



**HAL**  
open science

# Etude et réalisation de dispositifs optiques à large couverture spectrale pour la détection multi-gaz à distance

Alexandre Dobroc

► **To cite this version:**

Alexandre Dobroc. Etude et réalisation de dispositifs optiques à large couverture spectrale pour la détection multi-gaz à distance. Optique [physics.optics]. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. NNT: . pastel-00959752

**HAL Id: pastel-00959752**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00959752v1>**

Submitted on 16 Mar 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE DOCTORALE POLYTECHNIQUE

THESE

Préparée à l'Onera - Palaiseau

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Polytechnique

Discipline : Physique

par

Alexandre Dobroc

Soutenue le 18 décembre 2013

**Etude et réalisation de dispositifs optiques à large couverture spectrale pour la détection multi-gaz à distance**

Directeur de thèse

Michel Lefebvre

Encadrant Onera

Nicolas Cézard

**Jury :**

Weidong Chen - Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA),  
Université du Littoral Côte d'Opale (Rapporteur)

Georges Durry - Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA),  
Université de Reims (Rapporteur)

Philippe Adam - Responsable du domaine Scientifique Photonique, DGA  
(Examineur)

François Hache - Laboratoire d'Optique et Biosciences (LOB), Ecole Polytechnique  
(Examineur)

Michel Lefebvre - Onera, The French Aerospace Lab. (Directeur de thèse)

Nicolas Cézard - Onera, The French Aerospace Lab. (Encadrant Onera)





ECOLE DOCTORALE POLYTECHNIQUE

THESE

Préparée à l'Onera - Palaiseau

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Polytechnique

Discipline : Physique

par

Alexandre Dobroc

Soutenue le 18 décembre 2013

**Etude et réalisation de dispositifs  
optiques à large couverture spectrale  
pour la détection multi-gaz à distance**

Directeur de thèse

Michel Lefebvre

Encadrant Onera

Nicolas Cézard

**Jury :**

Weidong Chen - Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA),  
Université du Littoral Côte d'Opale (Rapporteur)

Georges Durry - Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA),  
Université de Reims (Rapporteur)

Philippe Adam - Responsable du domaine Scientifique Photonique, DGA  
(Examineur)

François Hache - Laboratoire d'Optique et Biosciences (LOB), Ecole Polytechnique  
(Examineur)

Michel Lefebvre - Onera, The French Aerospace Lab. (Directeur de thèse)

Nicolas Cézard - Onera, The French Aerospace Lab. (Encadrant Onera)





# Remerciements

Une thèse, c'est "comme une boîte de chocolats, on ne sait jamais sur quoi on va tomber". J'ai eu la chance d'effectuer la mienne à l'Onera, d'y faire de la recherche appliquée dans un environnement de pointe et accompagné par des personnes aux grandes qualités techniques et humaines. Je voudrais donc commencer ce manuscrit en les remerciant.

Je souhaite tout d'abord remercier Franck Lefevre, directeur du Département d'Optique Théorique et Appliquée (DOTA), ainsi que Claudine Besson, responsable de l'unité Sources Laser et Systèmes lidar (SLS) pour leur accueil au sein du laboratoire.

Je souhaite également adresser mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Tout d'abord à M. Weidong Chen, du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère de l'Université du Littoral Côte d'Opale et à M. Georges Durry, du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de l'Université de Reims pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également M. Philippe Adam de la DGA et M. François Hache du Laboratoire d'Optique et de Biosciences de l'Ecole Polytechnique pour avoir accepté d'être examinateur et président du jury de thèse.

Je réserve bien évidemment un paragraphe aux deux personnes qui m'ont encadré durant ces trois années : Michel Lefebvre, qui a dirigé cette thèse et Nicolas Cézard qui m'a encadré au quotidien. Michel, malgré votre agenda très chargé, vous avez toujours su être disponible, dégager du temps pour vous intéresser autant à la thèse qu'au thésard. Nicolas, tu m'as supporté

pendant trois ans, et ça n'a pas dû être facile tous les jours avec mes questions alambiquées, mes interrogations et mes doutes lorsque les manips ne donnaient pas les résultats attendus. Mais surtout, tu as su m'encourager tout au long de cette thèse, en particulier à la fin.

Comme nous le verrons dans le manuscrit, cette thèse se fonde sur l'application à la spectroscopie de deux sources laser innovantes développées à l'Onera. Je remercie donc Mathieu Duhant, William Renard et Guillaume Canat qui ont développé la source Supercontinuum ainsi que Jessica Barrientos-Barria et Myriam Raybaut, de l'équipe Sources Laser et Métrologie (SLM) du Département de Mesures PHysique, qui ont développé la source DROPO. Par leur intermédiaire, je tiens à remercier plus généralement l'ensemble des stagiaires, doctorants et permanents qui se sont succédés pour aboutir à ces deux sources.

Je souhaite également remercier l'ensemble des permanents des équipes SLS et SLM pour leur soutien et leur aide tout au long de ces trois années, autant lors des discussions techniques que lors des différentes expériences réalisées.

Je remercie également tout le secrétariat du DOTA, en particulier Brigitte que j'allais voir pour à peu près toutes les questions administratives.

Je tiens à remercier mes collègues de bureau pour la bonne ambiance régnant au troisième étage. Je dis un grand Bonjour à Will I AM, je pense à Mathieu, Adrian (pour la bonne odeur de café le matin), Fred (le champion de handball de bureau), Flonaldo (pour les nocturnes), Julien R ("Aujourd'hui il y a du dessert!"), Pipal (l'inventeur du Piponiev). Je pense également à tous les autres chauds du pique-nique : Salima (la reine des pâtisseries), Tatiana (ma compatriote nordiste, un grand merci pour l'offre d'emploi que tu m'as transmise), Edouard (qui se demande toujours où trouver de bonnes tomates), Christophe (pour les chemises à Caro), Julien I (pour son bon goût en matière de fromage) et Erik. Bon courage pour la fin de vos thèses respectives. Je pense enfin aux petits nouveaux, aux stagiaires et apprentis qui se sont succédés pendant ces trois derniers étés : Fanny, Mehdi (pour son calendrier), Keny,

---

Gaël (grâce à qui je sais à quoi sert vraiment un bolosmètre), Jérôme, Kevin (1 et 2), Philippe, Thibault, Alice et tous les autres...

Je remercie ma famille et mes amis. En particulier mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes choix. Catherine, je te remercie pour la correction du manuscrit et pour ton aide indispensable lors du pot de thèse. J'ai également une pensée pour mes amis de lycée Céline, Jordan, Lucille et Julien. Je pense également à Christophe pour les soirées saucisson-Fischer (rien à voir avec la matrice), Pierre et Alienor pour les repas vin-fromages entre leurs vols pour Singapour. Je n'oublie évidemment pas Benjamin (fraichement docteur) pour les repas du dimanche soir, les sorties culturelles et son soutien sans faille.

Enfin, je voudrais remercier toutes les personnes qui ne lieront jamais ce manuscrit et qui m'ont dit un jour : "Fais des études gamin!"





# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Contexte de la thèse : de nouvelles sources laser pour la spectroscopie d'absorption infrarouge</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.2 Rappels de spectroscopie d'absorption infrarouge . . . . .	6
1.2.1 Niveaux d'énergie d'une molécule . . . . .	6
1.2.2 Les modes de vibration-rotation des molécules . . . . .	7
1.2.3 Section efficace d'absorption : intensité et profil des raies	9
1.2.4 Transmission d'un nuage de gaz : la loi de Beer-Lambert	12
1.2.5 Absorption des gaz dans la bande II de transparence atmosphérique . . . . .	13
1.3 Rappels d'optique non linéaire . . . . .	16
1.3.1 Origine des effets non linéaires . . . . .	16
1.3.2 Processus non linéaires d'ordres deux et trois . . . . .	17
1.3.3 L'accord de phase . . . . .	18
1.4 Oscillateur Paramétrique à Cavité Doublement Résonnante (DROPO)	19
1.4.1 Principe de fonctionnement d'un DROPO et effet Vernier	19
1.4.2 Potentiel des DROPO pour la spectroscopie d'absorption	22
1.4.3 Principales sources alternatives en spectroscopie mono- chromatique accordable . . . . .	27
1.4.4 Bilan . . . . .	29
1.5 Sources laser fibrées Supercontinuum . . . . .	29
1.5.1 Lasers Supercontinuum proche et moyen infrarouge . . .	29

1.5.2	Processus de génération d'un Supercontinuum dans l'infrarouge . . . . .	35
1.5.3	Potentiel des sources Supercontinuum pour la spectroscopie d'absorption . . . . .	39
1.5.4	Principales sources alternatives en spectroscopie large bande . . . . .	42
1.5.5	Bilan . . . . .	44
1.6	Conclusion, positionnement de notre travail . . . . .	44
<b>2</b>	<b>Performances optimales et estimateurs de concentration adaptés à la spectroscopie par DROPO et Supercontinuum</b>	<b>47</b>
2.1	Introduction . . . . .	47
2.2	Théorie de l'estimation : définitions et relations utiles . . . . .	49
2.2.1	Modèle paramétrique du signal et définition de la vraisemblance . . . . .	49
2.2.2	Bornes de Cramer-Rao (BCR) et estimateur du maximum de vraisemblance (MV) . . . . .	50
2.2.3	BCR et estimateur MV appliqués à un signal normal multivarié . . . . .	52
2.2.4	Bilan . . . . .	53
2.3	Modélisation, performances prévisionnelles et inversion des signaux en spectroscopie d'absorption par DROPO . . . . .	54
2.3.1	Description de l'expérience modélisée . . . . .	54
2.3.2	Modélisation du signal et de ses propriétés statistiques . . . . .	55
2.3.3	Calcul des bornes de Cramer-Rao . . . . .	61
2.3.4	Optimisation des paramètres instrumentaux . . . . .	62
2.3.5	Optimisation dans le choix des fréquences émises par le DROPO dans le cas d'un balayage par sauts de mode . . . . .	63
2.3.6	Estimateurs de concentration de gaz en spectroscopie DROPO . . . . .	69
2.3.7	Performances statistiques des estimateurs . . . . .	72
2.3.8	Bilan . . . . .	79
2.4	Modélisation, performances prévisionnelles et inversion des signaux en spectroscopie d'absorption par Supercontinuum . . . . .	80
2.4.1	Description de l'expérience modélisée . . . . .	80
2.4.2	Modélisation du signal et de ses propriétés statistiques . . . . .	81
2.4.3	Calcul des BCR et stratégie d'optimisation . . . . .	84

2.4.4	Filtrage fréquentiel de la ligne de base . . . . .	86
2.4.5	Impact de l'étape de filtrage sur la statistique du bruit . . . . .	90
2.4.6	Calcul des BCR dans le cas de signaux filtrés . . . . .	92
2.4.7	Estimateur de concentrations de gaz développé pour la spectroscopie Supercontinuum . . . . .	93
2.4.8	Performances statistiques de l'estimateur . . . . .	98
2.4.9	Sensibilité de l'estimateur à la résolution . . . . .	100
2.4.10	Bilan . . . . .	104
2.5	Conclusion . . . . .	104
<b>3</b>	<b>Mesure de concentration de gaz à distance à l'aide d'un OPO doublement résonnant (DROPO)</b>	<b>107</b>
3.1	Introduction . . . . .	107
3.2	Montage expérimental et acquisition des signaux . . . . .	109
3.2.1	La source DROPO . . . . .	109
3.2.2	Montage expérimental de détection de gaz à distance . . . . .	111
3.2.3	Acquisition des signaux . . . . .	112
3.3	Estimation des produits CL . . . . .	114
3.3.1	Utilisation des estimateurs présentés précédemment . . . . .	115
3.3.2	Adaptation du modèle du signal et de l'estimateur . . . . .	117
3.3.3	Performances de l'estimateur adapté sur des signaux simulés et expérimentaux (mélange $H_2O - CH_4$ ) . . . . .	119
3.3.4	La problématique du calcul d'incertitudes d'estimation des produits CL . . . . .	123
3.3.5	Estimation de la concentration en eau et en méthane sur plusieurs jours . . . . .	126
3.3.6	Perspectives d'augmentation de la portée instrumentale . . . . .	128
3.4	Conclusion . . . . .	129
<b>4</b>	<b>Mesure de concentration de gaz à l'aide de lasers Supercontinuum proche et moyen infrarouge</b>	<b>131</b>
4.1	Introduction . . . . .	131
4.2	Source Supercontinuum proche infrarouge et mesures à l'aide d'un analyseur de spectres . . . . .	132
4.2.1	Caractéristiques du montage expérimental . . . . .	133
4.2.2	Caractéristiques de la source Supercontinuum proche infrarouge et mesure de bruit . . . . .	135

4.2.3	Estimation de l'hygrométrie et de la quantité de méthane présente dans une cellule . . . . .	138
4.3	Source Supercontinuum en bande II et choix du système d'analyse spectrale . . . . .	145
4.3.1	Caractéristiques de la source Supercontinuum en bande II	145
4.3.2	Choix du système d'analyse spectrale en bande II . . . . .	149
4.3.3	Le détecteur du spectrographe : une barrette de détecteurs PbSe . . . . .	152
4.3.4	Caractéristiques du spectrographe en bande II et calibration	157
4.4	Quantification de gaz par spectroscopie Supercontinuum en bande II . . . . .	162
4.4.1	Montage expérimental . . . . .	163
4.4.2	Acquisition de spectres et analyse du bruit . . . . .	164
4.4.3	Estimation de la quantité de méthane dans la cellule et comparaison aux performances théoriques . . . . .	169
4.4.4	Bilan . . . . .	174
4.5	Conclusion . . . . .	174
	<b>Conclusion générale</b>	<b>177</b>
	<b>A Calcul des Bornes de Cramer-Rao dans le cas d'un signal normal multivarié</b>	<b>185</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>191</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>201</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>203</b>

# Introduction

Les préoccupations environnementales et en particulier la surveillance de la qualité de l'air sont, aujourd'hui, de plus en plus présentes dans notre société. Les industries sont appelées à limiter leurs émanations gazeuses dans l'atmosphère. Certaines souhaitent aussi pouvoir vérifier la qualité de leurs installations afin de détecter d'éventuelles fuites de gaz, qui peuvent être dangereuses (gaz inflammables, explosifs ou toxiques) ou engendrer des surcoûts. La détection à distance de gaz toxiques dans l'atmosphère est également un enjeu majeur en matière de défense et de sécurité civile, il s'agit de déterminer suffisamment tôt la composition d'un nuage de gaz potentiellement dangereux. Clairement, la multiplicité des émissions de gaz polluants, toxiques, ou à effet de serre, plaide pour le développement d'outils possédant une capacité de détection multi-espèces.

**Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est de contribuer au développement de nouveaux instruments, permettant de mesurer la concentration de multiples gaz à distance, par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge.**

Notre contribution à ce vaste sujet se situe dans le domaine de la spectroscopie active, c'est-à-dire employant une source de lumière non naturelle. Il s'agit ici de sources lasers innovantes développées au sein des laboratoires de l'Onera. Notre travail porte, en effet, sur l'analyse des potentialités de deux types de sources cohérentes : les Oscillateurs Paramétriques Optiques Doublement Résonnant (DROPO) et les sources laser fibrées Supercontinuum. Ces deux types de sources présentent des principes de fonctionnement et des caractéristiques d'émission très différents. Tous deux n'en sont pas moins attractifs pour adresser des applications de spectroscopie infrarouge multi-gaz à distance.

Les DROPO sont des sources impulsionnelles de grande finesse spectrale (quasi-monochromatique), accordables sur plusieurs centaines de nanomètres. Par exemple, la source utilisée pendant cette thèse possède une plage d'accordabilité allant de  $3,3 \mu\text{m}$  à  $3,7 \mu\text{m}$ . La finesse spectrale des DROPO, bien inférieure à la largeur typique des raies d'absorption dans l'atmosphère, leur permet de sonder ces raies avec une très bonne résolution. En outre, les DROPO peuvent délivrer un faisceau de très bonne qualité, suffisamment énergétique pour des applications de télémétrie.

Les sources fibrées Supercontinuum sont également des sources impulsionnelles, mais qui émettent à chaque impulsion un très large spectre, couvrant de manière continue plusieurs centaines ou même milliers de nanomètres. Par exemple, la source Supercontinuum en bande II employée pendant cette thèse couvre une plage spectrale s'étendant du proche infrarouge ( $1 \mu\text{m}$ ) à l'infrarouge moyen (au-delà de  $3,8 \mu\text{m}$ ). La qualité de faisceau est excellente, du fait d'une émission par fibre monomode, et la brillance spectrale excède celle des corps noirs de plusieurs ordres de grandeurs. Les sources fibrées Supercontinuum sont donc également très attractives pour des applications de détection multi-gaz à distance. En contrepartie de l'extrême largeur des spectres émis, ceux-ci doivent être caractérisés à l'aide d'un analyseur de spectre, lequel impose la résolution spectrale des mesures.

Les avantages et contraintes d'emploi des sources Supercontinuum et des DROPO sont bien distincts. L'un des objets de cette thèse est justement de les mettre en évidence, d'une part par l'analyse théorique des concepts de mesure employés et d'autre part par la démarche expérimentale. Un autre objectif est bien sûr de démontrer la faisabilité effective de mesures multi-gaz, quantitativement exactes et si possible à distance en utilisant des dispositifs expérimentaux pour ces deux sources laser. Cela passe par le développement d'estimateurs multi-gaz, et par l'application et la validation de ces estimateurs sur des signaux expérimentaux.

La démarche entreprise dans cette thèse, consistant à analyser théoriquement et expérimentalement les concepts de mesures multi-gaz par spectroscopie DROPO et Supercontinuum, est néanmoins similaire pour les deux types de sources. Elle consistera en plusieurs points :

- description du concept de mesure et élaboration d’un modèle de signal et de bruit,
- calcul, par un formalisme statistique, des performances théoriques en matière de quantification de concentration de gaz (Bornes de Cramer-Rao, BCR),
- développement d’estimateurs multi-gaz et évaluation, par simulation statistique, de leurs performances en termes de biais et d’écart type d’estimations,
- réalisation de bancs expérimentaux de spectroscopie d’absorption,
- validation du concept de mesure et des estimateurs sur des signaux expérimentaux, par comparaison des performances expérimentales aux performances théoriques.

Le contenu de ce manuscrit suit de près cette démarche.

