aide du cristal CdTe . La lentille en CaF_2 ($f = 10$ cm) adapte le faisceau lumineux aux dimensions de la cellule photoacoustique. La

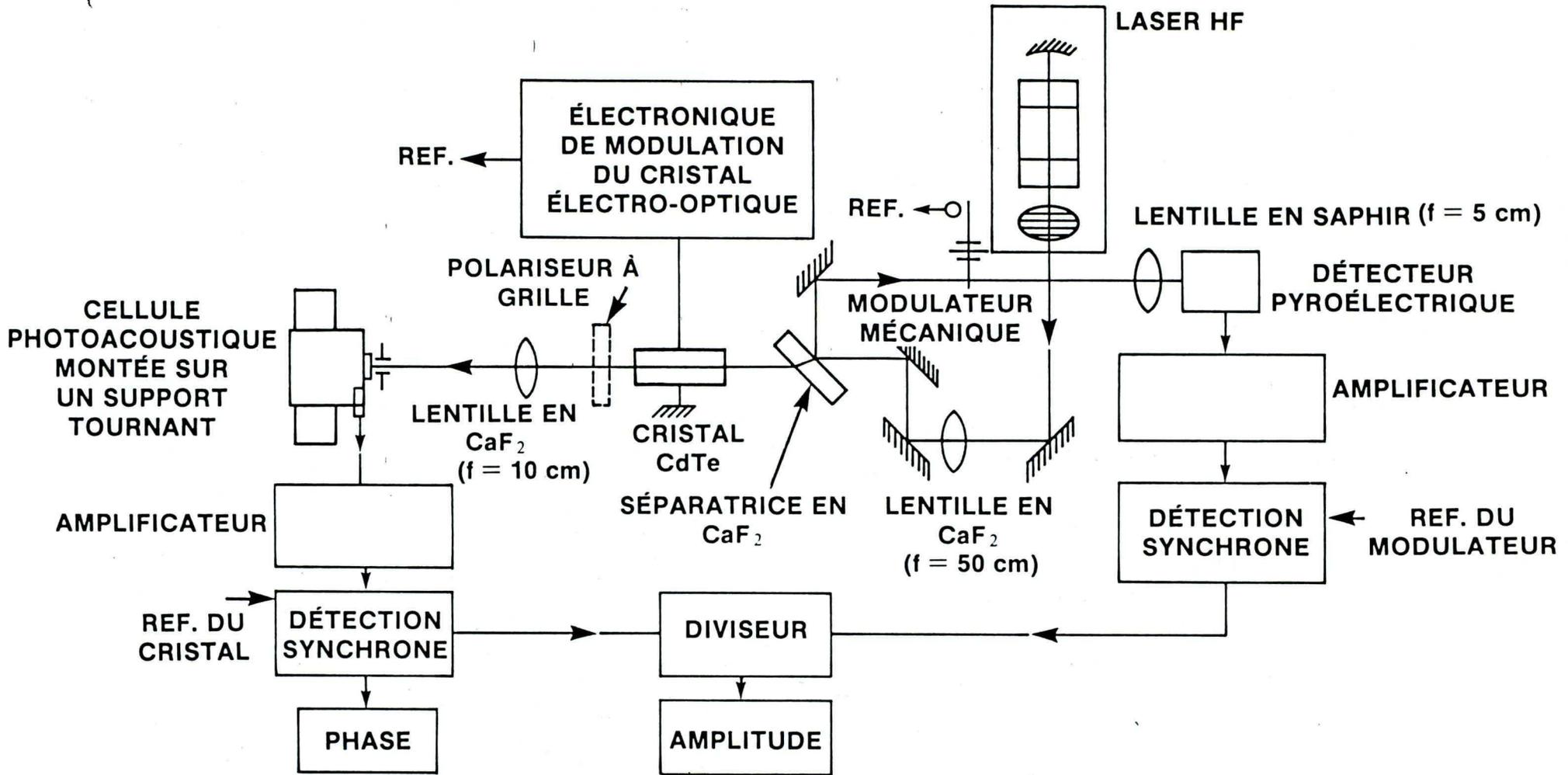


Figure 27: Schéma du montage expérimental.

cellule photoacoustique est montée sur un support tournant afin d'orienter la position du filtre Nucléopore qui est lui-même légèrement absorbant (1% pour un filtre de 5 μm d'épaisseur), autour de 2,7 μm (voir figure 28). De plus cette absorption est aussi anisotrope (13% maximum). L'annexe D montre que ce dichroïsme peut être supprimé en orientant convenablement le filtre Nucléopore par rapport à la polarisation du rayon lumineux d'où l'utilisation du support tournant.

La détection synchrone utilisée (Brookdeal ~~Orteloc~~ SC 9505) permet d'obtenir simultanément la phase et l'amplitude (normalisée par le pyroélectrique) du signal photoacoustique.

La cellule photoacoustique est représentée sur la figure 29. Le microphone est un microphone à électret mignaturisé, équipé d'un préamplificateur FET. L'échantillon est monté sur un porte-échantillon lui-même solidaire d'un piston qui peut se déplacer dans l'axe de la cellule. Ce déplacement permet d'évacuer le gaz du spectrophone et de le remplacer par un autre gaz quelconque (air, helium, xenon). Le filtre est coïncé par le porte-échantillon et la partie supérieure de la cellule. La coupure du filtre est faite après avoir identifié son orientation correspondante à un dichroïsme minimum. Les fibres seront alignées perpendiculairement à cette coupure donnant ainsi un dichroïsme maximum des fibres sur un filtre rendu isotrope. Le filtre est situé à environ 1 mm des

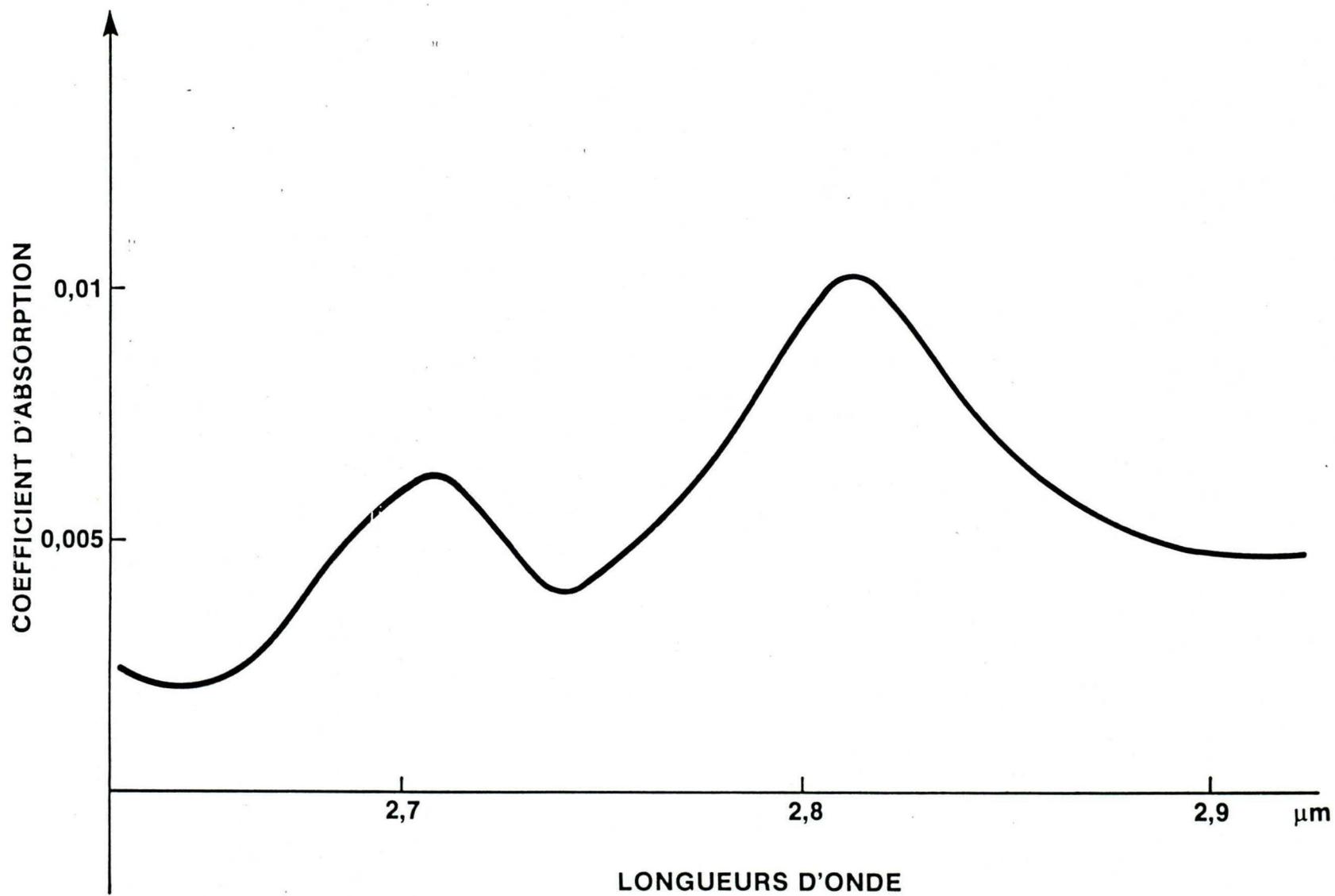


Figure 28: Spectre d'absorption d'un filtre nuclépore 5 μm d'épaisseur enregistré par un spectromètre photoacoustique (résolution 0,035 μm)

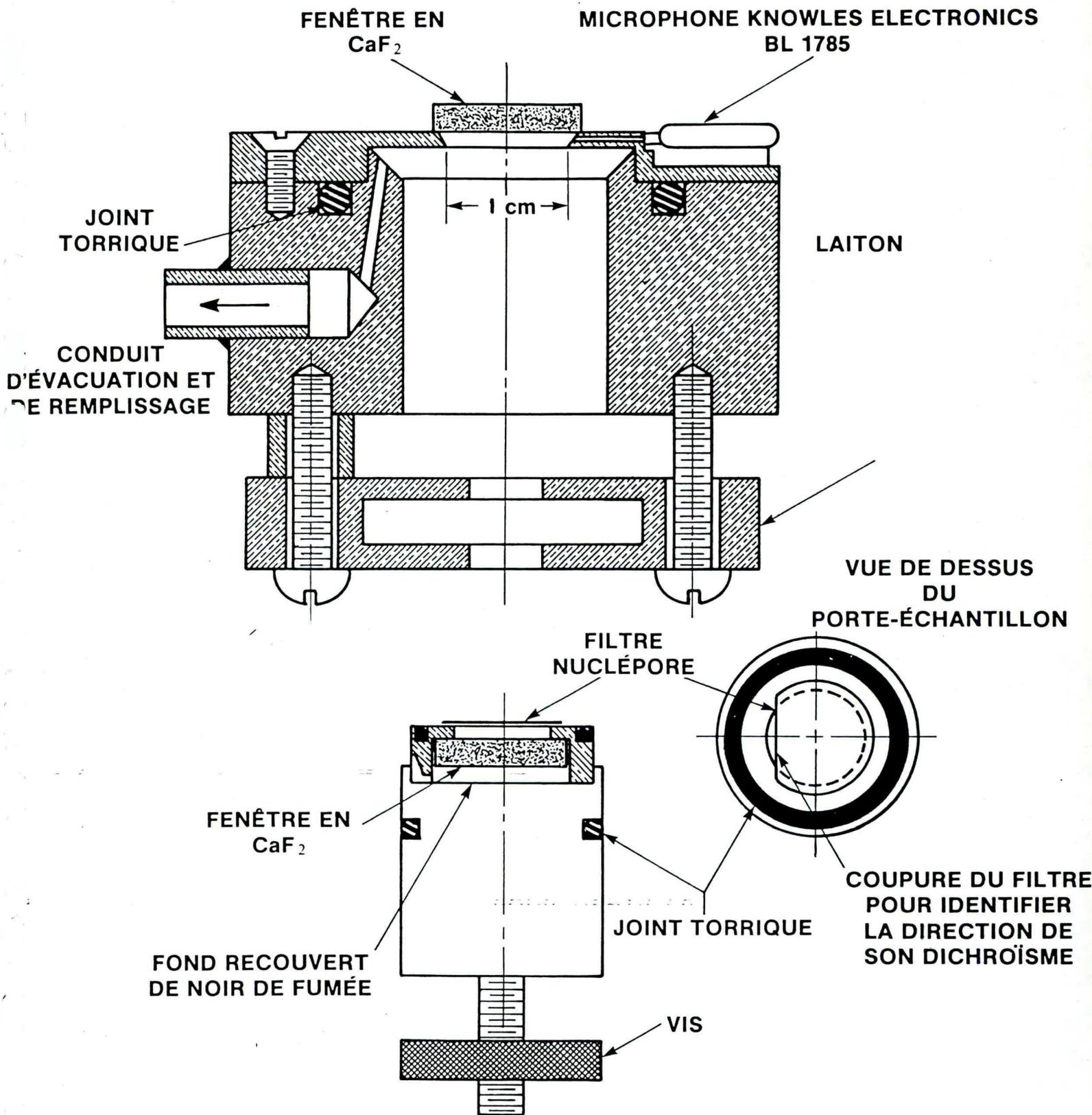


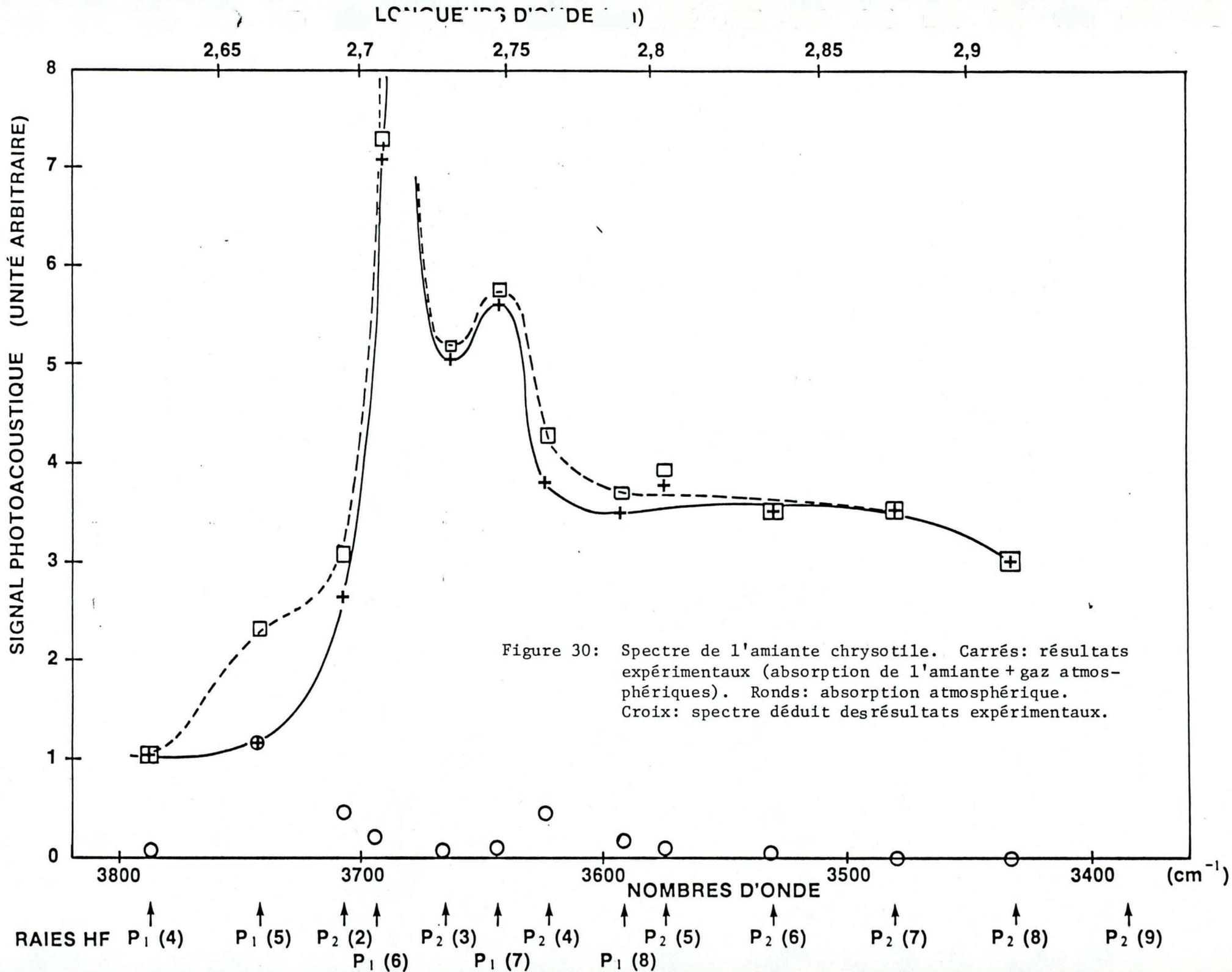
Figure 29: Schéma de la cellule photoacoustique (échelle $\approx 1/2$)

deux fenêtres en CaF_2 . Du noir de fumée a été déposé au fond du porte-échantillon pour absorber le faisceau transmis afin qu'il n'y ait pas de réflexions parasites.

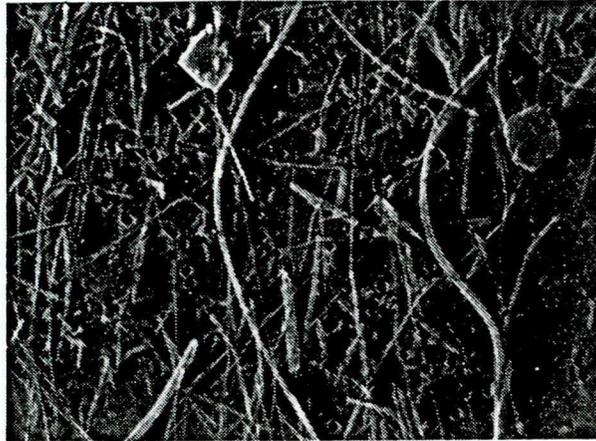
5-2-2 Méthode de mesure.

La procédure de mesure est décrite dans ce paragraphe avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus.

- Le spectre photoacoustique d'absorption de la chrysotile en fonction des longueurs d'onde du laser HF a été préalablement obtenu. La figure 30 représente ce spectre d'absorption obtenu dans une cellule photoacoustique conventionnelle avec l'absorption des longueurs d'onde du laser HF par la vapeur d'eau et le gaz CO_2 atmosphériques. On remarque que d'une part les intensités relatives des composantes du doublet ne peuvent pas être évaluées dû à la suite discrète des longueurs d'onde du laser et que, d'autre part, c'est la raie $P_1(6)$ qui est la plus proche du maximum d'absorption des hydroxyles. Pour les grandes longueurs d'onde, la bande d'absorption correspond à l'absorption par l'eau adsorbée sur les fibres de chrysotiles. La raie $P_1(5)$ du laser est fortement absorbée par la vapeur d'eau atmosphérique comme prévu précédemment (chapitre 4). Le signal photoacoustique observé sur $P_2(4)$ est dû en partie à l'absorption de cette raie par le gaz CO_2 atmosphérique.

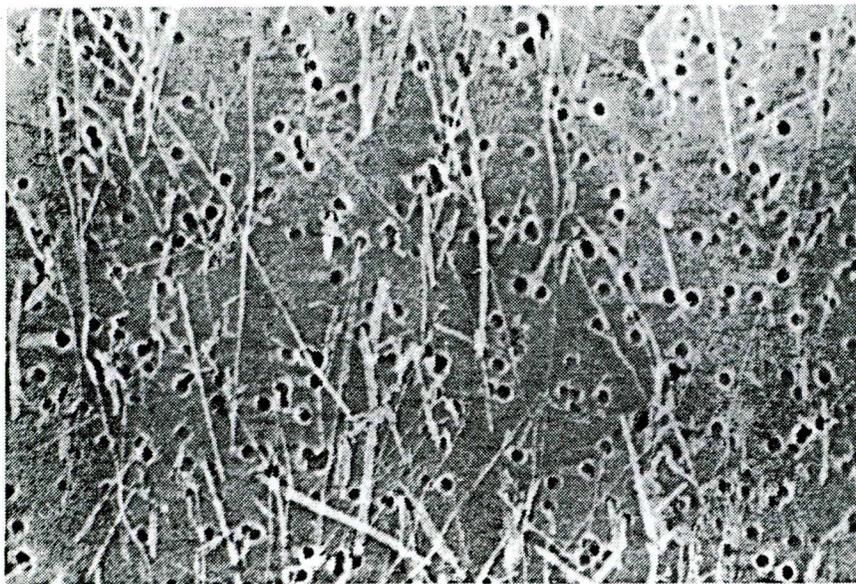


- Détermination du dichroïsme d'un filtre Nucléopore 5 μm avec la raie $P_2(6)$ du laser HF.
- Le filtre est orienté de telle sorte qu'après la filtration et l'alignement des fibres par le champ magnétique (voir ci-dessous), lors de l'analyse ultérieure de l'ensemble fibre-filtre, son dichroïsme soit minimum.
- Le filtre est chargé de fibres d'amiante chrysotile alignées par un champ magnétique (20 kGauss). En effet l'alignement par un champ électrique théoriquement plus sélectif que l'alignement par un champ magnétique s'est avéré expérimentalement un échec pour les raisons suivantes: le liquide dans lequel les fibres sont défibrilisées est une huile pour permettre l'application d'un champ électrique élevée. Les fibres sont alors mal défibrilisées formant des paquets difficilement alignables. De plus les fibres de chrysotile ne sont pas généralement droites et se présentent souvent sous des formes très tordues, déformées; l'alignement n'est donc pas très bon. Les perturbations hydrodynamiques sont importantes à cause des formes complexes de la fibre chrysotile. L'alignement avec le champ magnétique après défibrilisation dans le méthanol est relativement bon. Les figures 31 et 32 sont des exemples des résultats obtenus. L'interférence par les autres serpentines sera analysée ultérieurement.