Dans le premier chapitre, nous effectuons tout d’abord quelques rappels concernant les mécanismes d’absorption du rayonnement infrarouge par les espèces moléculaires. Nous mettons en évidence l’intérêt particulier de la bande II de transparence atmosphérique ( $3 - 5 \mu m$ ) pour la détection de gaz polluants, en particulier les Composés Organiques Volatils (COV). Ce cadre formera le contexte applicatif privilégié de notre travail, en particulier la détection de méthane et de vapeur d’eau ( $H_2O$  faisant figure d’interférent atmosphérique néfaste pour la détection de  $CH_4$ ). Nous présentons également dans ce chapitre les bases permettant de comprendre le fonctionnement des sources DROPO et Supercontinuum.

Dans le deuxième chapitre, après quelques rappels sur la théorie de l’estimation, nous élaborons des modèles de signal et de bruit pour les signaux de spectroscopie DROPO et Supercontinuum. A partir des modèles développés, nous décrivons comment sont calculées les performances théoriques en matière de quantification de concentration de gaz. Enfin, nous développons des estimateurs multi-gaz adaptés aux caractéristiques des signaux modélisés et nous comparons, par des simulations statistiques, leurs performances aux évaluations théoriques calculées précédemment.



Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus en utilisant un DROPO. Le rayonnement issu du DROPO est rétro-diffusé sur une cible à une distance de plusieurs dizaines de mètres. Nous présentons alors les résultats d'estimation simultanée de concentration atmosphérique (intégrée sur le trajet optique) en vapeur d'eau et en méthane autour de  $3315\text{ nm}$ .

Enfin, le quatrième et dernier chapitre expose les résultats obtenus à l'aide de sources supercontinuum en proche et moyen infrarouge. Dans un premier temps, des mesures à distance de la concentration en vapeur d'eau atmosphérique (intégrée sur le trajet optique) et de la quantité de méthane contenue dans une cellule sont effectuées entre  $1300\text{ nm}$  et  $1400\text{ nm}$  à l'aide d'une source commerciale. Dans un second temps, nous décrivons la source supercontinuum en bande II développée au laboratoire. Le rayonnement de cette source est mesuré à l'aide d'un spectrographe que nous avons réalisé et calibré. Ces deux éléments constituent le banc de spectroscopie en bande II que nous employons pour effectuer des mesures rapides de la quantité de méthane présente dans une cellule de gaz. Nous comparons enfin les performances statistiques d'estimations obtenues aux performances théoriques.

# Chapitre 1

## Contexte de la thèse : de nouvelles sources laser pour la spectroscopie d'absorption infrarouge

### 1.1 Introduction

Dans ce travail de thèse, nous allons utiliser de nouvelles sources laser afin de mesurer, via la technique de spectroscopie d'absorption infrarouge, la concentration de différentes espèces chimiques pouvant être présentes dans un mélange gazeux. Dans ce premier chapitre, nous rappelons tout d'abord les bases fondamentales concernant le processus d'absorption du rayonnement infrarouge par des espèces, et nous définissons les différentes grandeurs et unités qui nous seront utiles pour l'ensemble de ce mémoire. Après avoir rappelé également quelques notions d'optique non linéaire, nous décrivons le fonctionnement des deux types de sources utilisées pendant cette thèse : Oscillateur Paramétrique Optique Doublement Résonnant (DROPO) et laser Supercontinuum, tout en montrant leur potentiel pour la spectroscopie d'absorption infrarouge.

## 1.2 Rappels de spectroscopie d'absorption infrarouge

### 1.2.1 Niveaux d'énergie d'une molécule

Les résultats de la mécanique quantique nous apprennent que les niveaux d'énergie dans une molécule sont quantifiés. De plus, dans le cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, les mouvements électroniques et nucléaires sont découplés. L'énergie d'une molécule peut alors être décrite par la relation suivante :

$$E = E^{elec} + E^{vib} + E^{rot} \quad (1.1)$$

où chaque terme représente respectivement l'énergie associée aux électrons (énergie électronique), aux mouvements des noyaux des atomes autour de leur position d'équilibre (énergie de vibration) et à la rotation de la molécule (énergie de rotation).

L'écart d'énergie entre les différents niveaux est donné par :

$$\Delta E = \Delta E^{elec} + \Delta E^{vib} + \Delta E^{rot} \quad (1.2)$$

avec

$$\Delta E^{elec} \gg \Delta E^{vib} \gg \Delta E^{rot} \quad (1.3)$$

Les différences d'énergie entre les niveaux rotationnels, vibrationnels et électroniques conduisent à des transitions d'absorption dans trois domaines spectraux relativement séparés :

- spectre de rotation pure ( $\Delta E^{elec} = \Delta E^{vib} = 0$ ) de l'infrarouge lointain au domaine des micro-ondes ( $0,5$  à  $10 \text{ cm}^{-1}$ ),
- spectre de vibration-rotation ( $\Delta E^{elec} = 0$ ), de l'infrarouge proche à l'infrarouge lointain ( $10$  à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ),
- spectre électronique ( $\Delta E^{elec} \neq 0$ ), de l'ultraviolet au visible ( $10^4$  à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Ce sont les spectres de vibration-rotation qui nous intéressent dans ce mémoire, correspondant au domaine optique de l'infrarouge.

## 1.2.2 Les modes de vibration-rotation des molécules

### Vibration d'une molécule diatomique

Dans le cas d'une molécule diatomique, la liaison inter-atomique est classiquement représentée comme un oscillateur harmonique. La fréquence de vibration de l'oscillateur  $\omega_0$  dépend des masses des deux atomes (notées  $m_1$  et  $m_2$  respectivement) et de la force de rappel qui s'exerce entre eux, différente si la liaison covalente est simple, double ou triple :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.4)$$

avec  $k$  la constante de raideur du ressort simulant la liaison atomique et  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)}$  la masse réduite du système.

### Modes de vibration d'une molécule polyatomique

Dans le cas de molécules plus complexes composées de  $N$  atomes, chaque atome dispose de trois degrés de liberté associés à ses possibilités de déplacement dans les trois directions de l'espace. L'ensemble de la molécule possède donc  $3 \times N$  degrés de liberté, auxquels il faut retrancher les trois degrés correspondant au déplacement global de la molécule dans l'espace et les trois degrés de rotation de la molécule autour de chacun de ses axes. Le nombre total de degrés de liberté d'une molécule est donc  $3 \times N - 6$  ( $3 \times N - 5$  dans le cas d'une molécule linéaire), auxquels correspondent autant de modes possibles de vibrations avec leurs fréquences associées. Dans la partie expérimentale de notre travail, nous nous intéresserons notamment à la détection des molécules d'eau et de méthane. La molécule d'eau est une molécule non linéaire constituée de trois atomes, et présente donc  $3 \times 3 - 6 = 3$  modes de vibration. Ces modes sont représentés en figure 1.1. La molécule de méthane, quant à elle, est constituée de cinq atomes, et présente donc  $3 \times 5 - 6 = 9$  modes de vibration. Cependant, parmi ces 9 modes, plusieurs présentent les mêmes fréquences de vibration (on parle de dégénérescence) du fait de la symétrie élevée de la molécule, de sorte qu'il ne demeure que 4 fréquences de vibrations distinctes. Les fréquences des vibrations fondamentales pour ces deux molécules sont rappelées dans le tableau 1.1 [1, 2].

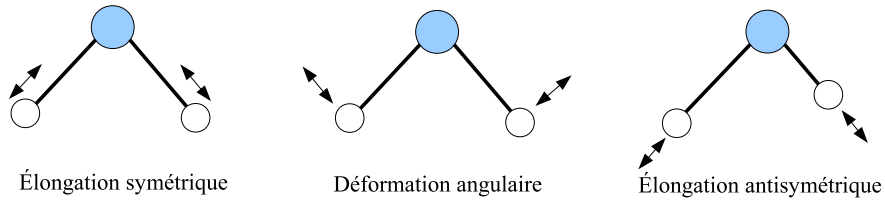


FIGURE 1.1 – Modes de vibration de la molécule d'eau

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
$CH_4$	2917 $cm^{-1}$	1534 $cm^{-1}$	3019 $cm^{-1}$	1306 $cm^{-1}$
$H_2O$	3657 $cm^{-1}$	1595 $cm^{-1}$	3756 $cm^{-1}$	

TABLE 1.1 – Fréquences de vibration des modes fondamentaux de  $CH_4$  et de  $H_2O$ . Les fréquences en gris sont inactives dans l'infrarouge. [1]

### Impact des modes de rotation

Si une molécule n'effectuait que des mouvements de vibration pure, son spectre d'absorption ne présenterait de pics d'absorption qu'au niveau de ses fréquences de vibration, et de ses harmoniques (*overtones* en anglais). Ces overtones apparaissent à cause du caractère anharmonique des liaisons atomiques. En réalité les mouvements moléculaires consistent en des associations de vibrations et de rotations. C'est pourquoi on observe des groupes de transitions autour des fréquences de vibration pure des molécules. Un grand nombre de ces fréquences sont répertoriées dans des bases de données spectroscopiques telle que HITRAN [1] ou GEISA [3]. A partir de ces bases, qui renferment également quantités d'autres informations sur les transitions moléculaires, on peut calculer les sections efficaces d'absorption d'un grand nombre d'espèces moléculaires (42 dans HITRAN 2008).

### Conditions d'interaction rayonnement-molécule

Pour qu'il y ait interaction entre une onde électromagnétique et une molécule, il faut nécessairement qu'il y ait couplage électrique entre le rayonnement appliqué et la molécule. Ceci suppose de réunir deux conditions qui se traduisent en mécanique quantique par l'existence de règles de sélection pour les transitions d'absorption.

Tout d'abord, l'énergie des photons du rayonnement incident doit correspondre à celle d'une transition de vibration-rotation (au profil spectral des raies près

dont il sera question dans le paragraphe suivant).

Ensuite, le moment dipolaire de la molécule doit être modulé par le mouvement de vibration-rotation de la molécule. Si un mode de vibration n'induit pas de variation de moment dipolaire, il ne peut pas y avoir d'absorption à la fréquence correspondante. Cette condition exclut du champ de la spectroscopie d'absorption infrarouge toutes les molécules diatomiques homonucléaires, telles  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , mais aussi certains modes de vibration de molécules polyatomiques. Par exemple, les modes d'élongation symétrique et de déformation symétrique de la molécule de  $CH_4$ , n'induisent pas de modification du moment dipolaire. Il n'y a donc pas d'absorption aux fréquences de résonance de ces modes de vibration 1.1.

### 1.2.3 Section efficace d'absorption : intensité et profil des raies

La section efficace d'absorption  $\rho_k$  (en  $cm^2/molécule$ ) pour une transition d'indice  $k$  peut être modélisée de la façon suivante :

$$\rho_k(\sigma, T, P) = S_k(T) \times f(\sigma, T, P) \quad (1.5)$$

où  $S_k(T)$  est l'intensité de la raie correspondant à la transition  $k$  (en  $cm^{-1}/(molécule/cm^{-2})$ ) et  $f(\sigma, T, P)$  (en  $cm$ ) est une fonction normalisée représentant le profil de la raie d'absorption.

#### Intensité de la raie d'absorption

Dans un milieu à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$ , l'intensité de la raie correspondant à la transition  $k$  est donnée par la relation suivante :

$$S_k(T) = S_k(T_0) \cdot \frac{Q_k(T_0)}{Q_k(T)} \cdot \frac{1 - e^{-hc \frac{\sigma_k}{k_B T}}}{1 - e^{-hc \frac{\sigma_k}{k_B T_0}}} \cdot e^{-\frac{E_k}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (1.6)$$

où :

- $Q_k(T)$  est la distribution de population sur les niveaux d'énergie de la molécule (fonction de partition),
- $c$  est la vitesse de la lumière ( $m.s^{-1}$ ),  $h$  la constante de Plank ( $J.s$ ),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ ),
- $E_k$  est l'énergie de la transition à  $\sigma_k$  ( $J$ ),
- $\sigma_k$  est le nombre d'onde central de la transition dans le vide,

- $S_k(T_0)$  est l'intensité de la raie d'absorption à la température  $T_0$  de référence,
- $T_0$  est la température de référence (296 K dans la base de données HITRAN).

### Profil de la raie d'absorption

La fonction  $f(\sigma, T, P)$  décrit l'élargissement spectral de la raie d'absorption. Le profil de raie dépend des paramètres thermodynamiques du milieu ainsi que des paramètres propres à chaque transition. Il est centré sur le nombre d'onde  $\sigma_k$  à un petit décalage près en nombre d'onde dû à la pression.

**Le profil de Lorentz** est une bonne approximation pour les basses couches atmosphériques. Il modélise l'élargissement spectral dû aux collisions entre les molécules.

$$f_L(\sigma, P, T) = \frac{1}{\pi\gamma_L} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\sigma-\sigma_c}{\gamma_L}\right)^2 + 1} \quad (1.7)$$

où

- $\sigma_c$  est la fréquence centrale de la transition,
- $\gamma_L$  est la demi-largeur à mi-hauteur du profil.

La largeur totale à mi-hauteur d'une raie d'absorption est donnée par l'expression 1.8. Elle se calcule à l'aide de coefficients issus de la base HITRAN. Autour de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  et à pression atmosphérique, cette largeur est de l'ordre de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  ( $3 \text{ GHz}$ ). Il s'agit d'un ordre de grandeur important auquel nous ferons référence dans la suite de ce manuscrit.

$$\gamma_L = \left[ (1-q)\alpha_{L_a}^0 + q\alpha_{L_s}^0 \right] \left( \frac{P}{P_0} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \quad (1.8)$$

où

- $\alpha_{L_a}^0$  est le coefficient d'élargissement des raies dû aux collisions entre la molécule et les molécules d'air ,
- $\alpha_{L_s}^0$  est le coefficient d'auto-élargissement des raies,
- $q$  est la proportion de gaz dans le mélange ( $q \approx 0$  dans le cas d'un gaz à l'état de trace),
- $\gamma$  est le coefficient d'élargissement dû à la température,
- $P, P_0, T$  et  $T_0$  sont les pressions et les températures (ambiantes et de références).

**Le profil Doppler** (gaussien) est, quant à lui, bien adapté pour décrire le profil de raie dans les hautes couches atmosphériques, ou les gaz à basse pression. Dans ce modèle, c'est l'élargissement dû à l'agitation thermique qui domine.

$$f_D(\sigma, P, T) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\gamma_D} \cdot \sqrt{\ln 2} \cdot \exp\left(-\ln 2 \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_c}{\gamma_D}\right)^2\right) \quad (1.9)$$

où  $\gamma_D$  est la demi-largeur à mi-hauteur du profil (de l'ordre de  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  typiquement). Ce coefficient se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$\gamma_D = \sigma_c \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}} \quad (1.10)$$

où  $m$  est la masse de la molécule,  $c$  la vitesse de la lumière et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

**Le profil de Voigt**, résultat de la convolution des deux profils précédents, est utilisable pour les hautes comme pour les basses pressions. Dans des conditions de température et de pression ambiante, ce profil est dominé par l'effet d'élargissement dû aux collisions et il est donc peu différent du profil de Lorentz. Les spectres calculés dans ce mémoire sont obtenus en utilisant le profil de Voigt, approximé par la formule de Whiting (Eq. 1.9) [4]. Tous les paramètres numériques nécessaires au calcul sont donnés dans la base HITRAN [1]. Les profils sont tronqués à  $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$  du centre de raie afin d'éviter de donner un poids inapproprié aux ailes de raies lorentziennes, et l'on retranche du profil sa valeur calculée à  $25 \text{ cm}^{-1}$  pour supprimer tout effet de piédestal [5].

$$f_V(\sigma, P, T) = A_0 \cdot \left[ (1 - z) \exp(-4 \ln 2 \Delta^2) + \frac{z}{1 + 4\Delta^2} + 0.016(1 - z) \cdot z \cdot \left[ \exp(-0.4 \cdot \Delta^{2.25}) - \frac{10}{10 + \Delta^{2.25}} \right] \right] \quad (1.11)$$

Avec :

- $A_0 = 1 / (2\gamma_V (1.065 + 0.447z + 0.058z^2))$ ,
- $z = \gamma_L / \gamma_V$ ,
- $\gamma_V = \frac{1}{2} \left( 1.0692\gamma_L + \sqrt{0.86639\gamma_L^2 + 4\gamma_G^2} \right)$  la largeur du profil de Voigt,
- $\Delta = \left| \frac{\sigma - \sigma_c}{2\gamma_V} \right|$  et
- $\gamma_L$  et  $\gamma_G$  les demi-largeurs à mi hauteur des profils Doppler et Lorentzien.



Le profil de Voigt reste cependant une approximation et, dans ce travail, nous ne prenons pas en compte des effets tels que l'effet Dicke, ou le "line mixing". Néanmoins, cette approximation reste valide dans le cadre de ce travail où lon ne s'attache pas à réaliser des mesures à haute résolution du profil spectral.

### 1.2.4 Transmission d'un nuage de gaz : la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert permet de calculer la transmission optique d'un mélange de gaz. Elle s'exprime par :

$$T(\sigma) = \exp\left(-\sum_{i=1}^N \rho_i(\sigma) \cdot \int_0^L c_i(l) dl\right) \quad (1.12)$$

où  $\rho$  est la section efficace d'absorption en  $cm^2/molécule$ ,  $c_i$  la concentration du gaz d'indice  $i$  en  $molécule/cm^3$ , et où l'intégrale sur la distance  $l$  désigne le chemin optique parcouru en  $cm$ .

En notant  $C_i = \frac{1}{L} \int_0^L c_i(l) dl$  la concentration moyenne de l'espèce chimique d'indice  $i$  sur le trajet optique, cette transmission s'écrit :

$$T(\sigma) = \exp\left(-\sum_{i=1}^N \rho_i(\sigma) \cdot C_i L\right) \quad (1.13)$$

Le produit  $C_i L$  est appelé produit concentration-distance (produit CL) pour l'espèce chimique d'indice  $i$ . Les techniques de mesure à distance que nous emploierons dans la partie expérimentale de notre travail, auront pour objectif de mesurer les produits  $C_i L$  de différents gaz sur une ligne de visée.

Pour une étude dans les conditions normales de température et de pression atmosphérique (CNTP :  $P_0 = 101325 Pa$ ,  $T_0 = 296 K$ ), on exprime souvent la loi de Beer-Lambert dans des unités alternatives. Les concentrations de gaz sont en effet souvent exprimées sous forme de rapports volumiques en *ppm* (partie par million), et les distances en mètres. Dans ce cas, on peut définir des sections efficaces en  $ppm^{-1} \cdot m^{-1}$ . La relation de conversion est la suivante :

$$\rho_{ppm^{-1} \cdot m^{-1}} = \rho_{cm^2/molécule} \cdot \frac{P}{k_B \cdot T} \cdot 10^{-10} \quad (1.14)$$

où  $P$  est la pression (en  $Pa$ ),  $T$  la température (en  $K$ ) et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Sauf mention contraire, ce sont ces unités que l'on utilisera désormais dans l'ensemble du manuscrit.