10 μm

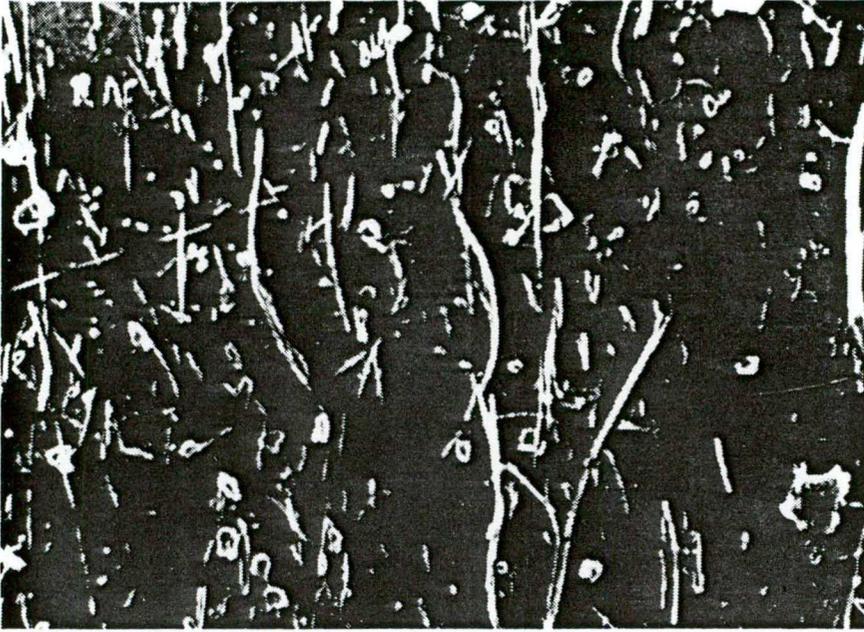
(a)



5 μm

(b)

Figure 31: Photographie d'échantillons de chrysotiles alignées par un champ magnétique de 20 k.gauss. Grossissement a) 2000 b) 4500. Concentration de 36 ng/mm^2 . Filtre nucléopore 5 μm à trou de 0,4 μm .



(a)



(b)

Figure 32: Photographie de l'échantillon n^o76. Concentration 70 ng/mm²: a) Grossissement 2500 b) Grossissement 7500.

- Une partie du filtre est découpée pour être montée dans le porte-échantillon de la cellule photoacoustique.
- La cellule photoacoustique est vidée puis remplie d'hélium à la pression de 500 torr.
- Le signal photoacoustique est enregistré avec la raie $P_1(6)$ du laser avec et sans le polariseur.

Avec le polariseur le signal photoacoustique est proportionnel à l'absorption totale (filtre et chrysotile). Sans le polariseur, la modulation du signal lumineux est uniquement due au dichroïsme de la chrysotile. La modulation du champ appliqué au cristal électro-optique est de 20 ou 50 Hz.

5-2-3 Résultats expérimentaux

La figure 33 donne le spectre d'absorption d'un filtre Nucléopore $5 \mu\text{m}$ sur lequel a été déposée une concentration de 70 ng/mm^2 de fibres chrysotile alignées par un champ magnétique de 20 kgauss. La figure 32 est une photographie de l'échantillon. L'anisotropie d'absorption est très visible autour de la raie $P_1(6)$ du laser (3700 cm^{-1}). Comme prévu, l'absorption est beau-

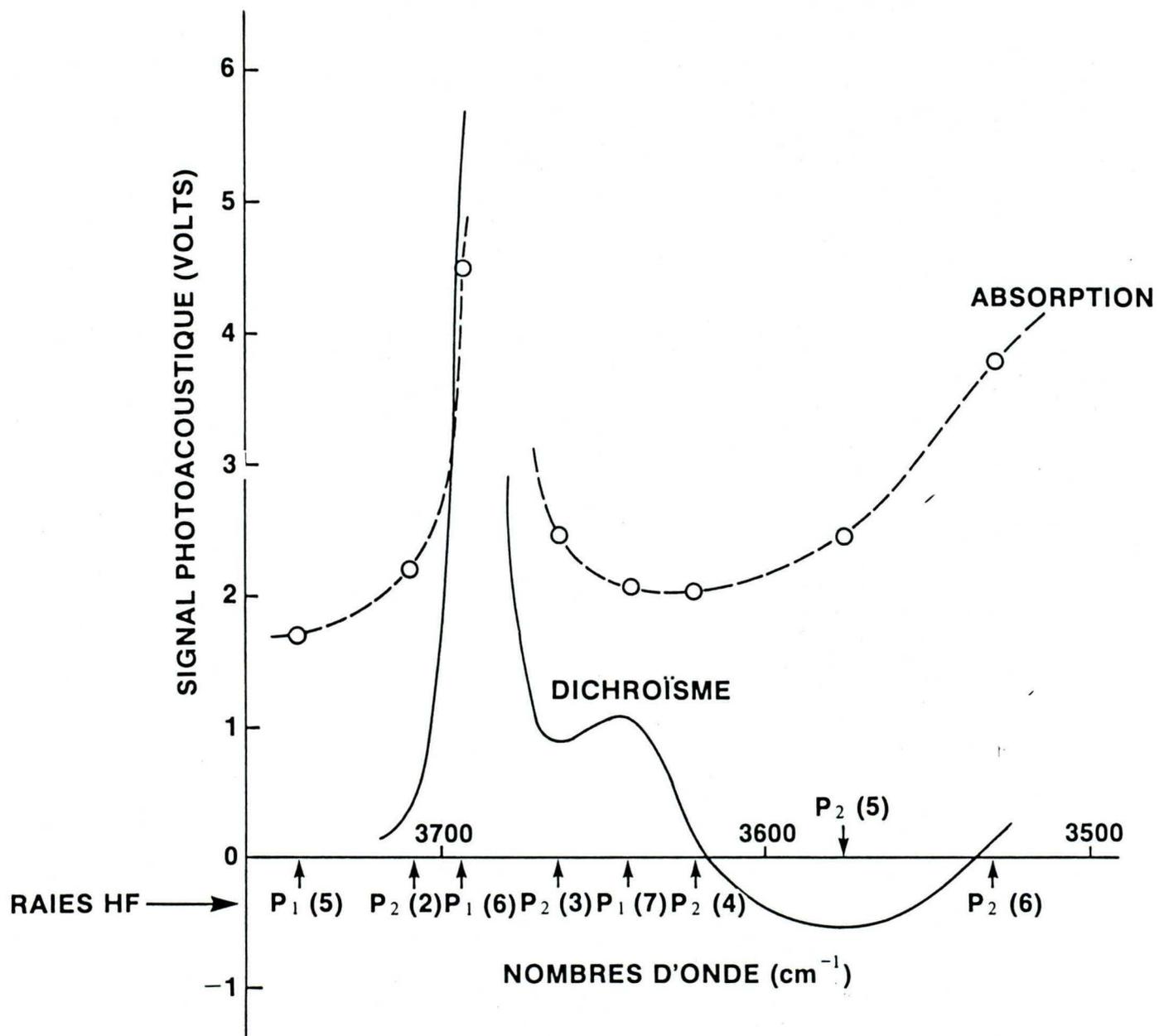


Figure 32: Spectre d'absorption de l'échantillon n°76

Air sec 500 torr, fréquence 50 Hz, concentration 70 ng/mm².

coup plus forte dans la direction perpendiculaire aux fibres de la chrysotile (direction verticale) que dans celle parallèle aux fibres. On observe que la composante la plus faible du doublet a un dichroïsme trois fois plus faible que la composante la plus forte comme la structure cristallographique le laissait prévoir. Enfin la faible anisotropie négative observée autour de $P_2(5)$ peut s'expliquer par un dichroïsme résiduel, imparfaitement annulé, du filtre Nucléopore. Il est toutefois beaucoup plus faible que le dichroïsme des fibres chrysotiles à 3700 cm^{-1} . En conclusion, le dichroïsme augmente très sensiblement la sensibilité de la détection des fibres chrysotiles par rapport à une simple mesure de l'absorption infra-rouge.