Ci-dessus nous avons présenté la loi de Beer-Lambert dans le cas d'un rayonnement monochromatique. Lorsque ce dernier est polychromatique, si l'on note  $g(\sigma)$  la fonction normalisée (i.e. d'intégrale unitaire) représentant la densité spectrale d'énergie du rayonnement autour du nombre d'onde  $\sigma_0$ , alors la transmission effective à  $\sigma_0$  peut être calculée via l'équation suivante :

$$T_{eff}(\sigma_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\sum_{i=1}^N \rho_i(\sigma) \cdot C_i L\right) \cdot g(\sigma) d\sigma \quad (1.15)$$

Cette dernière équation nous sera utile dans la suite de ce mémoire.

### 1.2.5 Absorption des gaz dans la bande II de transparence atmosphérique

Dans l'atmosphère, les gaz les plus abondants sont le diazote, le dioxygène et l'argon. Cependant, aucun des trois n'absorbe le rayonnement infrarouge de manière significative, comme nous l'avons vu plus haut (espèces diatomiques homonucléaires pour  $N_2$  et  $O_2$ , monoatomique pour l' $Ar$ ). Viennent ensuite la vapeur d'eau  $H_2O$  et le dioxyde de carbone  $CO_2$ , qui sont des molécules absorbant le rayonnement infrarouge. Du fait de leurs importantes concentrations dans l'atmosphère (jusqu'à 40 000 *ppm* environ pour  $H_2O$ , de l'ordre de 380 *ppm* pour  $CO_2$ ), ces gaz sont capables d'absorber sur de brefs trajets optiques la totalité du rayonnement dans certaines bandes de fréquences. C'est pourquoi l'atmosphère présente des bandes de transparence (encore appelées fenêtres de transparence) limitées par des bandes d'opacité (voir figure 1.2).

La bande II de transparence atmosphérique s'étire d'environ 3  $\mu m$  à 5  $\mu m$ , limitée des deux côtés par les bandes d'absorption de la vapeur d'eau, et coupée entre 4,2  $\mu m$  et 4,4  $\mu m$  par une bande d'absorption du  $CO_2$ . La figure 1.3 représente la transmission atmosphérique haute résolution pour 100 *m* de propagation. La bande II est très intéressante pour des applications de télédétection de gaz dans l'atmosphère. En effet, outre sa transparence, un grand nombre d'espèces chimiques polluantes ou toxiques y présentent des sections efficaces d'absorption importantes. Ceci est illustré sur la figure 1.4, qui montre les sections efficaces d'absorption de différents gaz sur un domaine spectral allant de 3  $\mu m$  à 5  $\mu m$ . On y trouve notamment des gaz à effet de serre comme  $N_2O$ , de nombreux Composés Organiques Volatiles (COV) tels

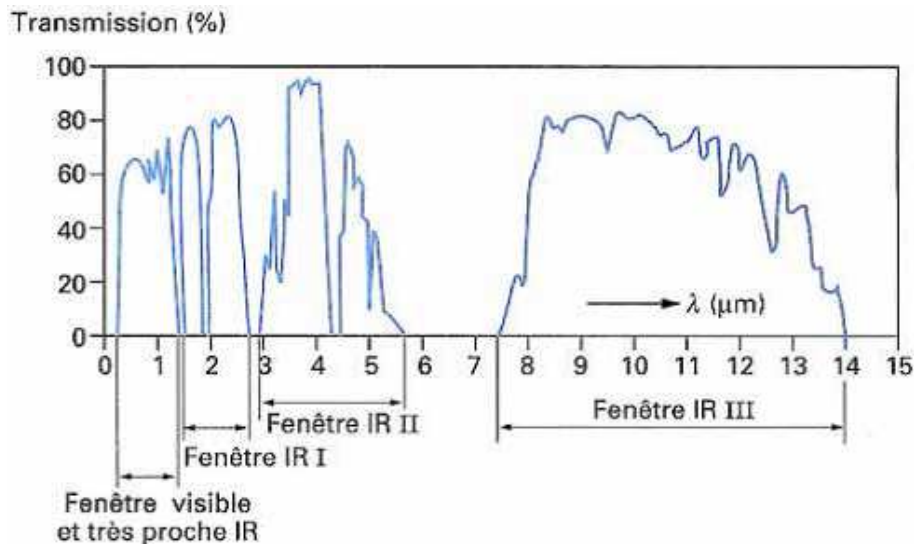


FIGURE 1.2 – Bandes de transmission de l'atmosphère sur 2 km au sol [6].

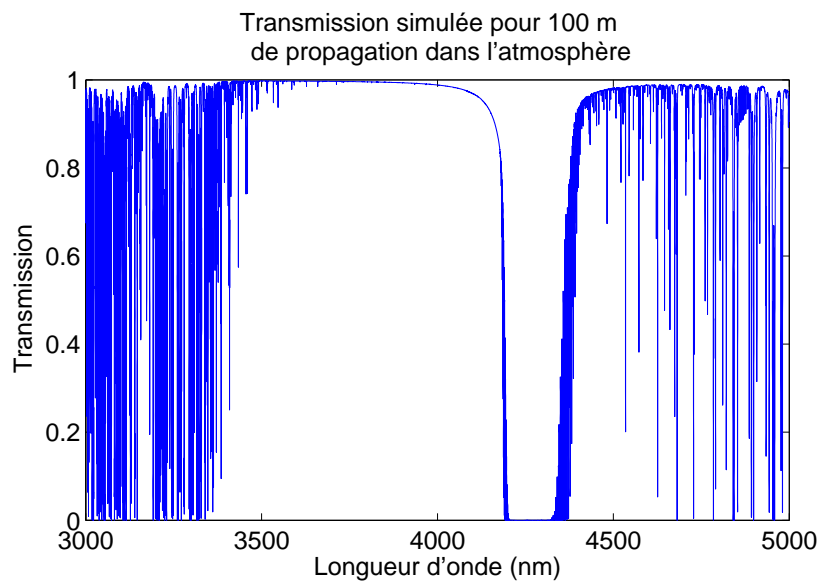


FIGURE 1.3 – Transmission atmosphérique simulée pour une propagation de 100 m dans l'atmosphère. La transmission est limitée par l'absorption de l'eau (10 000 ppm) sur les extrémités de la fenêtre et le pic d'absorption autour de 4,2  $\mu\text{m}$  est dû à l'absorption du  $\text{CO}_2$  (380 ppm).

que  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ , des polluants issus de combustions comme  $\text{NO}_2$  ou encore des gaz toxiques comme  $\text{HCl}$ .

Il est donc particulièrement utile de développer dans la bande II des méthodes de spectroscopie à "large couverture spectrale", c'est-à-dire capable de quantifier avec précision le plus grand nombre possible de gaz, et de distinguer les

signatures des gaz cibles (par exemple le méthane issu d'une fuite de gaz dans une conduite) de celles des gaz dits interférents (par exemple la vapeur d'eau ambiante).

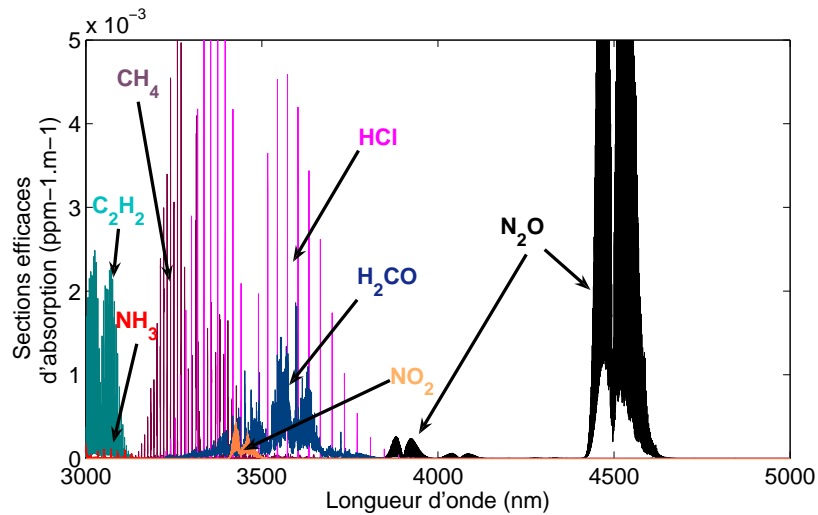


FIGURE 1.4 – Sections efficaces d'absorption de différents gaz entre  $3 \mu\text{m}$  et  $5 \mu\text{m}$

A l'ONERA, les recherches de ces dernières années ont récemment conduit à la démonstration de deux nouvelles sources capables de couvrir de larges couvertures spectrales en bande II. Ces deux sources ont toutefois des propriétés et des modes de fonctionnement très différents.

La première est un OPO doublement résonnant qui génère un rayonnement monochromatique, accordable en fréquence sur une grande plage spectrale.

La seconde est une source Supercontinuum fibrée, qui génère un rayonnement instantanément large bande. L'enjeu de cette thèse est d'évaluer, par l'analyse théorique et par des tests expérimentaux, le potentiel, voire la complémentarité de ces deux sources pour les applications de télédétection de gaz dans l'atmosphère.

Mais avant d'en venir au cœur du sujet, il est important de présenter plus précisément les propriétés de ces deux sources, ainsi que les phénomènes mis en jeu dans leur fonctionnement.

## 1.3 Rappels d'optique non linéaire

Le fonctionnement des sources OPO comme des sources supercontinuum repose sur la génération de nouvelles fréquences optiques (en bande II dans notre cas) à partir de lasers de pompe de longueurs d'onde plus courtes, plus faciles à générer. Cette conversion de fréquence est rendue possible par les phénomènes d'optique non linéaire. Après de brefs rappels fondamentaux d'optique non linéaire, nous détaillons le fonctionnement et les propriétés de l'OPO doublement résonnant et de la source Supercontinuum que nous avons utilisés au cours de cette thèse.

### 1.3.1 Origine des effets non linéaires

En optique linéaire, sous l'action du champ électrique  $\vec{E}$  associé à la propagation d'une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ , les nuages électroniques des atomes constituant le milieu se déforment, créant un ensemble de dipôles électriques. Ces derniers rayonnent à leur tour un champ électromagnétique, proportionnel au champ  $\vec{E}$  incident, et à la même fréquence  $\nu$ . On appelle polarisation  $\vec{P}$  du milieu la somme de tous les moments dipolaires élémentaires. En optique linéaire,  $\vec{P}$  est donc proportionnel au champ électrique  $\vec{E}$ .

L'optique non linéaire s'est développée depuis l'invention du laser, seule source de rayonnement optique permettant d'obtenir des niveaux d'éclairement suffisants pour modifier les propriétés optiques du milieu éclairé. En effet, lorsque le champ incident est très important, la polarisation  $\vec{P}$  développée par le milieu s'écrit comme la somme d'une polarisation linéaire  $P_L$  (proportionnelle au champ incident) et d'une polarisation non-linéaire  $P_{NL}$  (non proportionnelle au champ incident). A la position  $\vec{r}$  et à l'instant  $t$ , la polarisation s'écrit de la façon suivante :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_L(\vec{r}, t) + \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) \quad (1.16)$$

Avec :

$$\vec{P}_L = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.17)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique du vide et  $\chi$  la susceptibilité linéaire du milieu, et

$$\vec{P}_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (1.18)$$

où  $\chi^{(i)}$  est le tenseur de susceptibilité d'ordre  $i$  : il s'agit d'un tenseur de rang  $i + 1$ . On voit que les réponses du milieu proportionnelles à  $\chi^2$  et  $\chi^3$  font

respectivement intervenir le champ incident à la puissance deux ou trois, ou font intervenir 2 ou 3 champs électriques différents.

C'est le terme  $P_{NL}$  de polarisation non linéaire qui permet au milieu de rayonner un champ électromagnétique à de nouvelles fréquences, harmoniques ou combinaisons des fréquences des champs incidents.

### 1.3.2 Processus non linéaires d'ordres deux et trois

Le tableau 1.2 résume les différents processus non linéaires d'ordre 2 et 3. Ces processus mettent en jeu plusieurs champs électriques à des fréquences différentes (ou plusieurs fois le même) et la fréquence du rayonnement généré est une combinaison des fréquences des rayonnements incidents. La règle fondamentale de la **conservation de l'énergie** impose alors que la somme des énergies des photons issus du processus non linéaire soit égale à celle des photons incidents.

Ordre	Processus physique	Terme non linéaire
2	Doublage et somme de fréquences Rectification optique Génération paramétrique Effet Pockels	$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2)$ $\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$ $\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2; \omega_1, -\omega_2)$ $\chi^{(2)}(\omega; \omega, 0)$
3	Triplage de fréquences Mélange à quatre ondes Effet Kerr optique, autofocalisation Diffusion Raman, Brillouin	$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ $\chi^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 \pm \omega_3; \omega_1, \omega_2, \pm\omega_3)$ $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$ $\chi^{(3)}(\omega \pm \omega_V; \omega, -\omega, \omega \pm \omega_V)$

TABLE 1.2 – Liste des principaux processus non linéaires d'ordre 2 et 3. Par convention, on note  $\chi^{(2)}(\omega_s; \omega_1, \omega_2)$  le terme non linéaire d'ordre 2 pour lequel  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont les fréquences des photons incidents et  $\omega_s = \omega_1 + \omega_2$  la fréquence du photon issu du processus non linéaire. Pour l'ordre 3 on note  $\chi^{(3)}(\omega_s; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$  avec  $\omega_s = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$  [7].

Dans le cas de l'OPO, le processus non linéaire mis en jeu est un processus d'ordre deux se produisant dans un cristal non linéaire (comme le niobate de lithium) : la génération paramétrique. Il permet de convertir une source de pompe (dans notre cas à 1064 nm) en un rayonnement appelé *Signal* dans le proche infrarouge et un autre appelé *Complémentaire* en bande II.

Par contre, dans le cas du laser Supercontinuum fibré, le milieu est un verre, c'est-à-dire un milieu centro-symétrique par nature : les effets d'ordre deux ne peuvent dès lors pas se manifester. C'est donc grâce à un ensemble de processus

non linéaires d'ordre trois, comme le mélange quatre ondes ou l'effet Raman, qu'il est possible de générer un rayonnement en bande II en partant d'une source de pompe dans le proche infrarouge (à  $2 \mu m$  dans notre cas).

### 1.3.3 L'accord de phase

Pour que l'efficacité de conversion de fréquences soit maximale, il faut de plus que les phases relatives entre les différentes ondes soient maintenues lors de la propagation dans le milieu afin d'assurer une interférence constructive entre les ondes et de maintenir le sens du transfert d'énergie. C'est ce que l'on appelle la condition d'accord de phase. Elle s'exprime en fonction des vecteurs d'onde des différents rayonnements en jeu lors du processus non linéaire et s'interprète comme la conservation de l'impulsion des photons.

Par exemple, dans le cas de la génération paramétrique, la condition d'accord de phase s'écrit :

$$\vec{k}_{\omega_1} = \vec{k}_{\omega_2} + \vec{k}_{\omega_1 - \omega_2} \quad (1.19)$$

En supposant les vecteurs d'onde colinéaires, la relation d'accord de phase 1.19 devient  $n_{\omega_1}\omega_1 = n_{\omega_2}\omega_2 + n_{\omega_1 - \omega_2}(\omega_1 - \omega_2)$ . Cette relation peut, par exemple, être vérifiée dans des matériaux biréfringents pour lesquels l'indice optique est différent suivant deux directions de polarisation orthogonales. On parle alors d'accord de phase par biréfringence. Une autre manière d'obtenir l'accord de phase est d'introduire périodiquement un déphasage de  $\pi$  entre les ondes afin de compenser le désaccord de phase s'établissant lors de la propagation. On parle de quasi-accord de phase. Cette dernière méthode d'accord de phase est mise en oeuvre dans les OPO présentés dans la suite de ce mémoire.

## 1.4 Oscillateur Paramétrique à Cavité Doublement Résonnante (DROPO)

### 1.4.1 Principe de fonctionnement d'un DROPO et effet Vernier

#### Principe général de fonctionnement de l'OPO

Le processus non linéaire sur lequel se fonde le fonctionnement des OPO est la génération paramétrique. Dans le cas d'un OPO, un seul laser incident à la fréquence  $\omega_P$ , est utilisé : le *laser de Pompe*. Le rayonnement de cette source primaire est alors converti en deux rayonnements appelés *Signal* et *Complémentaire* (*Signal* et *Idler* en anglais) aux fréquences respectives  $\omega_S$  et  $\omega_C$  (par convention  $\omega_S > \omega_C$ ). La conservation de l'énergie implique la relation suivante :

$$\omega_P = \omega_S + \omega_C \tag{1.20}$$

Le processus de conversion paramétrique débute par le mélange de photons pompe avec les fluctuations quantiques du champ électromagnétique aux fréquences  $\omega_S$  et  $\omega_C$ . Dans les conditions d'accord de phase, l'énergie du laser de Pompe se distribue vers les rayonnements Signal et Complémentaire qui sont alors amplifiés.

Les fréquences  $\omega_S$  et  $\omega_C$  sont fixées par la condition d'accord de phase, et c'est en agissant sur ce paramètre (en modifiant par exemple la température du cristal) que l'on peut accorder les fréquences d'émission sur un domaine de plusieurs centaines de nanomètres. Il s'agit d'un des atouts majeurs de ce type de source.

En plaçant le cristal non linéaire dans une cavité résonnante, on forme un Oscillateur Paramétrique Optique. Les OPO peuvent prendre plusieurs formes :

- OPO simplement résonnant (SROPO) où seul un des rayonnements (Signal ou Complémentaire) oscille dans la cavité,
- OPO doublement résonnant (DROPO) où les deux rayonnements issus du processus d'amplification oscillent,
- OPO triplement résonnant (TROPO) où le laser de pompe oscille également.

Dans la suite de ce mémoire, nous nous intéresserons particulièrement aux OPO Doublement Résonnant (DROPO) qui présentent l'avantage, de par l'oscillation des rayonnements Signal et Complémentaire, d'avoir un seuil d'oscillation plus



bas qu'un SROPO, sans avoir la complexité d'un TROPO.

### OPO doublement résonnant : effet Vernier

La particularité des OPO développés à l'ONERA est d'utiliser un résonateur composé de deux cavités dont les longueurs sont ajustables indépendamment, l'une oscillant à la fréquence  $\omega_S$  et l'autre à  $\omega_C$ . La figure 1.5 présente le principe de fonctionnement d'un OPO doublement résonnant à cavités séparées.

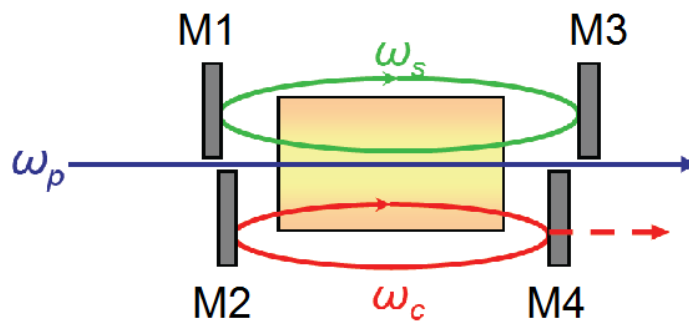


FIGURE 1.5 – Principe de fonctionnement d'un OPO doublement résonnant à cavités séparées

Les fréquences pouvant résonner dans ce type d'oscillateur doivent satisfaire les conditions suivantes :

- le rayonnement Signal doit être en résonance avec au moins un mode de la cavité  $M_1 - M_3$  (sa fréquence  $\nu_S$  doit être un multiple de  $c/2L$  où  $L$  est la longueur de la cavité, ainsi le déphasage pour cette onde est nulle sur un aller-retour),
- le rayonnement Complémentaire doit être en résonance avec au moins un mode de la cavité  $M_2 - M_4$ ,
- la conservation de l'énergie doit être respectée (équation 1.20).

La fréquence des modes d'une cavité dépend de sa longueur. Par conséquent, il est toujours possible de satisfaire les trois conditions énoncées précédemment en ajustant la longueur des cavités. En outre, en choisissant des longueurs de cavité légèrement différentes ( $\approx 10\%$ ), il est possible de générer un rayonnement très pur spectralement : on parle d'affinement spectral par effet Vernier. Comme le montre la figure 1.6, il n'existe alors qu'une seule coïncidence entre les cavités Signal et Complémentaire dans la bande de gain paramétrique, représentée en

bleu. Par conséquent, un seul couple de fréquences satisfait les trois conditions : l'OPO est monomode.

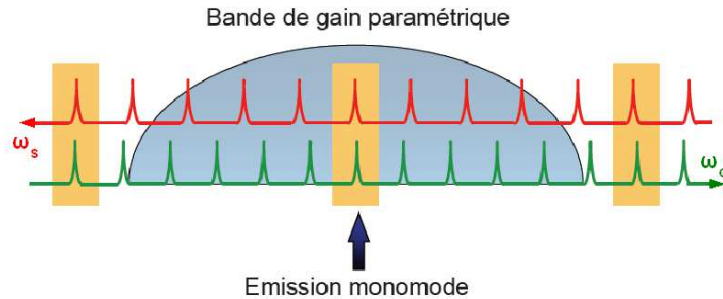


FIGURE 1.6 – Détermination du point de fonctionnement d'un DROPO à partir d'un diagramme de Giordmaine et Miller [8]. Dans ce diagramme, les axes vert et rouge représentent les fréquences Signal et Complémentaire. Ceux-ci sont orientés dans des sens opposés afin de satisfaire à la conservation de l'énergie, à chaque position de l'axe la relation  $\omega_P = \omega_S + \omega_C$  est vérifiée. Les pics représentent les modes des cavités Signal et Complémentaire. Les cavités ayant des longueurs légèrement différentes, l'écart entre deux modes consécutifs (Intervalle Spectral Libre, ISL) est différent pour chaque cavité. Les rectangles jaunes surlignent les couples de fréquences  $\omega_S$  et  $\omega_C$  pour lesquelles les deux cavités seront résonnantes simultanément. La zone bleue correspond à la bande de gain paramétrique et l'on voit que l'OPO sera monomode s'il n'y a qu'une coïncidence dans la bande de gain.

### Avantages de cette technologie

Le premier avantage de cette technologie est qu'elle permet d'obtenir un rayonnement de grande finesse spectrale ( $< 0,01 \text{ cm}^{-1}$ ). De plus, les DROPO peuvent couvrir un large domaine d'accordabilité, de l'ordre de la dizaine de  $\text{cm}^{-1}$  en ajustant uniquement les longueurs de cavité, et jusqu'à plusieurs centaines de  $\text{cm}^{-1}$  si on modifie également la température du cristal. Ceci permet d'adresser les raies d'absorption de nombreuses espèces chimiques avec une unique source.

En outre, cette architecture n'utilise pas d'éléments tels que les filtres Fabry-Perot ou des réseaux en configuration Littrow pour rendre l'OPO monomode [9]. Cela confère aux DROPO un gain en terme de compacité et un seuil d'oscillation très bas.

Enfin, il est possible d'ajouter, à la sortie du DROPO, un ou plusieurs étages d'amplification permettant d'atteindre de fortes puissances. Cela permet d'en-

visager, dans un avenir proche, des expériences de LIDAR pour la télédétection de gaz multiples utilisant cette architecture.

### 1.4.2 Potentiel des DROPO pour la spectroscopie d'absorption

#### Mesure des raies d'absorption par balayage continu en longueur d'onde

La mesure des raies d'absorption par balayage continu des longueurs d'onde constitue la technique de base pour la quantification de gaz. Dans la bande II, qui nous intéresse particulièrement ici, Persijn *et al.* [10] ont par exemple développé un OPO monomode simplement résonnant accordable entre  $2393\text{ nm}$  et  $3505\text{ nm}$ . L'accord continu en longueur d'onde peut s'effectuer, soit en ajustant la longueur d'onde du laser de pompe (sur  $53\text{ GHz}$ ,  $\approx 2\text{ cm}^{-1}$ ), soit en ajustant la position d'un étalon Fabry-Perot dans la cavité de l'OPO (sur  $210\text{ GHz}$ ,  $\approx 7\text{ cm}^{-1}$ ). Le choix de la température du cristal permet enfin de choisir la longueur d'onde centrale d'émission de l'OPO.

La même technique de balayage continu peut également être employée avec un OPO doublement résonnant, comme par exemple celui développé par Antoine Berrou [11] pendant sa thèse à l'Onera et qui est représenté en figure 1.7.

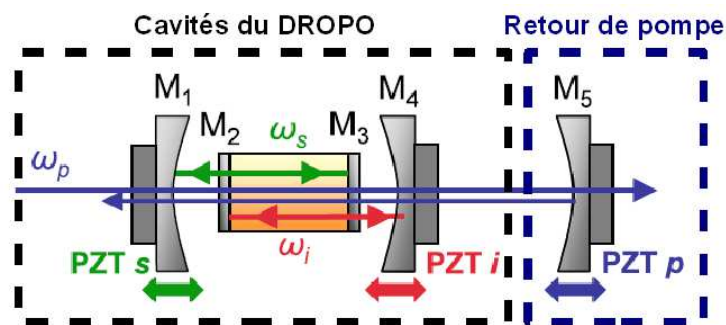


FIGURE 1.7 – Schéma de principe d'un DROPO à cavités imbriquées [11]

Dans cet exemple, les miroirs  $M_2$  et  $M_3$  sont directement déposés sur les faces du cristal, ce qui apporte une grande compacité à cette architecture puisque les deux cavités Signal ( $M_1 - M_3$ ) et Complémentaire ( $M_2 - M_4$ ) sont imbriquées. En modifiant simultanément la longueur des deux cavités

à l'aide de cales piézo-électriques (PZT), il est possible de modifier de façon continue la longueur d'onde d'émission de l'OPO sur une largeur spectrale de  $90 \text{ GHz}$  ( $3 \text{ cm}^{-1}$ ) sans ajustement thermique. Le double passage de la pompe (miroir  $M_5$ ) permet, quant à lui, de réduire la sensibilité de l'OPO aux réflexions parasites du rayonnement pompe en maîtrisant la phase des trois ondes au retour. Les raies d'absorption de différentes espèces chimiques ont été mesurées comme  $N_2O$  par exemple (figure 1.8) et comparées qualitativement à des simulations HITRAN. Cependant, le balayage continu implique un contrôle précis et simultané des longueurs des deux cavités et du retour de pompe (position du miroir  $M_5$ ).

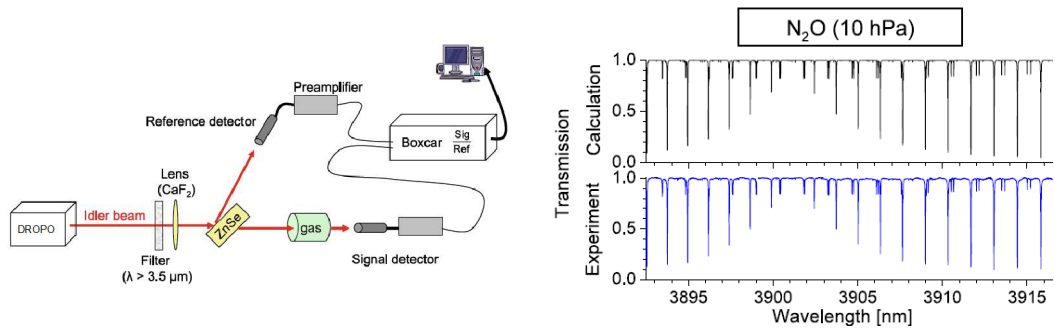


FIGURE 1.8 – Montage expérimental de la mesure de transmission d'une cellule de gaz [11], spectre de transmission de  $N_2O$  et comparaison avec une modélisation HITRAN

### Balayage spectral par sauts de mode

Une autre méthode de balayage moins contraignante que la précédente, et développée à l'Onera par Bertrand Hardy, consiste à modifier successivement la longueur des cavités. Comme nous l'avons vu en figure 1.6, pour qu'il y ait émission de l'OPO, il faut qu'il y ait coïncidence entre les modes autorisés par les cavités Signal et Complémentaire, c'est à dire qu'elles doivent être résonnantes pour un couple  $\{\omega_S, \omega_C\}$ . En partant d'une position où les deux cavités résonnent et en modifiant la longueur de l'une d'entre elles, ses fréquences de résonance vont se translater et les couples de fréquences résonnant dans les deux cavités passent d'un mode au suivant comme l'illustre la figure 1.9. Les fréquences émises sont alors distantes d'un Intervalle Spectral Libre (ISL), qui est de l'ordre de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . On parle alors de "balayage par sauts de mode".

Une fois la bande gain balayée par sauts de mode (de l'ordre de la dizaine de  $\text{cm}^{-1}$ ), soit une vingtaine de fréquences distinctes séparées de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , on peut modifier la longueur de la seconde cavité en jouant sur la seconde cale

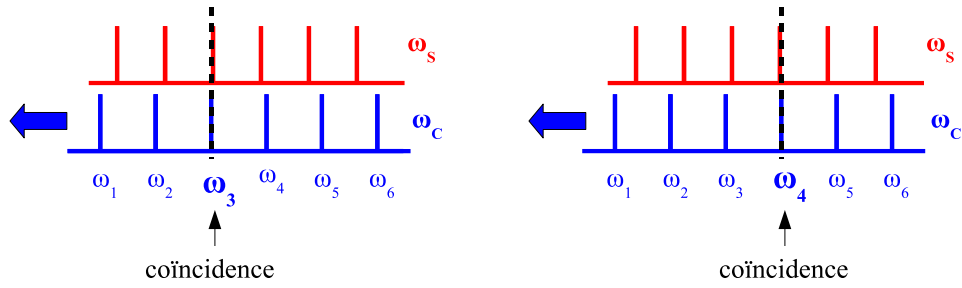


FIGURE 1.9 – Modification de la longueur d'onde d'émission par saut de mode. La modification de la longueur d'une des deux cavité translate les résonances de celle-ci et les coïncidences se déplacent vers le mode suivant.

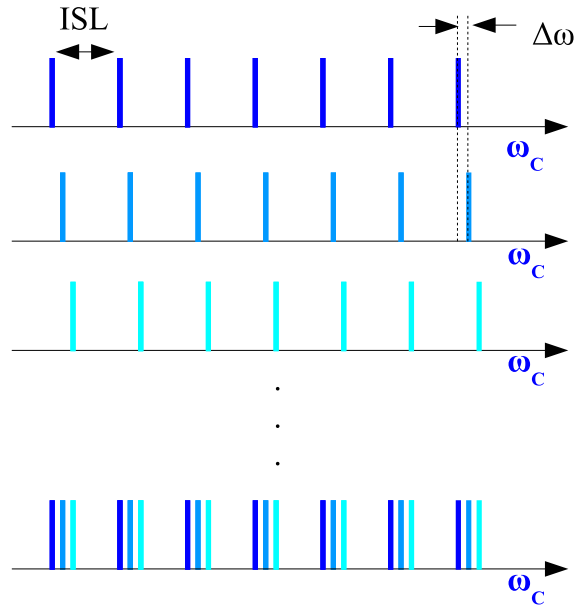


FIGURE 1.10 – Suite de fréquences émises par le DROPO par modification successive de la longueur des deux cavités. Chacune des lignes représente les fréquences émises par saut de mode lors de la modification de la longueur d'une cavité, le passage d'une ligne à l'autre s'effectue en modifiant finement la longueur de l'autre cavité. La dernière ligne correspond à la concaténation de toutes les fréquences émises.

piézo-électrique ce qui a pour effet de translater ses fréquences de résonances d'une quantité notée  $\Delta\omega$ . Cette quantité peut être contrôlée finement et être bien inférieure à l'ISL. On peut alors de nouveau balayer la bande de gain en modifiant la longueur de la première cavité. Au final, en ajustant successivement la longueur de chacune des cavités, une suite de fréquences est émise comme l'illustre la figure 1.10. Ceci permet de décrire finement les raies d'absorption

de manière plus pratique que par balayage continu puisque les longueurs des cavités n'ont pas à être ajustées de manière simultanée, tout en choisissant l'échantillonnage souhaité en fixant la valeur minimale de  $\Delta\omega$ .

La résolution spectrale peut être ajustée simplement en fixant le décalage entre les peignes de modes Signal et Complémentaire : la résolution ultime de cette technique de spectroscopie par effet Vernier est fixée par la largeur de raie de l'émission OPO (typiquement 100 MHz pour une durée d'impulsion de 10 ns).

### Mesure à distance

Le balayage par "sauts de mode" a déjà été utilisé à l'ONERA par Bertrand Hardy, pour effectuer, à l'aide d'un DROPO émettant autour de 4  $\mu m$ , des mesures de concentration de  $CO_2$  à une distance de 10 m, en utilisant la diffusion du rayonnement sur une cible non coopérative (une feuille de papier) [12]. Le schéma de l'expérience ainsi qu'un exemple de spectre acquis sont représentés en figure 1.11.

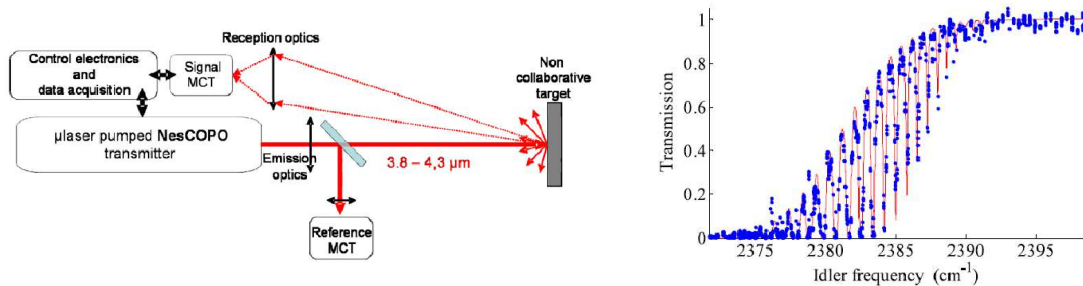


FIGURE 1.11 – Montage expérimental de la mesure des raies d'absorption de  $CO_2$  atmosphérique sur une distance de 10 m [12]. La figure de droite représente la transmission mesurée (bleu) ainsi que la transmission simulée à l'aide des données HITRAN (rouge).

Le balayage "par sauts de mode" est bien adapté au cas où l'on souhaite décrire un intervalle spectral assez large, composé de nombreuses raies. En effet, chaque fréquence émise étant séparée de la précédente de 0,5  $cm^{-1}$ , les fréquences émises lors d'un balayage complet de la bande de gain ne peuvent pas intercepter la même raie d'absorption (large de 0,1  $cm^{-1}$ ). Il faut donc que le champ spectral exploré contienne plusieurs raies pour rentabiliser ce mode de balayage. C'est donc une stratégie particulièrement intéressante pour effectuer des mesures de gaz multiples.

### Cadre du travail de thèse

Au cours de cette thèse, nous avons poursuivi le développement de l'approche du "balayage par sauts de mode", avec comme objectifs la quantification de multiples espèces chimiques dans la bande II, l'augmentation de la portée, et une analyse des performances prévisionnelles et des limites théoriques de précision de mesure. Le développement de la source DROPO en bande II, en tant que tel, fait l'objet d'une thèse parallèle, menée par Jessica Barrientos-Barria au Département de Mesure Physiques. Les expériences de spectroscopie ont été conçues et réalisées dans un effort commun. L'algorithme d'analyse quantitative multi-espèces, ainsi que la prévision des performances réelles et des limites théoriques constituent l'apport spécifique de notre travail de thèse.

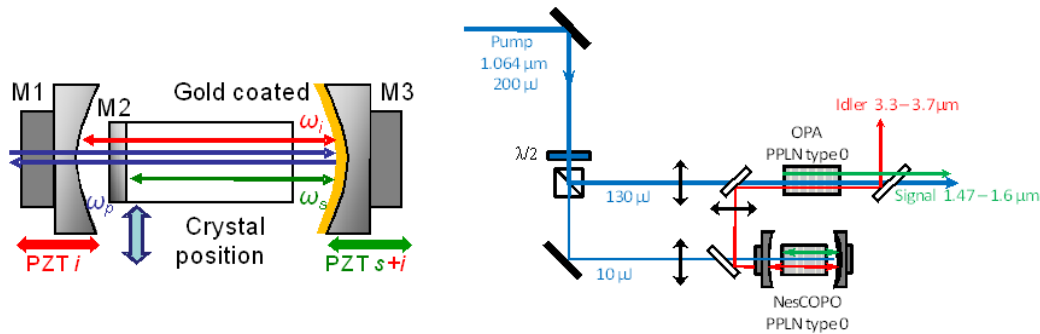


FIGURE 1.12 – Schéma de principe de l'OPO utilisé pendant la thèse (qui sera détaillé dans la suite du manuscrit).