La limite de sensibilité de la méthode peut être déterminée à partir des mesures que nous avons faites sur différents filtres Nucléopores plus ou moins chargés en fibres chrysotile. La raie $P_1(6)$ du laser HF et deux fréquences de modulation du signal lumineux sont utilisées. La figure 34 représente les résultats obtenus pour une fréquence de 50 Hz. Les anomalies observées avec certains échantillons (77, 79, 80) proviennent du fait que la concentration nominale utilisée n'est pas une indication exacte de la masse de chrysotile présente sur le filtre comme l'a montré une analyse de ces échantillons avec un microscope électronique à balayage. La variation linéaire du dichroïsme en fonction de la masse de chrysotile est en fait très bonne. Avec la réponse du

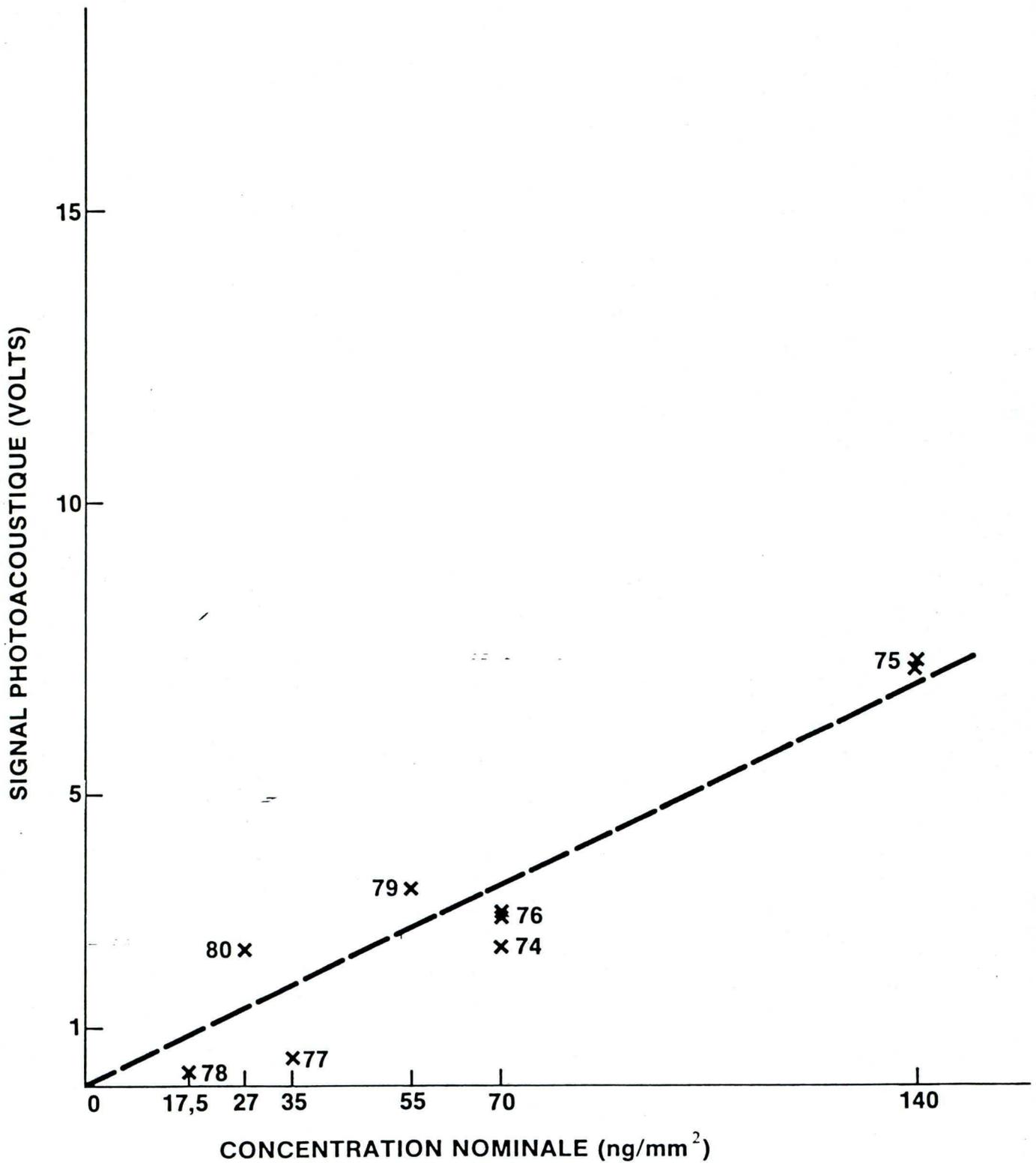


Figure 34: Dichroïsme de la chrysotile en fonction de la concentration nominale des fibres pour la raie $P_1(6)$ du laser HF. Fréquence 30 Hz, Helium (500 torr).

microphone utilisé (316 V/atm), la valeur théorique du signal photoacoustique obtenue avec le coefficient d'absorption du chrysotile calculé⁽⁷¹⁾, et un rapport signal/bruit suffisamment bon (quelques dizaines) on obtient une limite possible de détection de 1 ng/mm^2 avec une puissance laser de 5 mW et une fréquence de modulation de 50 Hz. Le rapport signal/bruit mesuré avec l'échantillon le moins chargé ($17,5 \text{ ng/mm}^2$ qui correspondent en fait à une concentration réelle trois ou quatre fois moindre) corrobore cet estimé.

5-2-4 Interférences avec les autres serpentines.

Une préparation avec des serpentines autres que la chrysotile (lizardite ou antigorite) a été étudiée de la même façon que précédemment. L'absorption et le dichroïsme d'une telle préparation sont donnés sur la figure 35. Le dichroïsme de la bande OH est nettement inférieur à celui des OH des chrysotiles. L'interférence des serpentines est évaluée à une contribution de 8% sur le dichroïsme des chrysotiles avec la raie $P_1(6)$ du laser HF. Cette interférence peut être éliminée avec un alignement par un champ électrique des fibres de chrysotile qui devait être possible avec des conditions expérimentales plus appropriées que celles utilisées dans la présente étude.

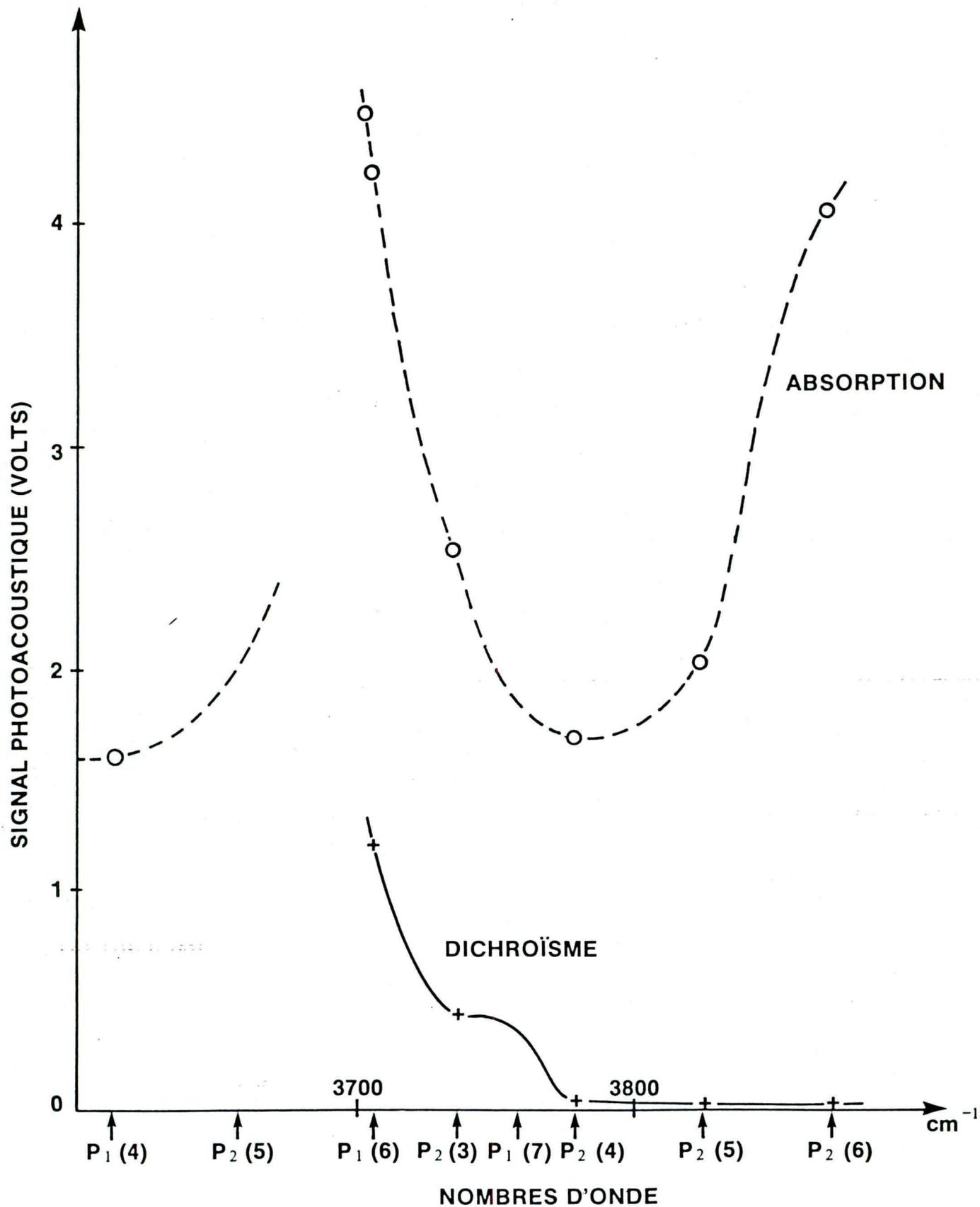


Figure 35: Spectre d'absorption et de dichroïsme de la serpentine
 Helium 500 torr, fréquence 50 Hz, concentration nominale 165 ng/mm^2 .

5-3 Conclusions.

L'application du laser chimique HF à la détection des fibres d'amiante chrysotile déposées sur des filtres Nucléopore s'est montrée très efficace puisque la limite de détection obtenue (1 ng/mm^2) correspond approximativement à la limite des mesures dans les méthodes conventionnelles ($50 \text{ fibres visibles par mm}^2$). Cette limite, même avec la faible puissance fournie par ce laser (5 mW), pourrait être encore nettement améliorée si l'alignement des fibres avait été fait par un champ électrique plus sélectif dans l'alignement des chrysotiles par rapport aux serpentines. La méthode peut être facilement automatisée grâce à la technique photoacoustique choisie. D'autre part, la mesure est une mesure pondérale des fibres de chrysotiles moins sujette aux interprétations personnelles que l'on rencontre dans les méthodes conventionnelles. Enfin, et c'est là un caractère important propre à la méthode photoacoustique, la mesure a été obtenue en étudiant une surface d'environ 1 cm^2 du filtre tandis que les méthodes conventionnelles de comptage observent, lors d'une mesure, des surfaces beaucoup plus petites ($1 \mu\text{m}^2$ et moins). Il est alors nécessaire de faire des études statistiques pour une mesure fiable de concentration de fibres.

L'application proposée, qui est une mesure d'absorption en phase condensée, se prête aux caractéristiques du laser. En effet, bien que le laser présente une suite directe de longueurs d'onde,

les larges bandes d'absorption du solide étudié permettent de trouver une coïncidence acceptable entre les raies d'émission du laser et la bande d'absorption des hydroxyles de la chrysotile. Il n'en sera pas de même pour des études spectroscopiques en phase gazeuse.

Enfin notons que les intensités des composantes du doublet des hydroxyles de la chrysotile ne peuvent pas être évaluées avec le laser HF, ce qui limite les possibilités de détection. Cette dernière est encore réduite par le fait que les fluctuations d'amplitude du laser HF réduisent le rapport signal/bruit de la détection photoacoustique.

Remarquons toutefois que nous avons démontré la faisabilité d'une détection photoacoustique de fibres d'amiante déposées en très faible quantité sur une membrane filtrante et c'est là l'essentiel de cette application du laser HF.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS

Le laser chimique développé au laboratoire est un petit laser de dimensions peu encombrantes avec une puissance mono-raie, mono-mode de quelques dizaines de milliwatt. Il constitue ainsi un outil de laboratoire très fiable, d'utilisation très facile et sûr.

Le choix d'une technique micro-onde pour produire les atomes de fluor nécessaires à la réaction chimique s'est avéré très avantageux tant sur le plan des rendements électriques et chimiques qui se comparent très avantageusement avec ceux d'autres montages expérimentaux similaires que du point de vue de l'utilisation du laser qui est alors très simple et très sécuritaire. Le "surfatron", qui est le coupleur micro-onde utilisé pour transmettre le champ micro-onde au plasma, est de très faible encombrement permettant de réduire les dimensions du laser afin de le rendre le plus facilement utilisable. Ses performances obtenues (densité, homogénéité et stabilité du plasma) ont été étudiées en fonction du laser chimique lui-même. Nous avons démontré que dans un tel plasma micro-onde ce sont les électrons créés par l'ionisation des gaz rares utilisés dans la décharge qui sont principalement responsables de la dissociation de la molécule de SF₆. Aussi, avec l'hélium, la

dissociation de la molécule de SF_6 est totale, fournissant une densité d'atomes de fluor suffisamment grande pour obtenir un rendement électrique élevé pour ce type de laser chimique (0,4%).

Le mélange des atomes de fluor et des molécules d'hydrogène se fait au niveau d'une chambre à réaction très compacte, en aluminium. Le système de pompage utilisé est limité à une seule pompe mécanique de 40 l/s. La puissance totale du laser, qui dépend fortement de ce débit de pompage, est, malgré ce faible débit, de 3,5 Watts pour une puissance micro-onde de 800 Watts. Le laser HF oscille sur 15 transitions vibrationnelles rotationnelles P_2 (J) et P_1 (J), émettant dans le domaine spectral de 2,6 à 2,95 μm . Le gain non saturé, mesuré avec ce laser, est de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, en faisant un laser très performant dont l'inversion partielle de population correspond à une température de vibration de 30 000 K. Avec le laser DF nous obtenons 20 transitions vibrationnelles-rotationnelles P_3 (J), P_2 (J) et P_1 (J), centrées dans le domaine spectral de 3,55 à 4,0 μm .

La stabilité du laser chimique, tant en amplitude qu'en fréquence, dépend de facteurs intrinsèques au laser lui-même tels que les vibrations mécaniques et les dérives thermiques pour lesquelles nous avons pris soin de minimiser leur importance. Nous avons utilisé pour la cavité optique des matériaux à très faible coefficient de dilatation thermique (Invar) et nous avons isolé

cette cavité optique, ainsi que la chambre de réaction, des vibrations mécaniques dues à la pompe utilisée. La stabilité intrinsèque du laser s'en trouve très nettement améliorée et est limitée à une excursion de l'ordre de 30 MHz de la fréquence d'émission du laser. Pour corriger les effets dus aux facteurs intrinsèques du laser, nous avons utilisé un interféromètre Fabry-Perot spécialement conçu pour cet usage qui sert de discriminateur en fréquence et de référence de fréquence. En utilisant la dérivée du pic de transmission de ce Fabry-Perot comme discriminateur et référence de fréquence, la stabilité en fréquence du laser a été grandement améliorée et réduite à 200 kHz pour des périodes de temps supérieures à plusieurs secondes. Ce résultat est nettement suffisant pour les différentes applications réalisées avec ce laser.

Le domaine spectral d'émission de ce laser (autour de 2,7 μm pour HF et de 3,8 μm pour DF) en fait une source cohérente de puissance nettement suffisante pour des applications spectroscopiques et de lidar. L'intérêt des applications spectroscopiques est principalement dû au fait que ce domaine spectral correspond aux bandes d'absorption des liaisons OH et OD respectivement. On peut ainsi envisager des applications telles que la séparation isotopique du deutérium ou plus simplement la mesure des spectres d'absorption des éléments en phase condensée contenant ces liaisons. A la limite, la source laser étant relativement puissante (il existe des lasers

HF et DF continus, émettant plusieurs milliers de watts) la détection d'éléments contenant ces liaisons peut devenir très sensible et donc très intéressante dans le cas où les sources conventionnelles ne sont plus adéquates.

Nous avons présenté un exemple qui consiste en l'étude de la faisabilité de la détection des fibres d'amiante chrysotile, avec le laser chimique HF en utilisant une méthode photoacoustique, très sensible, et permettant d'analyser l'élément dans son état naturel. L'absorption des raies du laser par les hydroxyles de la chrysotile permet d'obtenir un signal photoacoustique caractéristique des serpentines. La sélectivité de la méthode, qui permet de distinguer les chrysotiles des autres serpentines, est assurée par l'anisotropie de cette absorption due à la structure cristalline de la chrysotile. L'alignement de ces chrysotiles pose un problème imparfaitement résolu par l'utilisation d'un champ magnétique. La limite de détection toutefois obtenue est très intéressante (1 ng/mm^2) et correspond à la limite des mesures conventionnelles actuelles. L'avantage de la méthode réside dans son automatisation possible, l'intégration d'une grande surface lors d'une analyse, et son utilisation très simple, avec une source laser peut-être différente de celle du laser HF.

En effet les limitations du laser chimique HF sont inhérentes à la nature même de ce laser. Il émet une suite discontinue ou longueur d'onde et sa nature chimique en fait une source instable.

Alors qu'à l'époque de sa construction initiale le laser chimique HF/DF était la seule source laser suffisamment puissante dans le domaine, il est apparu depuis lors les lasers à centre de couleur qui, pour des puissances comparables à celle du laser décrit dans cette thèse, émettent dans le domaine spectral de 2,3 à 3,2 μm de façon continuellement variable. Ils sont d'autre part des sources très stables tant en fréquence qu'en puissance. L'avantage de ces nouvelles sources devient évident si l'on compare les résultats que l'on obtiendrait dans la détection des fibres d'amiante. Ce laser permettrait de résoudre le doublet des hydroxyles et donc d'une part augmenter la sensibilité de la méthode photoacoustique en se plaçant au maximum de l'absorption des hydroxyles et d'autre part de s'affranchir des problèmes dûs aux interférences parasites du filtre en utilisant le doublet lui-même beaucoup plus étroit que les bandes d'absorption du filtre.

Le laboratoire s'oriente donc actuellement vers l'utilisation de ces nouvelles sources. Toutefois l'utilisation du laser chimique à des études telles que la détermination des constantes spectroscopiques de la molécule HF elle-même ou bien à la détection photoacoustique de l'absorption du gaz HF par l'alumine des usines d'aluminium en fait encore un outil très performant et d'utilisation très pratique dans notre laboratoire.

APPENDICE A

La transmission d'un interféromètre Fabry-Pérot (FP) est donnée par

$$T = \frac{T_M}{1 + m \sin^2 \pi \sigma \delta} \quad \text{A-1}$$

où T_M est la transmission maximum; $m = \frac{4R}{(1-R)^2}$ où R est le facteur de réflexion des miroirs du F.P.; σ est le nombre d'onde de la radiation lumineuse qui éclaire le F.P., et δ est la différence de marche entre deux rayons transmis successifs.

On démontre⁽⁵⁴⁾ que l'intervalle spectral libre $\Delta\sigma_0$ de l'appareil est égal:

$$\Delta\sigma_0 = \frac{1}{\delta} \quad \text{A-2}$$

La finesse de F.P. définie par le rapport $\frac{\Delta\sigma_0}{\Delta\sigma_{\text{FWHM}}}$ où $\Delta\sigma_{\text{FWHM}}$ est la largeur à mi-hauteur du mode de F.P.

$$F = \frac{\pi \sqrt{R}}{1-R} \quad \text{A-3}$$

et

$$\Delta\sigma_{\text{FWHM}} = \frac{2}{\sigma \pi \sqrt{m}} \quad \text{A-4}$$

Pour calculer la sensibilité du discriminateur en fréquence qu'est le F.P., il suffit de calculer les dérivées de A-2 en fonction de σ :

$$T' = \frac{dT}{d\sigma} = \frac{-T_M m \pi \delta \sin 2\pi\sigma\delta}{(1 + m \sin^2 \pi\sigma\delta)^2} \quad \text{A-5}$$

et

$$T'' = \frac{dT}{d\sigma} = \frac{2T_M m \pi^2 \delta^2}{(1 + m \sin^2 \pi\sigma\delta)^3} \left[m \sin^2 2\pi\sigma\delta - \cos 2\pi\sigma\delta (1 + m \sin^2 \pi\sigma\delta) \right]$$

A-6

A-1 Calcul de la sensibilité du discriminateur utilisé sur le flan du mode de transmission.

A mi-hauteur (i.e. $\sin^2 \pi\sigma\delta = \frac{1}{m}$) l'expression A-5 devient

$$\left. \frac{dT}{d\sigma} \right|_{\text{mi-hauteur}} = \frac{T_M}{2} \pi \delta \sqrt{m-1}$$

A-7

généralement $m \gg 1$ car on veut que le F.P. soit le plus fin possible (pente maximum du flan du pic de transmission). Dans ce cas A-7 devient:

$$\left. \frac{dT}{d\sigma} \right|_{\text{mi-hauteur}} = \frac{T_M}{\Delta\sigma_{\text{FWHM}}}$$

A-8

Ai on considère un développement limité de la transmission T du F.P. qui s'écrit:

$$\Delta T = \frac{dT}{d\sigma} (\Delta\sigma) + \frac{1}{2} \frac{d^2T}{d\sigma^2} (\Delta\sigma)^2 + \dots$$

A-9

utilisé au premier ordre, on obtient la relation, à mi-hauteur, en utilisant A-8

$$\frac{\Delta T}{T_M} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \sigma_{FWHM}} \quad A-10$$

qui est l'expression (4-6) utilisée au chapitre 4-5-2 a.

A-2 Calcul de la sensibilité du discriminateur utilisé au pic de transmission du mode du F.P.