L'architecture du DROPO utilisé en bande II est représentée sur la partie gauche de la figure 1.12. Cet OPO est suivi d'un Amplificateur Paramétrique Optique (OPA *Optical Parametric Amplifier*) afin d'augmenter la portée de l'instrument. Cette architecture sera détaillée dans le chapitre 3 et nous n'indiquerons ici que les caractéristiques principales de ce DROPO :

- domaine spectral d'accordabilité : de  $3,3 \mu m$  à  $3,7 \mu m$ ,
- un taux de répétition des impulsions de  $2 kHz$ ,
- une durée d'impulsion de  $5,5 ns$ ,
- une énergie par impulsion comprise entre  $2 \mu J$  et  $5 \mu J$  (fonction de la position de la bande de gain de l'amplificateur paramétrique),
- une plage d'accordabilité monomode fine (à température du cristal fixée) de l'ordre de  $15 cm^{-1}$  (largeur de la bande de gain du DROPO).
- un intervalle spectral libre de  $0,5 cm^{-1}$ ,
- une largeur spectrale inférieure à  $0,01 cm^{-1}$ .

### 1.4.3 Principales sources alternatives en spectroscopie monochromatique accordable

D'autres types de sources monochromatiques accordables peuvent être utilisées pour la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge. La figure 1.13 illustre les domaines spectraux couverts par ces différentes sources.

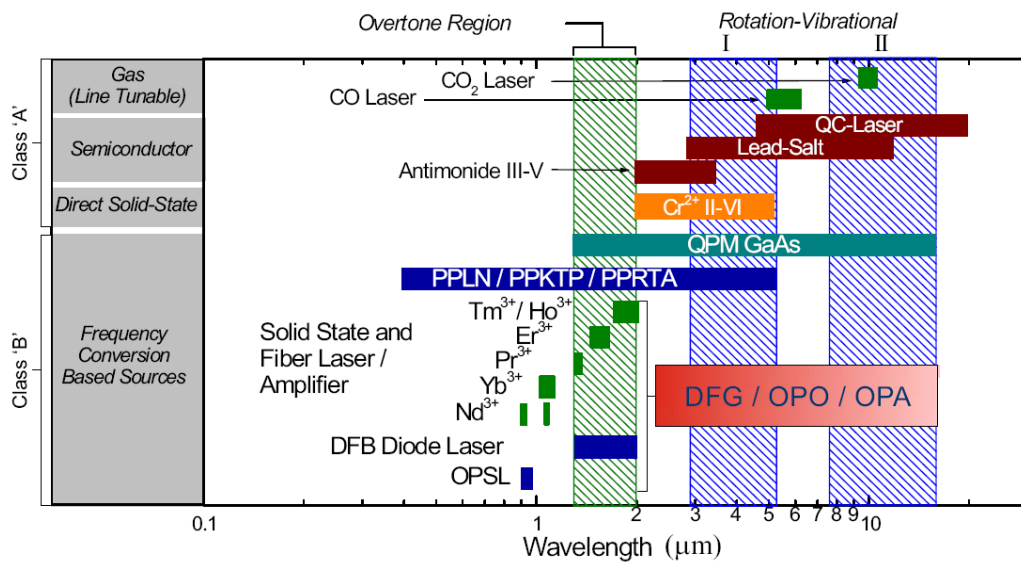


FIGURE 1.13 – Sources monochromatiques accordables dans l’Infrarouge utilisées pour la spectroscopie [9]

#### Sources accordables par génération de différence de fréquences (DFG)

A partir de deux sources laser émettant dans le proche infrarouge il est possible, en effectuant la différence des fréquences, de générer un rayonnement dans l’infrarouge [9]. Les sources utilisées peuvent être des lasers solides, des diodes lasers ou des lasers fibrés et la conversion de fréquence s’effectue dans un cristal non linéaire.

##### *Exemple d’application à la spectroscopie*

Un exemple de source DFG utilisée dans un système de spectroscopie est présenté en référence [13]. Une diode laser émettant entre 1545 nm et 1605 nm ainsi qu’une diode laser à cavité externe dont la longueur d’émission est continûment accordable entre 1030 nm et 1070 nm, sont utilisées (après amplification) pour générer un rayonnement continûment accordable entre 2900 nm et 3500 nm. La raie d’émission a une largeur à mi hauteur de 1,5 MHz FWHM.



La source ainsi constituée permet, de sonder les raies d'absorption de multiples gaz, en particulier de  $CH_4$ .

### Spectroscopie par Diodes Laser (DL) et Laser à Cascade Quantique (QCL)

Certaines diodes laser émettent dans l'infrarouge comme les diodes à sel de plomb, ou les diodes à base d'antimoine [14], la longueur d'onde centrale d'émission dépendant du semi-conducteur utilisé. Leur émission couvre des plages spectrales comprises sur un domaine de longueurs d'onde allant respectivement de  $3 \mu m$  à plus de  $10 \mu m$  et de  $2 \mu m$  à  $3 \mu m$ . Les lasers à cascade quantique ont été développés depuis le milieu des années 1990 [15]. Il s'agit également de lasers à semi-conducteur, dont les émissions couvrent un domaine spectral allant de  $3 \mu m$  à plus de  $10 \mu m$  [14, 16]. La largeur spectrale d'une raie d'émission peut être réduite à quelques MHz ( $10^{-3} cm^{-1}$ ) en particulier pour les laser *DFB* (*Distributed Feedback*), ce qui est bien plus fin que la largeur typique des raies d'absorption ( $0,1 cm^{-1}$ ). Ce qui rend ces deux types de source particulièrement adaptés pour les applications de spectroscopie de gaz [17].

La grande finesse spectrale de ces sources permet d'observer les profils spectraux des raies d'absorption, et ainsi d'estimer, en plus de la concentration des espèces chimiques, les paramètres thermodynamiques du milieu comme la pression, la température ou même la vitesse d'un écoulement. Par exemple, des mesures en souffleries sont effectuées à l'ONERA en utilisant des diodes lasers émettant autour de  $2,7 \mu m$  [18, 19].

#### *Exemple d'application à la spectroscopie*

Pour les mesures de concentration de gaz, des systèmes utilisant des cellules multi-passages sont très souvent utilisés. Ces cellules permettent d'augmenter le trajet optique pour atteindre plusieurs centaines de mètres et ainsi augmenter la détectivité. Des exemples récents d'instruments compacts sont présentés en référence [20, 21, 22]. D'autres systèmes comme les cellules photo-acoustiques sont également utilisées en spectroscopie [23]. Cependant, dans ces conditions, les mesures ne sont pas effectuées à distance. En ce qui concerne la quantification concentration de gaz à distance, la puissance limitée de ce type de source (de l'ordre de la dizaine de  $mW$ ) oblige souvent à utiliser une cible coopérative (type réflecteur) pour des distances supérieures à plusieurs dizaines de mètres. Les technologies utilisant des diodes laser sont aujourd'hui robustes et certaines sociétés commercialisent ce type d'instruments ([24, 25]). Des mesures à distance ont également été réalisées à l'aide de QCL [26, 27], majoritairement

en bande III pour le moment, même si les récents développements des *ICL* (*Interband Cascade Laser*) permettent maintenant d'émettre des rayonnements en bande II [28].

#### 1.4.4 Bilan

Dans ce paragraphe, nous avons décrit le fonctionnement des Oscillateurs Paramétriques Optiques à cavité Doublement Résonnante (DROPO), ainsi que leurs développements récents pour la détection de gaz à distance. L'objectif est ici d'utiliser une source DROPO pour la mesure à distance et simultanée des concentrations de multiples espèces chimiques dans l'atmosphère. Le but n'est pas, comme dans les exemples précédents, de tracer finement le profil des raies d'absorption d'une espèce chimique, mais d'échantillonner la transmission optique de façon suffisante pour pouvoir estimer correctement les concentrations de différents gaz en un temps réduit.

## 1.5 Sources laser fibrées Supercontinuum

### 1.5.1 Lasers Supercontinuum proche et moyen infrarouge

Une source Supercontinuum est un laser émettant un spectre continu et large, typiquement plusieurs centaines de nanomètres. L'élargissement spectral est obtenu grâce à des processus non linéaires lors de la propagation d'une impulsion de pompe ayant une puissance crête élevée. Les premières sources Supercontinuum (dans le domaine visible) sont apparues dans les années 70, peu après le développement du laser et de l'optique non linéaire. Ces sources furent tout d'abord obtenues dans des matériaux massifs puis dans les fibres optiques. Ces dernières présentent un double avantage : le rayonnement lumineux est confiné dans le cœur de la fibre et la longueur d'interaction peut être importante ce qui exacerbe à la fois l'intensité et l'efficacité des effets non linéaires. Par ailleurs, les sources Supercontinuum fibrées possèdent les avantages inhérents à l'utilisation de fibres optiques de petits cœurs, qui assurent d'une part une excellente cohérence spatiale du faisceau et donc la possibilité de pouvoir se propager sur de longues distances, d'autre part la souplesse, la robustesse et la

faible sensibilité aux perturbations extérieures des alignements.

### Sources Supercontinuum visible-proche infrarouge

La réalisation de sources Supercontinuum émettant dans la bande visible-proche infrarouge, jusqu'à  $2,5 \mu m$  est aujourd'hui bien maîtrisée. L'élargissement spectral s'opère lors de la propagation d'une impulsion courte (nano ou picoseconde) dans une fibre en silice microstructurée. Plusieurs sociétés commercialisent de telles sources [29, 30, 31]. Nous disposons au laboratoire du Département d'Optique d'une source Supercontinuum (NKT superK compact,  $100 mW$ ,  $23 kHz$ , régime nanoseconde), dont le spectre est représenté sur la figure 1.14.

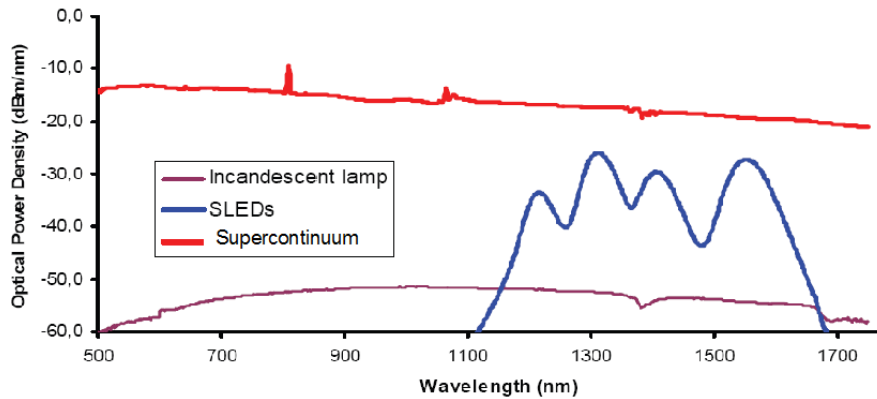


FIGURE 1.14 – Spectre d'émission d'une source Supercontinuum commerciale dans le visible et proche infrarouge et comparaison avec une lampe à incandescence et une LED infrarouge [29].

Cette figure, qui compare le spectre Supercontinuum à celui d'une lampe à incandescence, illustre bien le gain en puissance spectrale de plusieurs décades permis par l'utilisation de lasers Supercontinuum. Cependant, la limite d'élargissement vers l'infrarouge de toutes les sources commerciales basées sur des fibres silice se situe le plus souvent autour de  $2,5 \mu m$ , la silice absorbant le rayonnement aux longueurs d'ondes plus élevées. Il n'est donc pas possible d'utiliser ce type de source pour des expériences de spectroscopie en bande II. Dans la partie expérimentale de nos travaux, nous présenterons néanmoins des résultats de spectroscopie multi-espèces obtenus dans le proche infrarouge avec notre source commerciale. Ces expériences nous ont en effet permis de valider une méthodologie générale de spectroscopie large bande par Supercontinuum, ainsi que des algorithmes d'inversion et de quantification multi-gaz, en atten-

dant de disposer d'une source Supercontinuum en bande II.

### Sources Supercontinuum dans l'infrarouge moyen

L'un des défis actuels est d'élargir le spectre des sources supercontinuum vers la bande II de l'infrarouge, ce qui suppose l'emploi de matériaux transparents dans ce domaine spectral, comme les verres fluorés, les verres de chalcogénure ou les oxydes de tellure. Cette thématique a fait l'objet d'une thèse spécifique, menée au Département d'Optique de l'ONERA par Mathieu Duhant [32]. Une source Supercontinuum s'étendant jusqu'à près de  $4 \mu m$  a pu être développée avec succès. A partir de mi-2012, cette source a été disponible pour mener des expériences de spectroscopie. Toutes les expériences de spectroscopie quantitative, les algorithmes d'inversion, l'analyse des performances théoriques constituent l'apport spécifique de notre travail de thèse.

La source Supercontinuum en bande II réalisée au laboratoire est basée sur une fibre optique en verre fluoré pompée, après passage dans un amplificateur, par un laser impulsif nanoseconde à  $1995 \text{ nm}$ . Le schéma de fonctionnement (qui sera détaillé dans le chapitre 4) est représenté en figure 1.15.

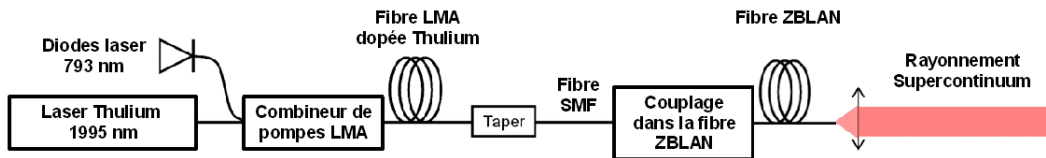


FIGURE 1.15 – Architecture de la source Supercontinuum bande II développée au laboratoire. Le rayonnement issu d'un oscillateur Thulium est amplifié dans une fibre LMA (*Large Mode Area*) et est ensuite injecté dans la fibre en verre fluoré ZBLAN afin de générer un Supercontinuum.

Les mécanismes à l'origine de l'élargissement spectral sont décrits finement dans la référence [33]. Plusieurs paramètres influent de manière significative sur l'élargissement spectral et sur les processus non linéaires engagés :

- la non linéarité du milieu,
- la longueur d'interaction entre le rayonnement et le milieu,
- la puissance de pompe,
- la longueur d'onde de pompage par rapport à la longueur d'onde de dispersion nulle (zéro de dispersion) de la fibre.

L'indice non-linéaire du ZBLAN est assez faible, du même ordre de grandeur que celui de la silice. Par conséquent, il est nécessaire pour y observer des effets non linéaires d'injecter de fortes puissances de pompe, et de disposer d'une longueur de fibre relativement grande (plusieurs mètres typiquement). L'avantage essentiel du ZBLAN est sa transparence dans l'infrarouge (jusqu'à  $6 \mu m$  typiquement). En revanche, il est connu que pour générer efficacement un Supercontinuum, il est préférable de pomper la fibre optique dans son régime de dispersion anormale, c'est-à-dire à une longueur d'onde supérieure à celle du zéro de dispersion de la fibre optique. Cela permet en effet la génération et la propagation d'impulsions particulières, les solitons, qui jouent un rôle majeur dans le processus d'élargissement vers l'infrarouge du Supercontinuum (cf paragraphe suivant). Or la longueur d'onde correspondant au zéro de dispersion est plus élevée dans le ZBLAN ( $1,6 - 1,7 \mu m$ ) que pour la silice ( $1,3 \mu m$ ) et les possibilités de microstructuration du ZBLAN (procédé permettant de diminuer la valeur de la longueur d'onde du zéro de dispersion) sont encore très faibles. C'est pourquoi une source de pompe a été spécifiquement développée lors de la thèse de W. Renard [34]. Capable de délivrer des impulsions nanosecondes de fortes puissances crêtes à  $1995 nm$ , cette source de pompe est particulièrement bien adaptée pour la génération efficace d'un Supercontinuum infrarouge dans une fibre ZBLAN.

La densité spectrale de puissance du laser Supercontinuum obtenu pendant la thèse de Mathieu Duhant est présentée en figure 1.16. La couverture spectrale s'étend jusqu'à plus de  $3,5 \mu m$ , ce qui nous donne accès à l'une des zones les plus riches en signatures de gaz de la bande II, située autour de  $3,3 \mu m$  (la fréquence de vibration fondamentale de la liaison C-H) et contenant notamment les signatures du méthane et de nombreux COV.

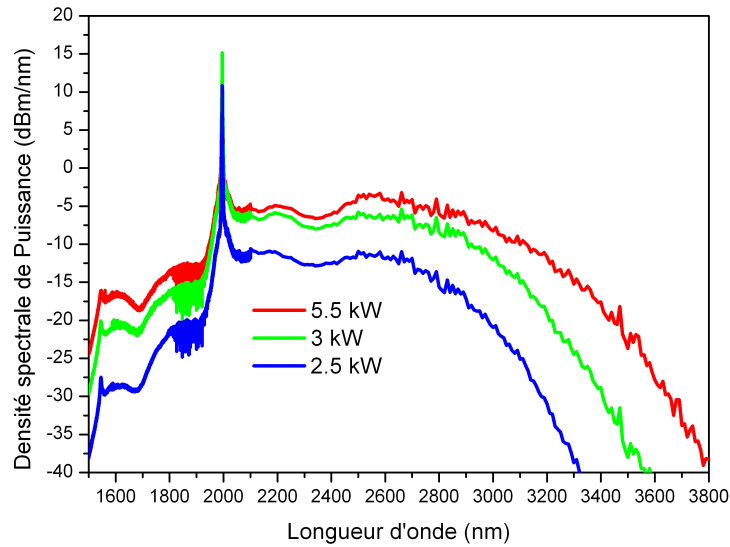


FIGURE 1.16 – Supercontinuum obtenus apres propagation dans 5,3 m de fibre en verre fluoré (diamètre de cœur :  $10,6 \mu\text{m}$ , Ouverture Numérique : 0,2) pour différentes puissances crêtes du laser de pompe en régime de dispersion anormale [35]

Dans une publication récente, Swiderski *et al.* présentent un système similaire en utilisant un laser en régime picoseconde, et atteignent un élargissement jusque  $3,8 \mu\text{m}$  [36]. Cependant, la densité spectrale de cette source n'étant pas communiquée.

Le record actuel, en matière à la fois d'élargissement et de puissance, semble détenu par Kumar *et al.* [37]. Ces derniers utilisent également une fibre ZBLAN, mais pompée à  $1550 \text{ nm}$ , dans un régime de dispersion normale. C'est pourquoi une fibre silice [37] ou un amplificateur Thulium [38] précède la fibre en verre fluoré afin d'initier l'élargissement du spectre et dépasser le zéro de dispersion du ZBLAN. Ce procédé, moins efficace dans l'absolu qu'un pompage à  $1995 \text{ nm}$ , est largement compensé par l'importante puissance de pompe injectée ( $9,6 \text{ W}$  moyen pour  $19 \text{ kW}$  crête), et un diamètre de cœur de la fibre de  $8 \mu\text{m}$ , qui permettent d'obtenir le fort élargissement et la puissance reportée dans la figure 1.17.