A l'aide de l'expression A-6, on calcule la largeur entre deux extrêmes de la dérivée ($\Delta \sigma_{FWD}$). A-6 est nul pour

$$m \sin^2 2\pi\sigma\delta - \cos 2\pi\sigma\delta (1 + m \sin^2 \pi\sigma\delta) = 0 \quad A-11$$

Les solutions de cette équation (pour $m \gg 1$) sont:

$$\sin 2\pi\sigma\delta \approx \frac{1}{3m} \quad A-12$$

$$\text{Avec } \sigma = \frac{1}{\delta} + \frac{\Delta \sigma_{FWD}}{2} \quad A-13$$

l'expression A-12 permet de calculer $\Delta \sigma_{FWD}$:

$$\Delta \sigma_{FWD} = \frac{2}{\pi \delta \sqrt{m} \sqrt{3}} = \frac{\Delta \sigma_{FWHM}}{\sqrt{3}} \quad A-14$$

Il faut maintenant calculer la hauteur du maximum de la dérivée

(T_M^D) en utilisant l'expression A-5 pour les solutions A-12. On obtient:

$$\left. \frac{dT}{d\sigma} \right|_{\max} = T_M^D = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{T_M}{\Delta\sigma_{FWD}} \quad A-15$$

En utilisant le développement en série A-9 autour du maximum du pic de transmission, on obtient avec les expressions A-5 et A-6 prises pour $\sigma = \frac{1}{\delta}$:

$$\frac{dT}{T_M} = 4 \left(\frac{\delta\sigma}{\Delta\sigma_{WHM}} \right)^2 \quad A-16$$

qui est l'expression (4-7) du paragraphe 4-5-2 a.

Enfin en utilisant un développement en série de la dérivée

$$T' = \frac{dT}{d\sigma} \quad :$$

$$\Delta T' = \frac{dT'}{d\sigma} (\Delta\sigma) + \frac{1}{2} \frac{d^2 T'}{d\sigma^2} (\Delta\sigma)^2 + \dots \quad A-17$$

il faut calculer $\frac{dT'}{d\sigma}$ pour le maximum de transmission du F.P.

(avec A-6 pour $\sigma = \frac{1}{\delta}$) :

$$\left. \frac{dT'}{d\delta} \right|_{T_M} = \frac{16}{3} \pi \delta \sqrt{\frac{m}{3}} T_M^D \quad A-18$$

L'expression A-17 au 1er ordre devient avec A-18 et A-14

$$\frac{\Delta T'}{T_M} = \frac{32 \Delta \sigma}{9 \Delta \sigma_{FWD}} \quad \text{A-19}$$

qui est l'expression (4-8) du paragraphe 4-5-2 a.

APPENDICE B

Filtre électronique et amplification dans la
boucle de contre-réaction.

Une boucle de contre-réaction se présente sous le schéma de la figure B-1⁽⁵⁵⁾. L'oscillateur laser oscille librement à la fréquence ω_{ℓ} et dont la fréquence de sortie ω_c sera contrôlée par l'addition d'une fréquence ($K_c V_c$) proportionnelle à un signal d'erreur V_c .

$$\omega_c = \omega_{\ell} + K_c V_c \quad \text{B-1}$$

où K_c est la sensibilité de modulation du laser (en Hz/Volt). La fréquence ω_c doit s'approcher le plus de la fréquence de référence choisie (creux de Lamb ou F.P.) ω_o .

Si le filtre F est constant en fréquence, le signal V_c est proportionnel à la différence ($\omega_o - \omega_c$). En effet on a :

$$V_D = -K_D(\omega_c - \omega_o) \quad \text{B-2}$$

$$\text{et } V_c = K_G V_d \quad \text{B-3}$$

où K_D est la réponse du discriminateur (en Volt/Hz) et K_G le gain de l'amplificateur. On obtient alors une oscillation contrôlée :

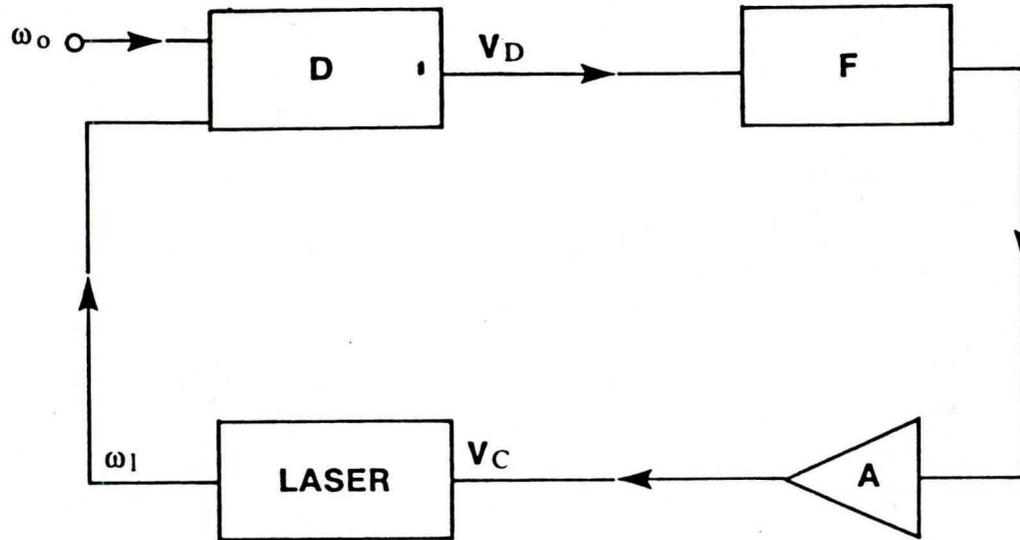


Figure B1 : Schéma d'une boucle de contre-réaction synchronisée en fréquence.

$$v_o = -K_D(\omega_c - \omega_o)$$

$$\omega_l = K_c V_c + \omega_v$$

où D : discriminateur

F : filtre

A : amplificateur de gain K_G

OP : oscillateur programmable

K_D : réponse du discriminateur (volt/Hz)

K_C : sensibilité de modulation (Hz/volt)

$$\omega_c \approx \omega_o + \frac{\omega_l}{K_G K_D K_C} \quad \text{B-4}$$

si le gain total de la bouche ($K_G K_D K_C$) est suffisamment grand. La différence entre ω_c et ω_o sera d'autant plus faible que ce gain sera grand. Le filtre F, nécessaire à la boucle, dont la réponse doit être constante en fréquence, est difficilement réalisable. Il existe toujours en effet un déphasage parasite introduit par l'électronique qui peut mener à des oscillations du système.

Ce filtre F joue le rôle d'un oscillateur harmonique qui devra amortir le plus rapidement possible la valeur de V_c pour que la correction soit rapide et sans oscillations. L'équation d'évolution de V_c est donnée par:

$$\frac{d^2 V_c}{dt^2} + 2\gamma\omega_n \frac{dV_c}{dt} + \omega_n^2 V_c = \text{fonction source} \quad \text{B-5}$$

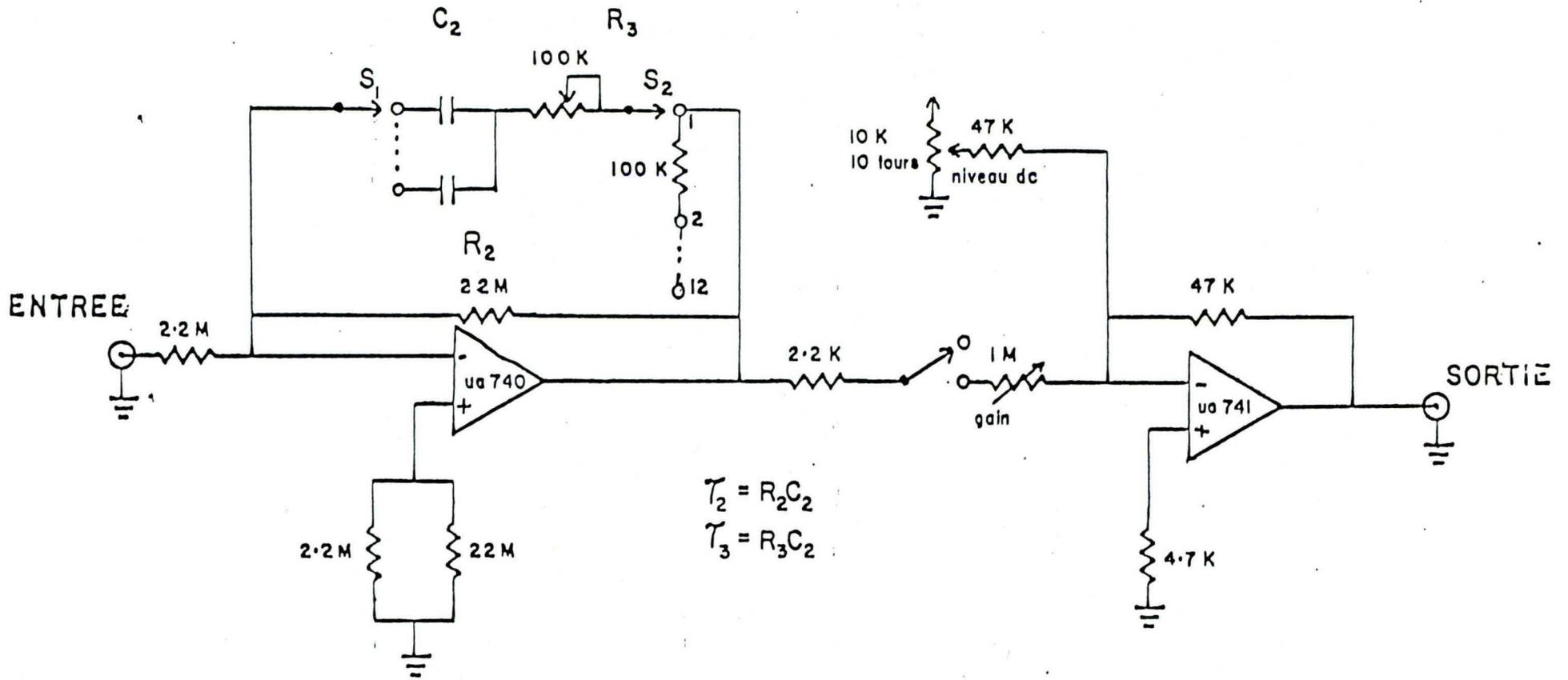
avec γ facteur d'amortissement et ω_n fréquence naturelle d'oscillation du filtre.

On démontre⁽⁶⁴⁾ que la réponse du filtre sera d'autant plus rapide que ω_n est grand et γ voisin de l'unité. On réalisera donc un filtre qui corresponde à ces conditions. D'une façon plus prati-

que, on fera en sorte que le facteur d'amortissement soit variable indépendamment de ω_n .