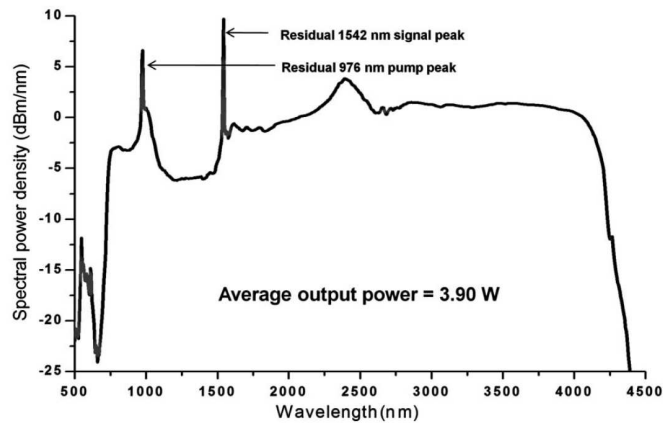


FIGURE 1.17 – Spectre d’émission d’une source Supercontinuum ZBLAN pompée en régime de dispersion normale [37]

Des sources Supercontinuum par pompage direct dans le régime de dispersion anormal ont également été récemment développées dans des fibres en verre de chalcogénure, possédant des géométries particulières : fibre effilées (*tapper*) [39] ou fibre à cœur suspendu [40]. Marandi *et al.*, notamment, sont parvenus à obtenir un Supercontinuum en bande II ( $2,5 - 4,5\mu m$ ) (densité spectrale de puissance non communiquée) en pompant une fibre chalcogénure avec un OPO (multimode à  $3,1\mu m$ ), lui même pompé par un laser Erbium femtoseconde. Néanmoins, une telle source de pompe n’est pas fibrée : il en résulte une complexité accrue par rapport aux montages tout fibrés présentés plus haut. Par ailleurs, nous avons pu nous rendre compte lors de la thèse de M. Duhant que les fibres chalcogénures effilées était beaucoup plus fragiles que les fibres en verre fluorés.

Il faut également noter que les spécificités des sources Supercontinuum fibrées, et leur large spectre d’application (spectroscopie, imagerie hyperspectrale, métrologie de composants optiques, ...) les rendent aujourd’hui très attractives et présentent un potentiel commercial important. Plusieurs sociétés ([41, 42]) commencent ainsi à commercialiser des sources Supercontinuum fibrées en bande II (respectivement en régime pico et nanosecondes, les matériaux utilisés n’étant pas précisés).

### 1.5.2 Processus de génération d'un Supercontinuum dans l'infrarouge

Dans ce paragraphe, nous présentons les mécanismes de génération d'un Supercontinuum dans le cas d'un pompage par des impulsions longues (nanoseconde) et dans un régime de dispersion anormale, conformément à notre configuration expérimentale.

#### Les trois principaux processus non linéaires mis en jeu

**Le mélange à 4 ondes** est un processus non linéaire d'ordre 3 dans lequel, dans notre cas, deux photons de fréquence  $\omega_1$  vont interagir pour générer deux photons (à  $\omega_2$  et  $\omega_3$ ). Le spectre présente alors deux pics symétriques autour de la fréquence initiale. Ce processus est représenté en figure 1.18.

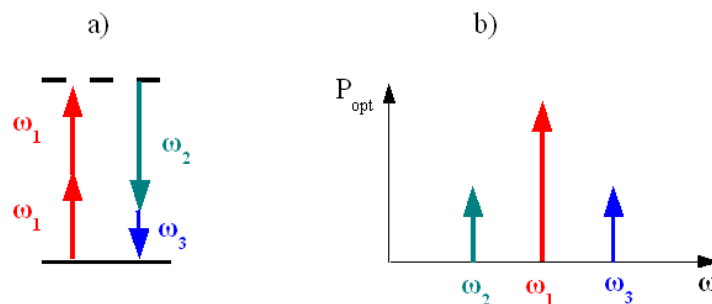


FIGURE 1.18 – Mélanges 4 ondes a) interprétation en terme d'échange de photons, b) impact sur le spectre émis

Le mélange à 4 ondes est un processus qui intervient notamment au début du processus d'élargissement spectral comme on le verra en figure 1.20.

Un autre processus important est la **génération de solitons**. Les solitons apparaissent dans le régime de dispersion anormale, c'est-à-dire lorsque la dispersion de la fibre optique devient positive. Dans ces conditions, les effets non linéaires peuvent compenser la dispersion et des ondes particulières (les solitons) peuvent se propager sans déformation dans la fibre optique.

Enfin, le troisième processus majeur intervenant dans la génération de Supercontinuum, en particulier dans l'infrarouge, est **l'effet Raman**. Il s'agit également d'un effet non linéaire d'ordre 3 dans lequel une onde optique à la



fréquence  $\omega_{opt}$  se couple à une onde de vibration du matériau  $\omega_R$  pour générer la fréquence  $\omega_{opt} - \omega_R$  (onde Stokes) ou la fréquence  $\omega_{opt} + \omega_R$  (onde anti-Stokes) (voir la figure 1.19). L'onde Stokes présente donc un décalage vers les hautes longueurs d'onde.

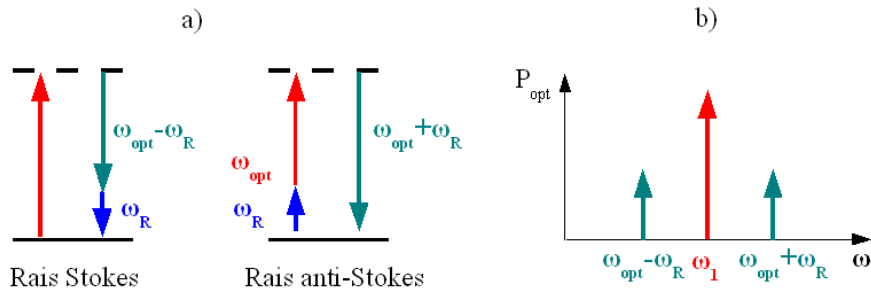


FIGURE 1.19 – Effet Raman a) interprétation en terme d'échange de photons, b) impact sur le spectre émis

Mélange 4 ondes, générations de solitons, et effet Raman sont responsables de la génération d'un Supercontinuum, s'étendant dans l'infrarouge au fur et à mesure que l'onde pompe se propage dans la fibre optique. Ces processus sont pris en compte dans l'équation non linéaire de Shrödinger généralisée décrivant la propagation de la lumière dans une fibre optique. Cette équation n'a pas de solution analytique, mais peut être résolue numériquement. Un outil de simulation fondé sur la méthode de Fourier à pas fractionnaire (*Split-step Fourier* en anglais, [33]) a été développé précédemment au laboratoire. Nous utilisons ici cet outil afin d'illustrer, dans la figure 1.20 ci-dessous la formation d'un Supercontinuum dans une fibre ZBLAN.

### Génération de Supercontinuum dans une fibre en ZBLAN en régime de dispersion anormale pour des impulsions longues

La figure 1.20 représente la simulation d'un Supercontinuum dans une fibre en ZBLAN. L'abscisse représente les longueurs d'onde émises par la source (en  $\mu m$ ) et l'ordonnée représente la distance parcourue dans la fibre. A une distance donnée dans la fibre (ligne horizontale à une distance fixée) les niveaux de couleur indiquent quelles sont les longueurs d'onde émises par la source.

La simulation est réalisée pour une fibre de longueur 7 m ayant un diamètre de cœur de 10,6  $\mu m$ . La puissance crête est de 5 kW et la longueur d'onde de

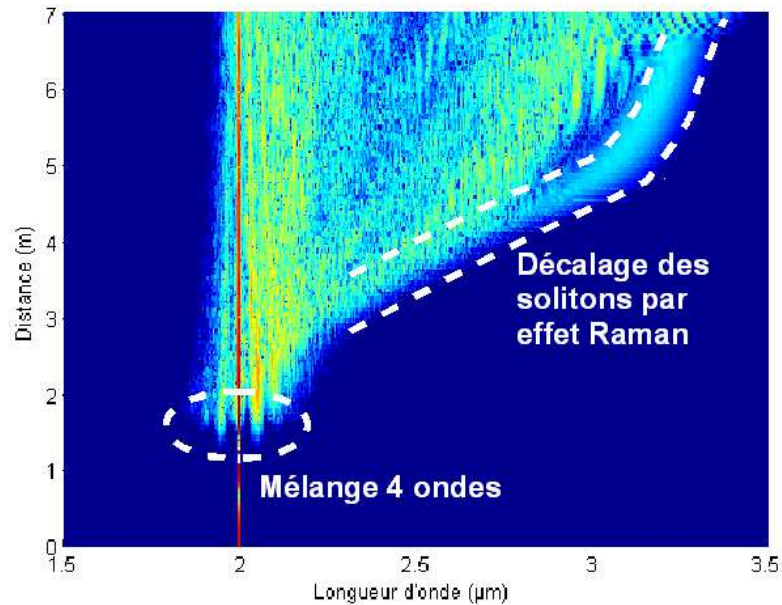


FIGURE 1.20 – Simulation de la génération d'un Supercontinuum dans une fibre en ZBLAN [32]

l'impulsion pompe est de  $1995 \text{ nm}$  (supérieure à la longueur d'onde du zéro de dispersion). L'impulsion d'entrée est modélisée par une sécante hyperbolique de largeur totale à mi hauteur  $50 \text{ ps}$ . Numériquement, la propagation d'impulsions nanoseconde nécessite un échantillonnage temporel important (vecteur de plus de  $2^{20}$  points). Ceci entraîne un temps de calcul important. Or, les mécanismes de génération de Supercontinuum sont identiques en régime nanoseconde et picoseconde [33]. C'est pourquoi la durée de  $50 \text{ ps}$  a été choisie pour les simulations.

Sur la figure 1.20, nous pouvons observer que quasiment aucun élargissement ne se produit lors du premier mètre de propagation. Puis, nous voyons apparaître les premiers effets dus au mélange 4 ondes. Ensuite, à partir de  $3 \text{ m}$  de propagation, nous observons le décalage des solitons par effet Raman pour obtenir, après  $7 \text{ m}$  de propagation, un spectre s'élargissant de  $2 \mu\text{m}$  à plus de  $3,3 \mu\text{m}$ .

Nous pouvons enfin noter que ces processus non linéaires sont engendrés, au départ, par des fluctuations quantiques du champ électromagnétique : les processus sont issus du bruit quantique. Par conséquent, chaque impulsion issue du laser aura un spectre différent : c'est ce qui explique les caractéristiques de bruit particulières de ces sources.

### Bruit des sources Supercontinuum

Le bruit des sources Supercontinuum est analysé par *Wetzel et al.* dans la référence [43]. La figure 1.21 représente les simulations de spectres Supercontinuum proche infrarouge en échelle logarithmique (1000 réalisations pour l'affichage des spectres, 200 000 réalisations pour les histogrammes). Nous pouvons remarquer que la statistique de bruit est différente suivant que l'on se trouve au centre du spectre ou sur ses flancs. En limite d'élargissement spectral (autour de 900 nm et 1300 nm), les histogrammes sont caractéristiques de la présence d'événements rares mais très intenses, ce qui signifie que quelques impulsions présenteront un spectre plus large que la grande majorité. Au centre du spectre, la statistique suit plutôt une loi normale.

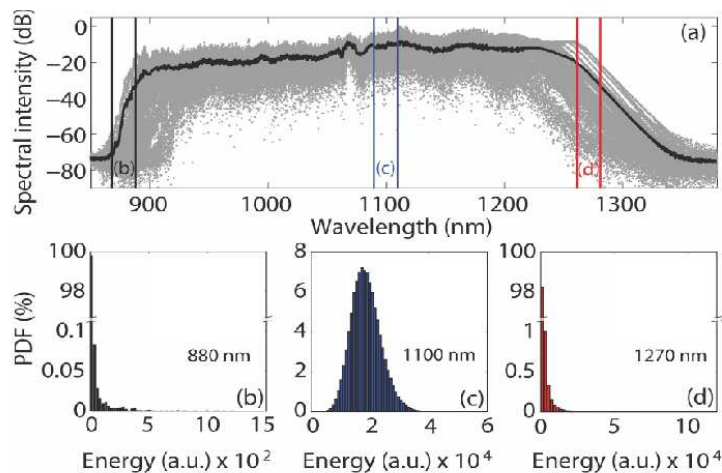


FIGURE 1.21 – Etude du bruit des spectres par simulations de la génération d'un Supercontinuum proche infrarouge [43]. Les histogrammes représentent les statistiques des bruits dans les différentes zones du spectre Supercontinuum.

Ces statistiques sont confirmées par des mesures expérimentales effectuées par *Kudlinski et al.* et décrites dans la référence [44] dans le cas de fibres en silice micro-structurées. Pour une description plus détaillée du bruit des sources Supercontinuum, le lecteur pourra consulter les références [45, 46, 47]. On retiendra simplement ici que les spectres Supercontinuum sont intrinsèquement bruités, et que pulse à pulse les spectres délivrés sont différents. C'est une caractéristique que nous prendrons en compte au cours du chapitre 2 notamment.

### 1.5.3 Potentiel des sources Supercontinuum pour la spectroscopie d'absorption

Dans ce mémoire, nous nous intéressons aux systèmes récents utilisant des sources fibrées Supercontinuum pour la quantification de concentration de multiples espèces chimiques dans l'atmosphère. Ce sont des sources particulièrement bien adaptées à la détection et quantification de nombreux gaz [48] et nous présentons dans ce paragraphe quelques unes de leurs applications pour des mesures en cellule et à distance.

#### Mesures en cellule

##### *Utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR)*

Tout d'abord, les sources Supercontinuum peuvent être utilisées pour quantifier les concentrations de gaz en cellule. Les analyseurs de spectres utilisés sont de plusieurs types, comme les FTIR par exemple [49, 50]. L'avantage de cet instrument est sa grande plage de mesure, particulièrement adaptée à ce type de laser et sa grande résolution spectrale. Le FTIR pourrait également être envisagé pour les sources Supercontinuum en bande II. Néanmoins, dans le cadre de cette thèse, nous avons toutefois écarté cette option pour des raisons matérielles, et également parce que nous travaillerons pour commencer dans des conditions de rapport signal à bruit assez élevé où l'avantage multiplex du FTIR ne se manifeste pas forcément (bruit non dominé par le détecteur). Il est connu en particulier que lorsque ce sont les fluctuations d'intensité de la source qui dominent le bruit de mesure, cas que nous rencontrerons dans nos expériences, l'utilisation d'un FTIR est néfaste, générant même un désavantage multiplex [51].

##### *Dispersion temporelle dans une fibre à compensation de dispersion*

Beaucoup de composants fibrés existent en proche infrarouge pour des applications de télécommunication. Certaines fibres présentent une dispersion très importante et sont utilisées afin de compresser les impulsions lumineuses qui ont tendance à s'élargir temporellement dans les fibres optiques standards. Pour les applications de spectroscopie, elles sont justement utilisées pour disperser temporellement les différentes longueurs d'ondes d'une source Supercontinuum. En mesurant la trace temporelle des impulsions, on a alors accès au spectre. Une application de ce système est représentée en figure 1.22 [52]. Les spectres

sont acquis sur un domaine spectral allant de 1100  $nm$  à 1700  $nm$ , avec une résolution de 40  $pm$ . Cette même technique a été utilisée pour mesurer la concentration de gaz en cellule ou lors de combustions [53, 54, 55].

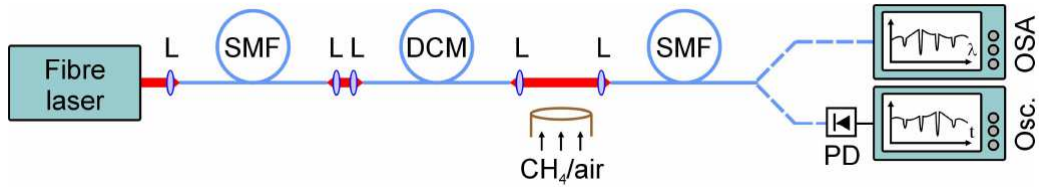


FIGURE 1.22 – Schéma de principe d'un spectromètre par dispersion temporelle dans une fibre à compensation de dispersion, appliqué à la mesure de concentration en  $CH_4$  [52]. Les fibres SMF sont des fibres monomodes standard, la fibre DCM correspond à un module de compensation de dispersion utilisé dans les télécom, les instruments OSA et Osc. sont respectivement un analyseur de spectre optique et un oscilloscope.

Cette technique permet d'acquérir très rapidement les spectres sur un large domaine spectral. Cependant, elle ne paraît pas transposable pour le moment dans la bande II de l'infrarouge, faute de fibres fortement dispersives et peu absorbantes dans ce domaine de longueurs d'onde.

### Mesures à distance

#### *Sources Supercontinuum proche infrarouge*

Outre leurs puissances spectrales très élevées par rapport à d'autres sources infrarouges larges bandes telles que les corps noirs, les propriétés de cohérence spatiale des sources Supercontinuum fibrées permettent de propager le faisceau laser sur de longues distances et donc sonder l'atmosphère sur de longs trajets optiques. Elles sont donc particulièrement bien adaptées pour des expériences de télémessure de gaz dans l'atmosphère.

On peut notamment citer les travaux de *Somekawa et al.* qui ont mesuré la concentration en  $CO_2$  autour de 2  $\mu m$  (résolution de 8  $nm$ ) sur une distance de plus de 500  $m$  [56] ou ceux de *Brown et al.* qui ont mesuré la concentration atmosphérique en eau sur des trajets de plusieurs centaines de mètres [57, 58] autour de 1,5  $\mu m$  (résolution de 0,1  $nm$ ). Dans ces deux réalisations, le faisceau est réfléchi sur une cible coopérative (miroir ou coin de cube) qui renvoie la quasi totalité de l'énergie vers l'émetteur (figure 1.23), ce qui ex-

plique la possibilité de telles distances de propagation. Les spectres ont été mesurés en utilisant un analyseur de spectres optiques (spectromètre à réseau tournant). Nous verrons toutefois dans la suite de ce document (en section 2.4.4) que la méthode d'inversion employée par *Brown et al.* peut être améliorée.