La figure B2 réalise ces conditions. Le filtre possède un coefficient d'amortissement variable à travers la constante de temps introduite par $C_2 R_3$. La fréquence d'oscillation est indépendante de γ et ne dépend que de $C_2 R_2$. L'amplificateur possède un gain variable.

Pratiquement pour stabiliser le laser, on augmente le gain de l'amplificateur jusqu'à ce que l'oscillation de la boucle soit observée puis on augmente le facteur d'amortissement jusqu'à ce que les oscillations disparaissent.



POSITION	C_2
1	2.2 uf
2	1.0
3	0.47
4	0.1
5	0.047
6	0.022
7	0.01
8	0.0047
9	0.001
10	820 pf
11	470
12	220

Figure B2: filtre électronique suivi d'un étage amplificateur- sommateur(niveau dc).

APPENDICE C

Intervalle de confiance des mesures⁽⁶⁵⁾

Pour un ensemble N de mesures pour lequel on définit une valeur moyenne m et un écart type σ , on peut calculer la moyenne arithmétique de n mesures:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{C-1}$$

A partir de \bar{x} , on peut définir un seuil de probabilité pour lequel correspond un intervalle de confiance centré autour de \bar{x} dans lequel se trouvera m .

Si la distribution est normale, cet intervalle se calcule avec le test de Student: on définit la variance expérimentale S^2 et la variable aléatoire t par:

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad \text{C-2}$$

$$t = \frac{\sqrt{n} (\bar{x} - m)}{S} \quad \text{C-3}$$

Le seuil de probabilité étant p , on calcule une valeur t_0 pour laquelle $P(|t| > t_0) = p$.

avec

$$P = 2 \int_{t_0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \frac{dt}{\left(1 + \frac{t^2}{n}\right)^{\frac{n+1}{2}}} \quad \text{C-4}$$

et l'on trouve dans les tables les valeurs de t_0 en fonction de p et n qui satisfassent la relation C-4.

Par exemple dans le cas des valeurs du tableau 9, on obtient, pour 10 mesures:

$$\bar{x} = 16,2 \times 10^{-8}$$

$$S = 12 \times 10^{-8}$$

Un intervalle de confiance de 90% ($p = 0,1$) les tables donnent $t_0 = 1,83$ et l'on obtient

$$|\bar{x} - m| < 6,9 \times 10^{-8}$$

ANNEXE D

Polarisation du faisceau laser par un cristal électro-optique⁽⁸³⁾.

La figure D-1 représente le principe du montage. Les indices du cristal électro-optique sont:

$$n_{x'} = n + \frac{n^3}{2} r E$$

$$n_{y'} = n - \frac{n^3}{2} r E \quad (D-1)$$

$$n_{z'} = n$$

où n est l'indice du CdTe à $2,7 \mu\text{m}$ ($n \approx 2,6$), r est le coefficient électro-optique ($r = r_{41} \approx 6,8 \times 10^{-12} \text{ m/V}$) et E est le champ appliqué ($E = V/d$ où V est la tension appliquée et d la distance entre les électrodes). Le champ électromagnétique lumineux (E_L) est polarisé verticalement et ses composantes selon les axes x' et y' sont, avant le passage dans le cristal:

$$x' \quad \frac{E_L}{\sqrt{2}} \cos \omega_L t$$

(D-2)

$$y' \quad \frac{E_L}{\sqrt{2}} \cos \omega_L t$$

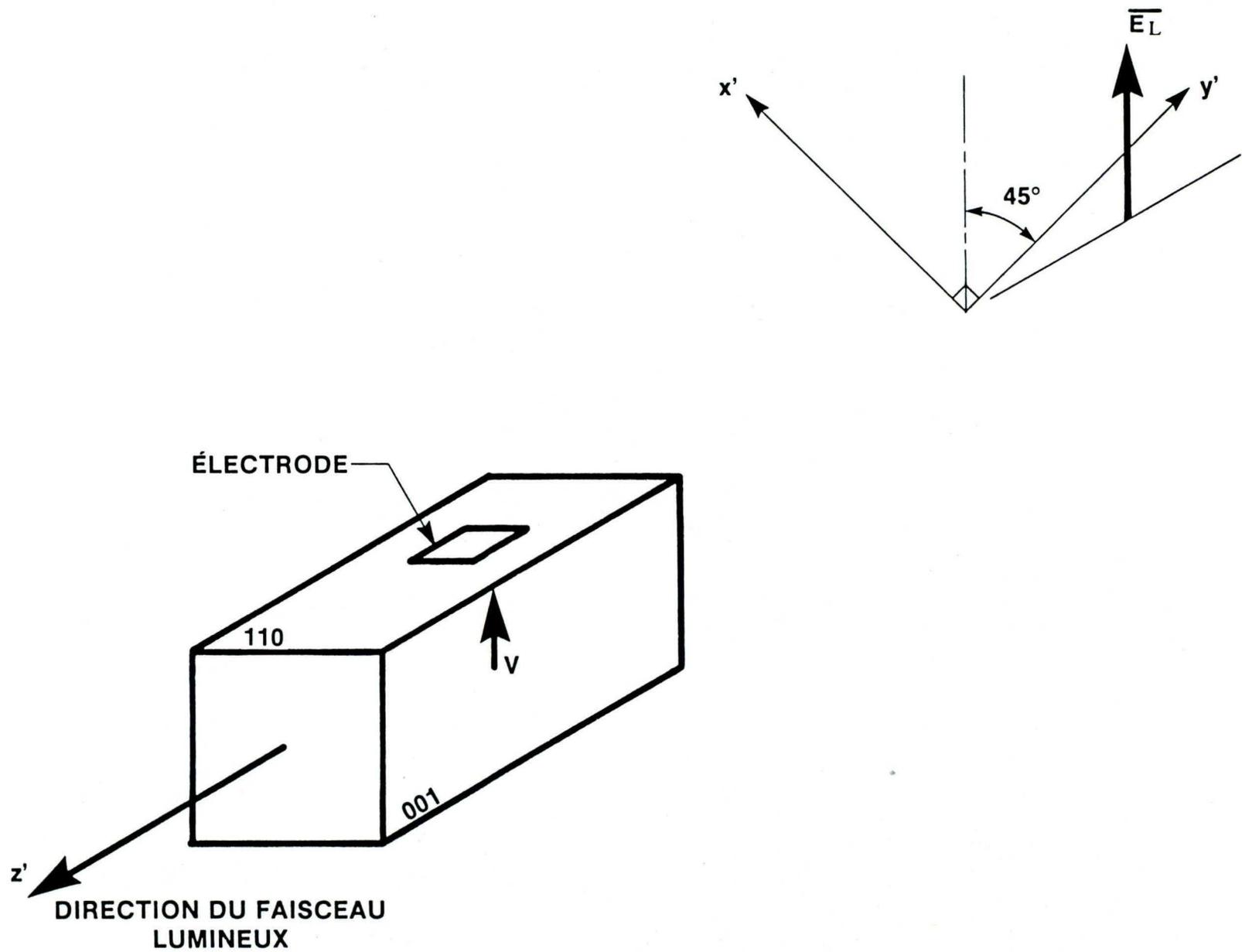


Figure D1: Cristal Cdte et rayon lumineux.
 x, y', z' sont les axes optiques du cristal

où ω_L est la pulsation d'un rayon lumineux.

Après le passage du cristal de longueur ℓ , ses composantes deviennent:

$$\left. \begin{aligned} x' &= \frac{E_L}{\sqrt{2}} \cos \left[\omega_L t - \frac{2\pi}{\lambda} \left(n + \frac{n^3}{2} r \frac{V}{d} \right) \ell \right] \\ y' &= \frac{E_L}{\sqrt{2}} \cos \left[\omega_L t - \frac{2\pi}{\lambda} \left(n - \frac{n^3}{2} r \frac{V}{d} \right) \ell \right] \end{aligned} \right\} \quad (D-3)$$

Par changement de phase, on obtient:

$$\left. \begin{aligned} x' &= \frac{E_L}{\sqrt{2}} \cos \omega_L t' \\ y' &= \frac{E_L}{\sqrt{2}} \cos \left(\omega_L t' + \frac{2\pi}{\lambda} n^3 r \frac{V\ell}{d} \right) \end{aligned} \right\} \quad (D-4)$$

En définissant le voltage demi-onde $V_{\frac{1}{2}} = \frac{\lambda}{2} \frac{d}{\ell} \frac{1}{n^3 r}$, on peut écrire:

$$\left. \begin{aligned} x' &= \frac{E_L}{\sqrt{2}} \cos \omega_L t' \\ y' &= \frac{E_L}{\sqrt{2}} \cos \left(\omega_L t' + \pi \frac{V}{V_{\frac{1}{2}}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (D-5)$$

Ainsi quand V est égal à $V_{\frac{1}{2}}$ le plan de polarisation a tourné de $\pi/4$ et la polarisation verticale du champ rayon lumineux est devenue horizontale. Si la tension V est alternative le plan de polarisation est tourné alternativement du vertical à l'horizontal sans modification de l'intensité du rayon lumineux. Si un polariseur est ajouté après le cristal, le signal lumineux est totalement modulé en intensité.

Si l'échantillon éclairé est dichroïque: le coefficient d'absorption le long de l'axe vertical est α_V tandis que le coefficient d'absorption le long de l'axe horizontal est α_H , la puissance absorbée par l'échantillon est:

$$W_a = W_L \left(\frac{\alpha_V + \alpha_H}{2} + \frac{\alpha_V - \alpha_H}{2} \cos \pi \frac{V}{V_{\frac{1}{2}}} \right) \quad (D-6)$$

où W_L est la puissance incidente du laser.

L'absorption varie ainsi entre α_V et α_H quand la tension V du cristal varie telle que $V = V_{\frac{1}{2}} \frac{1 + \cos \omega t}{2}$.

Si les directions d'absorption ne sont pas verticales et horizontales, l'expression des champs s'écrit alors:

$$\text{direction X} \quad \frac{E_L}{\sqrt{2}} \left[\cos \omega_L t' \cos \psi + \cos \left(\omega_L t' + \frac{\pi V}{V_{\frac{1}{2}}} \right) \sin \psi \right]$$

$$\text{direction Y} \quad \frac{E_L}{\sqrt{2}} \left[-\cos \omega_L t' \sin \Psi + \cos \left(\omega_L t' + \frac{\pi V}{V_{\frac{1}{2}}} \right) \cos \Psi \right] \quad (\text{D-7})$$

où Ψ est l'angle entre les directions X et Y d'absorption et les directions x' et y' du cristal CdTe.