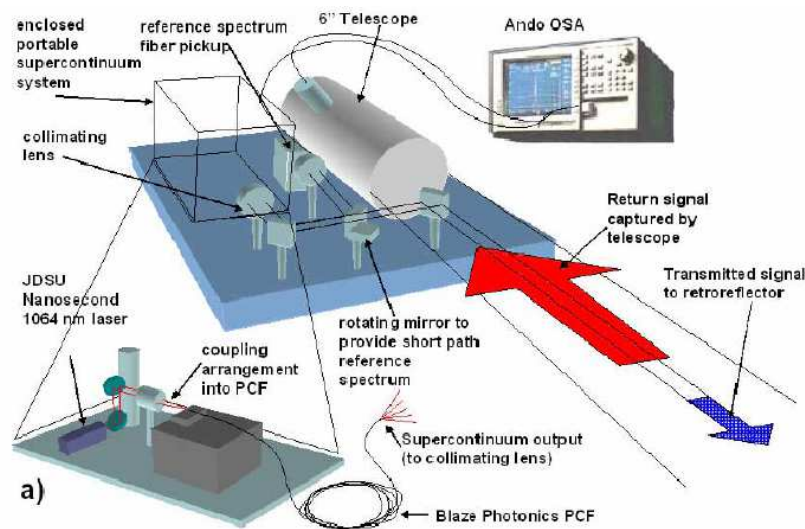


FIGURE 1.23 – Montage expérimental permettant la mesure de la concentration atmosphérique en eau sur plusieurs centaines de mètres [57]

#### *Sources Supercontinuum moyen-infrarouge*

Dans la bande II de l'infrarouge, Kumar *et al.* reportent l'utilisation d'une source Supercontinuum ZBLAN afin de détecter des composés explosifs à une distance de l'ordre de quelques mètres [37]. Le faisceau laser est collimaté et envoyé sur une cible diffusante métallique. La lumière diffusée est collectée et son spectre est acquis à l'aide d'un monochromateur (résolution de 10,8 nm). La figure 1.24 illustre le principe de l'expérience.

L'une des limites de cette expérience, par ailleurs réussie, est qu'elle nécessite une mesure préalable de la réflectivité spectrale de la cible avant de déposer les substrats explosifs dessus, afin de procéder par analyse différentielle. Dans le cas d'une expérience de spectroscopie de gaz, il n'est généralement pas possible de mesurer la réflectivité de la scène en l'absence de gaz. En fait, même dans le cas de scénarios où cela serait possible (un gaz toxique très inusuel par exemple), la mesure préalable de la réflectance d'une cible resterait très vulnérable à tout mouvement ou changement de texture de celle-ci. Un scénario de scène scannée par Supercontinuum (réflectivité variable) devient dès lors inenvisageable. Nous proposerons dans ce manuscrit une méthode pour

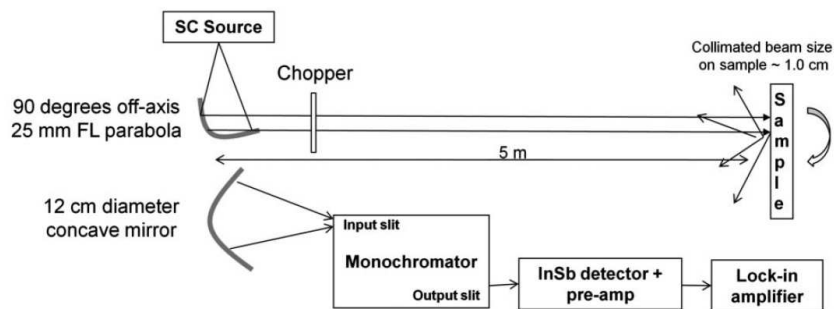


FIGURE 1.24 – Schéma du montage expérimental de détection d'explosif à distance utilisant une source Supercontinuum en bande II [37]

s'affranchir de cette limite. Cette méthode sera en particulier efficace dans des scénarios de quantification de gaz simples aux signatures spectrales structurées.

### 1.5.4 Principales sources alternatives en spectroscopie large bande

Il existe d'autres sources large bande dans l'infrarouge moyen pouvant être utilisées pour la spectroscopie d'absorption. Dans cette section, nous en présentons quelques exemples.

#### Sources naturellement large en bande II

##### *Sources de rayonnement thermique : le corps noir*

Le rayonnement large bande le plus commun est issu des sources incandescentes. Il provient de l'agitation thermique des atomes et molécules composant un matériau porté à haute température. La source de rayonnement thermique idéale est le corps noir qui est une source dont le facteur d'absorption est de 100%, c'est-à-dire qu'il absorbe et réémet tout rayonnement incident.

La largeur spectrale d'un corps noir est de plusieurs centaines de  $nm$ , ce qui est donc adapté pour couvrir les raies d'absorption de nombreuses espèces chimiques. Cependant, ses autres caractéristiques font que cette source est peu appropriée à des mesures à distance (émission lambertienne) contrairement aux faisceaux issus de sources laser fibrées, qui peuvent se propager sur de longues distances grâce à leurs propriétés de cohérence spatiale.

*Sources de rayonnement par luminescence : LED infrarouge*

Le processus de rayonnement par luminescence est celui des sources laser à semi-conducteur à la différence qu'il n'y a pas de cavité laser. Les principales sources par luminescence sont les diodes électroluminescentes (LED). Des sources LED infrarouges sont développées aujourd'hui pour la spectroscopie [59]. Leurs spectres d'émission, large de plusieurs centaines de nanomètres à mi hauteur, sont centrés sur la zone d'absorption des gaz à étudier :  $CH_4$  autour de  $3,3 \mu m$ ,  $CO$  et  $CO_2$  autour de  $4,6 \mu m$  comme le montre la figure 1.25.

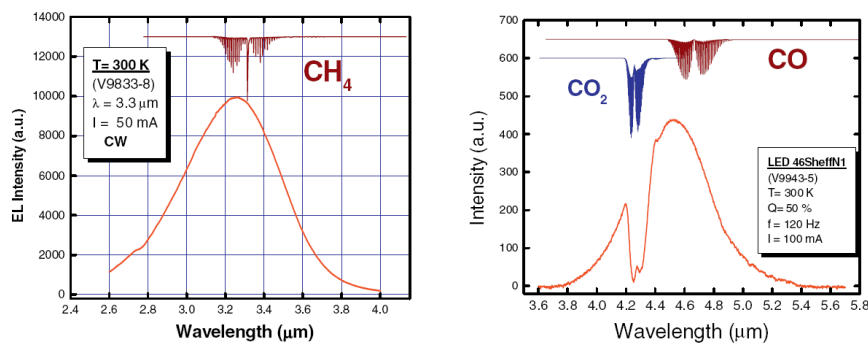


FIGURE 1.25 – Spectre d'émission de LED infrarouge [59]

**Génération infrarouge large bande par conversion de fréquence**

Dans la référence [60], un rayonnement large bande dans l'infrarouge bande II est obtenu par conversion de fréquence d'un laser de pompe à large spectre. Le faisceau d'un laser Ytterbium femtoseconde ( $1,04 \mu m$ ) est séparé en deux parties, l'une d'entre-elle est décalée par effet Raman dans une fibre microstructurée puis les deux parties sont recombinaées dans un cristal non linéaire pour donner, par différence de fréquences, un rayonnement autour de  $3 \mu m$  d'une largeur de  $200 nm$ . La figure 1.26 illustre les spectres émis par cette source. D'autres moyens peuvent être employés pour décaler le rayonnement dans l'infrarouge comme l'utilisation d'OPO [61].

Les spectres issus de rayonnement généré par conversion de fréquence peuvent être mesurés soit en utilisant des instruments d'analyse spectrale comme un FTIR [62] ou des spectromètres à réseau tournant [63]. Ce type de sources peut être utilisé pour des mesures à distance, par exemple pour la détection d'explosifs à une distance de quelques mètres [63].



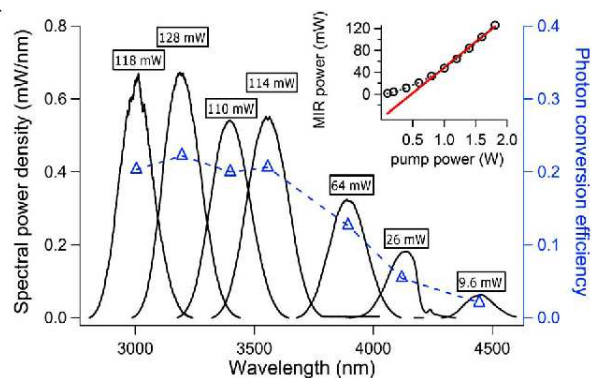


FIGURE 1.26 – Conversion vers l'infrarouge moyen d'une source femtoseconde. Les puissances indiquées correspondent aux puissances totales émises. [60]

### 1.5.5 Bilan

Dans ce paragraphe, nous avons détaillé la physique des sources Supercontinuum fibrées, et décrit ses principaux avantages : un spectre large sur plusieurs centaines de nanomètres allié à la cohérence spatiale des sources fibrées. Le Supercontinuum est obtenu par élargissement spectral d'une impulsion dans une fibre optique grâce à des effets non linéaires. Une caractéristique importante est également la non répétabilité pulse à pulse du spectre de la source, qui provient des mécanismes de formation du Supercontinuum. Dans un second temps, nous avons présenté plusieurs techniques de spectroscopie utilisant des sources Supercontinuum. Certains systèmes utilisés en proche infrarouge peuvent être transposés en bande II comme l'utilisation de spectromètres, de FTIR, contrairement à d'autres comme l'utilisation de la dispersion dans les fibres optiques. Nous avons enfin décrit quelques développements récents utilisant les sources Supercontinuum ainsi que d'autres types de sources large bande en infrarouge pour des mesures à distance de concentration de gaz dont nous nous inspirerons.

## 1.6 Conclusion, positionnement de notre travail

L'objectif de cette thèse est la mesure de concentrations moyennes de multiples gaz sur une ligne de visée dans l'infrarouge moyen ( $3 - 4\mu m$ ). Comme nous l'avons vu, c'est dans cette gamme de longueurs d'onde que sont présentes les raies d'absorption fondamentales du méthane et de nombreux Composés

Organiques Volatiles (COV) qui seront, avec l'eau comme principal interférent, nos espèces cibles.

Les sources infrarouges que nous allons utiliser ont été développées à l'ONERA dans le but d'adresser les raies d'absorption de ces différentes espèces. Le DROPO ainsi que la source Supercontinuum émettent un rayonnement autour de  $3,3 \mu m$ . L'objectif de cette thèse est d'étudier les différentes potentialités de ces sources pour la quantification simultanée de concentrations de multiples gaz.

L'approche est différente suivant la source utilisée. La source DROPO émet un rayonnement quasi monochromatique, spectralement bien plus fin que la largeur caractéristique d'une raie d'absorption ce qui permet de la résoudre. De plus, les différentes longueurs d'onde sont émises successivement, et nous avons vu qu'un balayage par sauts de modes est bien adapté pour échantillonner efficacement des domaines spectraux de l'ordre de la dizaine de  $cm^{-1}$  (dizaine de  $nm$ ). Contrairement à la source DROPO, la source Supercontinuum émet à chaque impulsion un rayonnement dont la largeur spectrale est de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui explique la nécessité d'utiliser un instrument d'analyse spectrale. Les spectres d'absorption acquis à l'aide de sources Supercontinuum sont donc continus, mais ont une résolution limitée par l'instrument de mesure. De plus, dans le cas de mesures à distances sur cible, la réflectance de celle-ci peut être difficile à mesurer. Nous devons donc chercher le moyen de nous affranchir de cette contrainte.

Dans le chapitre suivant, nous allons développer des modèles de signal pour la spectroscopie par DROPO et pour la spectroscopie par Supercontinuum. A partir de ces modèles, nous déterminerons quelles sont les performances théoriques de ces deux méthodes de spectroscopie pour la mesure de concentrations de gaz multiples. Ceci nous permettra d'évaluer les potentialités de ces deux approches. Nous développerons également, pour chaque technique, des estimateurs de concentration de gaz, dont nous qualifierons les performances en terme de biais et écart-type. Ces estimateurs seront appliqués sur des signaux expérimentaux aux chapitres 3 et 4.



# Chapitre 2

## Performances optimales et estimateurs de concentration adaptés à la spectroscopie par DROPO et Supercontinuum

**Objectif :** Dans ce chapitre nous mettons en place une méthode pour déterminer les performances optimales d'estimation de concentrations de multiples gaz par spectroscopie à balayage spectral de type DROPO ou à large bande instantanée de type Supercontinuum. Pour cela, à partir d'un modèle de signal et de bruit, nous utilisons les bornes de Cramer-Rao (BCR) afin de calculer l'écart-type minimal d'estimation des concentrations. Ceci permet également de définir des stratégies d'optimisation d'émission pour les deux systèmes. Dans un second temps, nous présentons différents estimateurs de concentration de gaz adaptés aux caractéristiques des signaux issus de chaque source : DROPO et Supercontinuum. Enfin, à travers des simulations numériques nous comparons les performances de ces estimateurs aux performances optimales calculées précédemment afin de choisir l'estimateur que nous emploierons sur les signaux expérimentaux (chapitres 3 et 4).

### 2.1 Introduction

Lors de la conception de tout instrument de mesure, il est important de connaître les performances optimales du système. Dans le cas présent, l'objectif

est de quantifier la concentration moyenne de gaz sur un chemin optique à partir de spectres d'absorption, et ce que l'on appelle "performance" recouvre deux notions. Tout d'abord, on souhaite que la quantification soit juste, c'est-à-dire statistiquement non biaisée par rapport à la réalité. Ensuite, on souhaite que la mesure soit précise, c'est-à-dire entachée de la plus faible barre d'erreur possible.

Pour effectuer une mesure, il faut d'une part réaliser matériellement un instrument, lequel permet d'observer un signal par nature bruité mais dépendant du ou des paramètres à mesurer. D'autre part, il faut développer un estimateur, c'est-à-dire une fonction ou un algorithme, qui calcule, à partir du signal bruité observé, le ou les paramètres que l'on souhaite estimer. Ce processus d'estimation est souvent appelé "processus d'inversion des signaux".

Dans ce travail de thèse, nous considérons deux systèmes de mesure. Le premier est constitué d'une source DROPO accordable et d'un système d'acquisition monofréquence (section 1.4). Le signal observé est un spectre d'absorption échantillonné aux diverses fréquences émises par le DROPO (balayage spectral). Le second instrument comprend une source Supercontinuum et un système d'acquisition multifréquence (section 1.5). Le signal observé consiste en un spectre d'absorption convolué par une fonction d'appareil et échantillonné aux diverses fréquences permises par le système d'acquisition. Pour ces deux systèmes, les paramètres que nous cherchons à mesurer sont les produits CL des différents gaz présents le long du trajet optique. Nous supposons, en effet, que les gaz sont connus, mais en quantités inconnues : il s'agit donc de résoudre un problème d'estimation et non d'identification.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à analyser, pour chacun des deux systèmes :

- La précision instrumentale attendue. Elle est limitée par le bruit de mesure et ne dépend pas de l'estimateur. Quel que soit l'estimateur employé, il existe un écart-type minimum sur la mesure finale, en deçà duquel on ne peut descendre en raison des limites imposées par le bruit instrumental. On appelle cette limite du nom de Borne de Cramer-Rao. La calculer permet d'évaluer la "performance limite" de l'instrument.
- Le biais et l'écart-type des estimateurs que l'on proposera. Le meilleur estimateur possible est non biaisé et atteint la Borne de Cramer-Rao. Cette borne nous servira donc de repère pour qualifier la performance des estimateurs proposés. Nous pourrions ainsi choisir l'estimateur le mieux adapté à nos mesures de concentrations.

Pour chacun des deux systèmes, DROPO et Supercontinuum, nous développons tout d'abord dans ce chapitre un modèle paramétrique de signal et de bruit, à l'aide duquel nous calculons les bornes de Cramer-Rao. Nous verrons l'impact de différents régimes de bruit sur les valeurs des bornes, et nous en tirerons des conséquences quant aux différentes stratégies possibles d'optimisation instrumentale. Nous utiliserons également cet outil pour optimiser le choix des longueurs d'onde émises par la source DROPO. Dans un second temps, un ou plusieurs estimateurs de concentrations de gaz, adaptés aux caractéristiques de chacun des systèmes sont proposés. Leurs performances seront évaluées de manière à pouvoir choisir les estimateurs les mieux adaptés à nos configurations expérimentales.

Néanmoins, les concepts de Bornes de Cramer-Rao étant très liés à la théorie de l'estimation paramétrique, nous avons jugé utile de rappeler avant toute chose quelques définitions et éléments de calculs indispensables pour la suite.

## 2.2 Théorie de l'estimation : définitions et relations utiles

### 2.2.1 Modèle paramétrique du signal et définition de la vraisemblance

#### Modèle paramétrique du signal

Tout signal  $\mathbf{S}$  mesuré (donc bruité) et composé de plusieurs échantillons peut être considéré comme une variable aléatoire multivariée. Il se modélise sous la forme vectorielle suivante :

$$\mathbf{S} = \langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta}) + \mathbf{b} \quad (2.1)$$

où :

- les notations en gras correspondent aux vecteurs (et matrices dans la suite de ce mémoire),
- $\langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta})$  est la moyenne du signal au sens de l'espérance mathématique de sa densité de probabilité  $P_S$ . Elle dépend de manière déterministe des divers paramètres à estimer que nous regroupons dans un vecteur  $\boldsymbol{\theta}$
- $\mathbf{b}$  représente le bruit de mesure, il s'agit d'une variable aléatoire centrée.

Dans le cas qui nous intéresse,  $\mathbf{S}$  sera le signal observé expérimentalement,  $\langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta})$  sera le modèle paramétrique du signal et  $\boldsymbol{\theta}$  sera le vecteur des produits CL à estimer.