Si α_X et α_Y sont les coefficients d'absorption, la puissance absorbée s'écrit:

$$W_a = W_L \left(\frac{\alpha_X + \alpha_Y}{2} + \frac{\alpha_X - \alpha_Y}{2} \sin 2\Psi \cos \pi \frac{V}{V_{\frac{1}{2}}} \right) \quad (\text{D-8})$$

On retrouve bien entendu (D-6) pour $\Psi = \pi/4$. Si $\Psi = 0$ ou $\pi/2$ l'anisotropie disparaît. Cette situation est donnée pour le filtre Nucléopore afin de ne pas interférer avec le dichroïsme des fibres.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- J.C. Polanyi J. Chem. Phys. 34, p.347 (1961)
- 2- J.V.V. Kasper and G.C. Pimentel App. Phys. Lett. 5, p. 231 (1964)
- 3- Applied Optics "Supplement on Chemical lasers" (1965)
- 4- D.J. Spencer, H. Mirels, T.A. Jacobs and R.W.E. Gross App. Phys. Lett. 16, p. 235 (1970)
- 5- R.R. Stephens and T.A. Cool Rev. Sci. Instrum. 42, p. 1489 (1971)
- 6- J.J. Hinchey and C.M. Banas App. Phys. Lett. 17, p. 386 (1970)
- 7- J.A. Glaze and G.J. Linford Rev. Sci. Instrum. 44, p. 600 (1973)
- 8- D. Proch, H. Pummer and K.L. Kompa Rev. Sci. Instrum 46, p. 1101 (1975)
- 9- C. Latour La Recherche 89, p. 457 (1978)
- 10- Comité d'étude sur la salubrité dans l'industrie de l'amiante. Rapport final Editeur officiel du Québec (1976)
- 11- G. Herzberg Molecular spectra and Molecular Structure I Spectra of diatomic molecules Van Nostrand New York (1950)
- 12- D.E. Mann, B.A. Thrush, D.R. Lide Jr, J.J. Ball and N. Acquista J. Chem. Phys. 34, p. 420 (1961)
- 13- R.S. Eng. and D.L. Spears App. Phys. Lett. 27, p. 650 (1975)
- 14- G. Guelachvili Opt. Comm. 19, p. 150 (1976)
- 15- U.K. Sengupta, P.K. Das, K.N. Rao J. Mol. Spect. 74, p. 322 (1979)
- 16- Ref. 3, p. 109 (1965)
- 17- E.I Gordon, A.D. White and J.D. Rigden Proc. Symp. Optical Majers, p. 309, eq. 13 (1963)
- 18- R. Herman, R.W. Rothery and R.J. Rubin J. Mol. Spect. 2, p. 369 (1958)

- 19- A.N. Chester and L.D. Hess IEEE J. Quan. Elect. QE8, p. 1 (1972)
- 20- J.J. Hinden J. Opt. Soc. Am 64, p. 1162 (1974)
- 21- G.A. Laguna and E. Storm J. App. Phys. 46, p. 5049 (1975)
- 22- Ref. 3, p. 3 (1965)
- 23- Handbook of Chemical Lasers Edited by R.W.F. Gross and J.F. Bott John Wiley New York (1976)
- 24- J.V.V. Kasper and G.C. Pimentel Phys. Rev. Lett. 14, p. 352 (1965)
- 25- K.L. Kompa and G.C. Pimentel J. Chem. Phys. 47, p. 857 (1967)
- 26- J.H. Parker and G.C. Pimentel J. Chem. Phys. 48, p. 5273 (1968)
- 27- M.J. Berry and G.C. Pimentel J. Chem. Phys. 49, p. 5190 (1968)
- 28- M.J. Berry and G.C. Pimentel J. Chem. Phys. 51, p. 2274 (1969)
- 29- J.C. Polanyi and K.B. Woodall J. Chem. Phys. 57, p. 1574 (1972)
- 30- M.J. Berry J. Chem. Phys. 59, p. 6229 (1973)
- 31- J.J. Hinchey and R.H. Hobbs J. Chem. Phys. 65, p. 2732 (1976)
- 32- G. Emmanuel, N. Cohen and T.A. Jacobs J. Quant. Spectr. Rad. Transfer 13, p. 1365 (1973)
- 33- W.H. Green and M.C. Lin J. Chem. Phys. 54, p. 3222 (1971)
- 34- J.C. Cummings, C.M. Dube and A.B. White App. Phys. Lett. 25, p. 89 (1974)
- 35- D.J. Spencer, J.A. Beggs and H. Micels J. App. Phys. 48, p. 1206 (1977)
- 36- D.I. Rosen, R.N. Sileo and T.A. Cool IEEE. J. Quan. Elect. QE9, p. 163 (1973)
- 37- J.M. Gagné, L. Bertrand, Y. Conturie, S.Q. Mah and J.P. Monchalín J. Opt. Soc. Am 65, p. 876 (1975)
- 38- L. Bertrand, J.P. Monchalín, R. Pitre, M.L. Meyer and J.M. Gagné Rev. Sci. Instrum. 50, p. 708 (1979)

- 39- R.G. Bosisio, C.F. Weissfloch and M.R. Wertheimer J. Microwave Power 7, p. 325 (1972)
- 40- M. Moisan, C. Beaudry and P. Leprince IEEE Trans Plasma Sci. PS3, p. 55 (1975)
- 41- T.M. Shaw Technical Report Department of Defense U.S. Army no R58 ELM 115 (1958)
- 42- A.T. Zander and G.M. Hieftje App. Spectroscopy 35, p. 357 (1981)
- 43- L. Bertrand, J.M. Gagné, R.G. Bosisio and M. Moisan IEEE J. Quant. Elect. QE14, p. 8 (1978)
- 44- L. Bertrand, J.M. Gagné, B. Mongeau, B. Lapointe, Y. Conturie and M. Moisan J. App. Phys. 48, p. 224 (1977)
- 45- G. Emmanuel J. Quant. Spectro. Rad. Transfer 11, p. 1481 (1971)
- 46- G. Emmanuel and J.S. Whittier App. Opt. 11, p. 2047 (1972)
- 47- Y. Conturie Mémoire de maîtrise Ecole Polytechnique de Montréal (1975)
- 48- R. David Cours de thermodynamique - Faculté des Sciences Marseille
- 49- W.W. Rigrod J. App. Phys. 36, p. 2487 (1965)
- 50- D.J. Brink J. Phys. D: App. Phys. 14, p. 985 (1981)
- 51- R.A. Chodzko App. Opt. 13, p. 2321 (1974)
- 52- J.J. Hinchén and R.J. Freiberg App. Optics 15, p. 459 (1976)
- 53- J. Munch, M.A. Kolpin and J. Levine IEEE J. Quant. Elect. QE14, p. 17 (1978)
- 54- P. Bousquet Spectroscopie Instrumentale Dunod (1969)
- 55- R. Pitre Mémoire de maîtrise Ecole Polytechnique de Montréal (1980)
- 56- D.W. Allan Proc. IEEE 54, p. 221 (1966)
- 57- J.J. Hinchén J. App. Phys. 45, p. 1818 (1974)

- 58- M. Gastaud and P. Rousselet IEEE J. Quant. Elec. QE16, p. 246 (1980)
- 59- J. E. Bandelik, W.K. Schnebel, R.F. Paulson IEEE J. Quant. Elec., p. 411 (1978)
- 60- K.G. Handy, J.E. Bandelik J. App. Phys. 49, p. 3573 (1978)
- 61- I. Kato, H. Tsuchida, M. Nagai J. App. Phys. 51, p. 5312 (1980)
- 62- P. Hoffman, H. Hugel, W. Schall and W. Schoch App. Phys. Lett. 37, p. 673 (1980)
- 63- D. J. Brink Opt. Comm. 39, p. 188 (1981)
- 64- A. Blanchard Phase - locked Loop Wiley New York (1976)
- 65- J. Bass Elements de calcul de probabilites Masson (1962)
- 66- J. Bignon, P. Sébastien, G. Bonnaud Journée de pneumologie, Entretiens de Bichat (Oct. 1977)
- 67- K. Yadd Acta. Cryst. 23, p. 704 (1967)
- 68- F. Kimmerl Communication personnelle
- 69- M. Cossette, P. Lemonde, Y. Massey Union Med. Can. 100, p. 759 (1971)
- 70- L.S. Birks and M. Fatemi U.S. Patent no 3,989,944 (1976)
- 71- J.P. Monchalin, J.L. Parpal, L. Bertrand, J.M. Gagné Rapport Interne EP. 79-R-8 Ecole Polytechnique de Montréal (1979)
- 72- J.P. Monchalin, M.L. Meyer, L. Bertrand, J.M. Gagné Rapport Interne EP. 78-R-39 Ecole Polytechnique de Montréal (1978)
- 73- J.P. Monchalin, J.L. Parpal, L. Bertrand and J.M. Gagné App. Phys. Lett. 39, p. 391 (1981)
- 74- J.L. Parpal, J.P. Monchalin, L. Bertrand and J.M. Gagné J. Appl. Phys. 52 (1981)
- 75- J.L. Parpal, J.P. Monchalin, L. Bertrand and J.M. Gagné ( paraître)
- 76- J.P. Monchalin, L. Bertrand et J.M. Gagné Rapport technique Association des Mines d'Amiante du Québec # 10EH 40 (1981)

- 77- A. Rosencwaig and A. Gersho J. Appl. Phys. 47, p. 64 (1976); Optoacoustic Spectroscopy and Detection Edited by Yoh-Han Pao Academic Press New York (1977); A. Rosencwaig Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy John Wiley New York (1980)
- 78- F.A. Mc Donald and G.C. Wetsel Jr J. Appl. Phys. 49, p. 2313 (1978)
- 79- P. Lilienfeld and P.B. Elterman Report to NIOSH GCA Corporation (1977)
- 80- N.A. Fuchs the Mechanics of Aerosols Pergamon Press New York (1964)
- 81- N. Beausoleil Mémoire de Maîtrise Ecole Polytechnique de Montréal (1981)
- 82- J.P. Monchalin, J.M. Gagné, J.L. Parpal and L. Bertrand App. Phys. Lett. 35, p. 360 (1979)
- 83- A. Yariv Quantum Electronics Wiley New York (1975)
- 84- A. Szöke and A. Javan Phys. Rev. 145, p.137 (1966)
- 85- K.M. Baird and G.R. Hanes Rep. Prog. Phys. 37, p.927 (1974)
- 86- G.C. Lie J. Chem. Phys. 60, 2991 (1974)

06 MAI 1999

141067

15 MAR. 2005

- 1 AVR. 2005

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00236403 0