Nous définissons le rapport Signal à Bruit (RSB) suivante :

$$RSB = \frac{\langle S \rangle}{\sigma_S} \quad (2.2)$$

### Vraisemblance du signal

La vraisemblance du signal est définie comme la probabilité d'observer le signal  $\mathbf{S}$  sachant  $\boldsymbol{\theta}$ . Il s'agit donc d'une fonction des paramètres  $\boldsymbol{\theta}$  ainsi que des réalisations du signal  $\mathbf{S}$ . Cette fonction se calcule comme la probabilité jointe des éléments de  $\mathbf{S}$ . Si ce vecteur est composé de  $N$  éléments statistiquement indépendants (nous serons dans ce cas), alors la vraisemblance se calcule comme le produit des densités de probabilité des échantillons du signal  $S_i$ . La vraisemblance est alors notée :

$$L(S_1, \dots, S_N | \boldsymbol{\theta}) = \prod_{i=1}^N P_{S_i}(S_i) \quad (2.3)$$

## 2.2.2 Bornes de Cramer-Rao (BCR) et estimateur du maximum de vraisemblance (MV)

### Variance minimale d'un estimateur non biaisé : les bornes de Cramer-Rao

La variance minimale d'un estimateur non biaisé est donnée par les Bornes de Cramer-Rao (BCR). Ces bornes sont calculées à partir de la matrice d'information de Fisher (MIF) [64]. L'élément  $(k, l)$  de cette matrice se calcule de la manière suivante :

$$MIF_{k,l} = - \left\langle \frac{\partial^2 (\ln L(S_1, \dots, S_N | \boldsymbol{\theta}))}{\partial \theta_k \partial \theta_l} \right\rangle \quad (2.4)$$

avec  $\theta_k$  et  $\theta_l$  deux paramètres à estimer (deux éléments du vecteur  $\boldsymbol{\theta}$ ).

Les Bornes de Cramer-Rao sont alors définies comme les éléments diagonaux de l'inverse de la matrice de Fisher. Elles représentent, pour chaque paramètre de  $\boldsymbol{\theta}$ , la variance minimale atteignable par un estimateur non biaisé.

$$\sigma_{BCR}^2 = \text{diag}(\mathbf{MIF}^{-1}) \quad (2.5)$$

où *diag* représente l'opérateur qui extrait les éléments diagonaux d'une matrice.

### Estimateur du maximum de vraisemblance (MV)

L'objectif d'un estimateur est de calculer la valeur des paramètres d'intérêt (pour nous les produits CL) à partir des signaux mesurés qui sont inévitablement bruités. D'après la définition de la vraisemblance, maximiser celle-ci revient à calculer les paramètres du vecteur  $\boldsymbol{\theta}$  les plus probables : c'est ce que l'on appelle une estimation par le maximum de vraisemblance. Le plus souvent, on cherche à maximiser le logarithme de la vraisemblance (log-vraisemblance), ce qui permet dans notre cas de transformer le produit des densités de probabilités en une somme. La méthode la plus simple pour trouver le maximum de vraisemblance est donc de calculer la valeur des paramètres composants  $\boldsymbol{\theta}$  qui annule la dérivée de la log-vraisemblance. On résout l'équation suivante :

$$\frac{\partial \ln L(S_1, \dots, S_N | \boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}} (\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}_{MV}) = 0 \quad (2.6)$$

Afin de s'assurer que l'extrémum est bien un maximum, on peut vérifier que la dérivée seconde de la log-vraisemblance en  $\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}_{MV}$  est bien négative. L'atout de cet estimateur est qu'il est "asymptotiquement efficace", c'est-à-dire que sa variance atteint les BCR si l'on dispose d'un grand nombre d'observations. Si les observations sont en petit nombre, le caractère "efficace" de l'estimateur n'est plus garanti. Néanmoins l'estimateur du maximum de vraisemblance constitue souvent une solution intéressante à un problème d'estimation. Son principal inconvénient est qu'il nécessite de connaître parfaitement la statistique du signal. Nous verrons qu'il est possible de proposer d'autres types d'estimateurs, moins exigeants en la matière, mais qui n'offrent plus de garantie de convergence asymptotique vers les BCR.

### Interprétation graphique des bornes de Cramer-Rao

Les éléments diagonaux de la matrice de Fisher représentent les moyennes des dérivées secondes de la log-vraisemblance par rapport à chaque paramètre à estimer au niveau du maximum  $\boldsymbol{\theta}_{MV}$ . Ils représentent donc la courbure moyenne de la log-vraisemblance au niveau de son maximum. Plus cette valeur est petite, plus la courbure est faible. La fonction de vraisemblance est alors plutôt plate et la position de son maximum difficile à estimer. Il en résulte une variance d'estimation importante. Par contre, si la courbure est grande,



la log-vraisemblance est une fonction plus "piquée". Donc la position de son maximum est estimée avec une variance plus faible. La figure 2.1 illustre cette interprétation en représentant une réalisation de la vraisemblance et le développement de Taylor en son sommet.

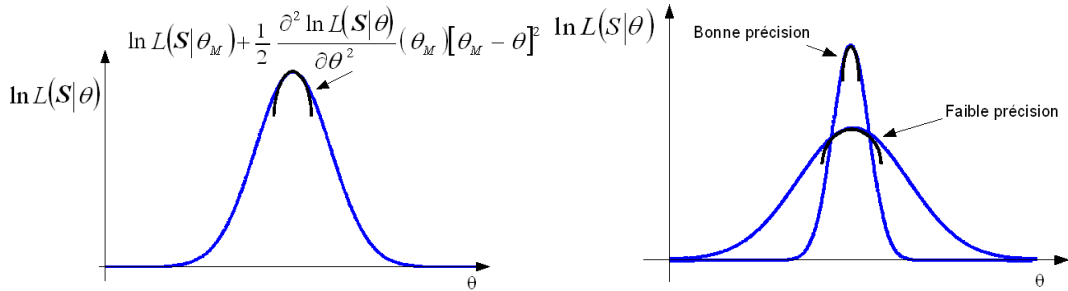


FIGURE 2.1 – Interprétation des Bornes de Cramer-Rao

### 2.2.3 BCR et estimateur MV appliqués à un signal normal multivarié

#### Modèle du signal

Illustrons le calcul des bornes de Cramer-Rao pour un cas fréquemment rencontré : celui d'un signal normal multivarié. Dans ce cas, le signal mesuré  $\mathbf{S}$  est un vecteur composé de  $N$  éléments. Le bruit  $\mathbf{b}$  est un vecteur gaussien et centré. La vraisemblance du signal se calcule alors grâce à l'équation suivante (loi de probabilité d'un signal normal multivarié) :

$$L(\boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2} \cdot \sqrt{\det \boldsymbol{\Gamma}}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))\right) \quad (2.7)$$

où  $\boldsymbol{\Gamma}$  est la matrice de covariance du signal et où  $^t$  représente la transposée d'une matrice.

#### Bornes de Cramer-Rao

En dérivant deux fois le logarithme de la vraisemblance par rapport au vecteur  $\boldsymbol{\theta}$  puis en calculant l'espérance du résultat, nous obtenons l'expression

de la matrice d'information de Fisher (calcul en annexe A) :

$$MIF = \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \boldsymbol{\theta}} \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (2.8)$$

**Remarque :** Ce résultat suppose que la matrice de covariance soit indépendante du vecteur  $\boldsymbol{\theta}$ . Cependant, les calculs donnés en annexe montrent que cette expression reste une bonne approximation tant que le rapport signal à bruit est supérieur à 10.

La variance minimale d'estimation des éléments composant le vecteur  $\boldsymbol{\theta}$  se calcule en utilisant l'équation 2.5, c'est à dire :

$$\sigma_{\theta_i}^2 = [MIF^{-1}]_{ii} \quad (2.9)$$

### Estimateur du maximum de vraisemblance

D'après l'expression 2.7, maximiser la vraisemblance revient à minimiser le terme de l'exponentielle. L'expression formelle de l'estimateur MV est la suivante où *argmin* représente la fonction permettant de minimiser l'expression entre crochets :

$$\widehat{\boldsymbol{\theta}}_{MV} = \underset{\boldsymbol{\theta}}{\operatorname{argmin}} \left[ (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta})) \right] \quad (2.10)$$

Ceci revient à minimiser l'écart quadratique entre le signal  $\mathbf{S}$  et son modèle  $\langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta})$  avec toutefois une pondération apportée par la matrice de covariance. Dans le cas d'un signal normal multivarié, l'estimateur par le maximum de vraisemblance est alors équivalent à l'estimateur des moindres carrés pondérés.

#### 2.2.4 Bilan

Dans ce paragraphe, nous avons décrit une méthode permettant de calculer la variance minimale d'un estimateur non biaisé. Pour cela, après avoir modélisé la statistique du signal, nous avons calculé les bornes de Cramer-Rao. Nous avons également présenté un estimateur : l'estimateur par le maximum de vraisemblance. Il s'agit d'un estimateur important puisqu'il permet d'atteindre asymptotiquement les BCR [64]. Dans la suite de ce chapitre, ces notions seront appliquées aux signaux DROPO et Supercontinuum.

## 2.3 Modélisation, performances prévisionnelles et inversion des signaux en spectroscopie d'absorption par DROPO

### 2.3.1 Description de l'expérience modélisée

#### Caractéristiques de la source DROPO

La source DROPO pour laquelle nous modélisons le signal présente les caractéristiques suivantes (rencontrées expérimentalement) :

- La largeur totale à mi-hauteur d'une raie d'émission de l'OPO est inférieure à  $200 \text{ MHz}$ . Cette largeur à mi-hauteur est bien plus faible que la largeur typique d'une raie d'absorption qui, comme nous l'avons vu au début de ce mémoire, est de l'ordre de  $3 \text{ GHz}$  ( $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) autour de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Donc, l'émission de cette source peut être considérée comme monochromatique.
- La source est impulsionnelle. Elle a un taux de répétition de  $2 \text{ kHz}$ .
- A la réception, un système de type Boxcar intègre le signal sur des durées supérieures à  $100 \text{ ms}$ . Par conséquent, chaque point du spectre mesuré est la somme de plusieurs centaines d'impulsions.
- Pour couvrir un domaine spectral de l'ordre la dizaine de nanomètres (bande de gain de l'OPO), la façon la plus rapide et pratique est de modifier la fréquence d'émission de l'OPO en procédant par sauts de modes (paragraphe 1.4.1), l'intervalle spectral libre étant de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Description de l'expérience

Le schéma d'une expérience type est représenté en figure 2.2. Le faisceau infrarouge issu de l'OPO est séparé en deux voies. Une partie du faisceau est dirigée dès l'émission vers un détecteur. Il s'agit d'une voie de "référence" qui est utilisée pour mesurer en permanence la puissance optique émise. L'autre partie du faisceau est dirigée vers une cible à une distance  $L/2$ . Une fraction de la lumière diffusée est collectée par une lentille pour être focalisée sur un détecteur. Il s'agit de la voie "cible", celle qui traverse le mélange de gaz d'intérêt. Le trajet optique de la voie "référence" est bien plus court que celui de la voie "cible". Les

deux détecteurs Boxcars délivrent les tensions  $V_{ref}$  et  $V_{cible}$  proportionnelles au flux reçus. Les deux Boxcars sont synchronisés afin d'intégrer les mêmes impulsions sur chacune des voies.

Le faisceau Signal (autour de  $1,5 \mu m$ ) est quant à lui envoyé vers un lambda-mètre. Ceci permet, en connaissant la longueur d'onde de pompe, de déterminer la longueur d'onde Complémentaire (autour de  $3 \mu m$ ).

Nous notons  $f$  le taux de répétition du DROPO,  $\tau$  la durée d'intégration des boxcars et  $E_{imp}$  est l'énergie d'une impulsion du DROPO.

Nous modélisons les fluctuations de puissance tir à tir du DROPO sous la forme d'un terme multiplicatif  $\alpha$  tel que pour le tir d'indice  $j$ ,  $E_{imp,j} = \alpha_j \cdot \langle E_{imp} \rangle$  où  $\langle E_{imp} \rangle$  est l'énergie moyenne des impulsions. Le coefficient  $\alpha$  est une variable aléatoire de moyenne  $\langle \alpha \rangle = 1$  et de variance  $\sigma_\alpha^2 = \langle \alpha^2 \rangle - 1$ .

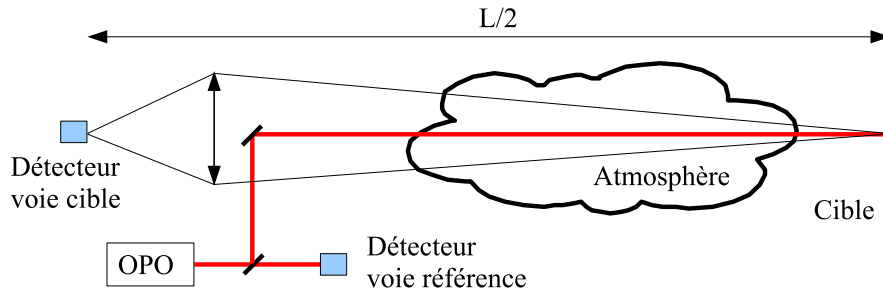


FIGURE 2.2 – Schéma de principe d'une mesure de concentration de gaz spectroscopie d'absorption OPO

### 2.3.2 Modélisation du signal et de ses propriétés statistiques

Chaque échantillon  $S_i$  du vecteur signal  $\mathbf{S}$  mesuré avec ce dispositif est obtenu en effectuant le rapport des tensions  $V_{cible}(\sigma_i)$  et  $V_{ref}(\sigma_i)$  où  $\sigma_i$  est le nombre d'onde d'émission de l'OPO.

$$S_i = \frac{V_{cible}(\sigma_i)}{V_{ref}(\sigma_i)} \quad (2.11)$$

#### Modélisation des tensions sur chaque voie

Les tensions délivrées sur chacune des voies s'expriment alors de la manière suivante :

$$V_{ref}(\sigma_i) = \sum_{j=1}^{f \cdot \tau} \alpha_j \cdot k_{ref} \cdot \langle E_{imp} \rangle + b_{ref} \quad (2.12)$$

et

$$V_{cible}(\sigma_i) = \sum_{j=1}^{f \cdot \tau} \alpha_j \cdot k_{cible} \cdot \langle E_{imp} \rangle \cdot T(\sigma_i) + b_{cible} \quad (2.13)$$

où

- $b_{ref}$  et  $b_{cible}$  représentent les bruits de photodétection,
- $k_{ref}$  et  $k_{cible}$  sont des constantes dépendantes des détecteurs, de la répartition de l'énergie sur chacune des voies, de caractéristiques de l'optique de collection sur la voie cible, de la distance  $L$ , ...
- $T(\sigma_i)$  est calculé à l'aide de la loi de Beer-Lambert (équation 1.13) le rayonnement du DROPO étant monochromatique.

Les valeurs moyennes des ces tensions sont donc données par les relations suivantes :

$$\langle V_{ref} \rangle(\sigma_i) = k_{ref} \cdot f \cdot \tau \langle E_{imp} \rangle \quad (2.14)$$

et

$$\langle V_{cible} \rangle(\sigma_i) = k_{cible} \cdot f \cdot \tau \langle E_{imp} \rangle \cdot T(\sigma_i) \quad (2.15)$$

Leurs variances sont données par les relations suivantes :

$$\sigma_{V_{ref}}^2(\sigma_i) = \sigma_\alpha^2 \cdot (k_{ref} \cdot f \cdot \tau \langle E_{imp} \rangle)^2 + \sigma_{ref}^2 \quad (2.16)$$

et

$$\sigma_{V_{cible}}^2(\sigma_i) = \sigma_\alpha^2 \cdot (k_{cible} \cdot f \cdot \tau \langle E_{imp} \rangle T(\sigma_i))^2 + \sigma_{cible}^2 \quad (2.17)$$

Ces expressions des moyennes et des variances des tensions mesurées sur chaque voie permettent de calculer la moyenne et la variance du signal.

### Moyenne statistique du signal

La moyenne statistique de chaque élément  $S_i$  du signal  $\mathbf{S}$  est obtenue en effectuant un développement de Taylor au premier ordre du rapport des deux voies :

$$\langle S_i \rangle = \frac{\langle V_{cible}(\sigma_i) \rangle}{\langle V_{ref}(\sigma_i) \rangle} + \frac{\langle V_{cible}(\sigma_i) \rangle}{\langle V_{ref}(\sigma_i) \rangle^3} \cdot \sigma_{V_{ref}}^2 - \frac{Cov(V_{ref}, V_{cible})}{\langle V_{ref}(\sigma_i) \rangle^2} \quad (2.18)$$

où  $Cov(V_{ref}, V_{cible})$  représente la covariance des deux tensions.

Après calcul nous obtenons :

$$\langle S_i \rangle = \frac{k_{cible}}{k_{ref}} \cdot \left( 1 - \frac{\sigma_{V_{ref}}(\sigma_i)^2}{\langle V_{ref}(\sigma_i) \rangle^2} \right) \cdot T(\sigma_i) = K \cdot T(\sigma_i) \quad (2.19)$$

Le signal est donc proportionnel à la transmission optique sur une distance  $L$  (en négligeant l'absorption de la voie de référence sachant que celle-ci est bien plus courte que la voie cible). On voit bien également que cette moyenne est indépendante des fluctuations de puissance de la source (indépendante du coefficient  $\alpha$ ). On voit néanmoins que rigoureusement parlant, la moyenne du rapport des tensions n'est pas égale au rapport des tensions moyennes. C'est seulement dans le cas où le rapport signal à bruit sur la voie de référence est grand (ce sera le cas généralement rencontré) ( $\langle V_{ref} \rangle / \sigma_{ref} > 10$ ), que le coefficient de proportionnalité, noté  $K$ , peut être considéré indépendant de la longueur d'onde. Ce dernier peut alors être mesuré en se plaçant à un nombre d'onde  $\sigma_0$  où aucune espèce chimique n'absorbe ( $T(\sigma_0) = 1$ ).

En définitive, la moyenne statistique du signal sera donnée par :

$$\langle \mathbf{S} \rangle = K \cdot \mathbf{T} \quad (2.20)$$

avec

$$\mathbf{T} = \exp(-\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{C}\mathbf{L}) \quad (2.21)$$

où  $\boldsymbol{\rho}$  est la matrice dont chaque élément  $\rho_{i,j}$  représente la section efficace d'absorption (convertie en  $ppm^{-1} \cdot m^{-1}$ ) de l'espèce  $j$  au nombre d'onde  $\sigma_i$  et  $\mathbf{C}\mathbf{L}$  est le vecteur colonne à estimer (en  $ppm \cdot m$ ).

### Variance du signal

Comme pour la moyenne, on peut calculer la variance de l'élément  $S_i$  du signal au premier ordre en effectuant un développement de Taylor :

$$\sigma^2(S_i) = \left[ \frac{\sigma_{V_{cible}}^2}{\langle V_{ref} \rangle^2} + \frac{\sigma_{V_{ref}}^2}{\langle V_{ref} \rangle^2} \cdot \frac{\langle V_{cible} \rangle^2}{\langle V_{ref} \rangle^2} - 2 \cdot \frac{\langle V_{cible} \rangle}{\langle V_{ref} \rangle^3} \cdot Cov(\langle V_{cible} \rangle, \langle V_{ref} \rangle) \right] (\sigma_i) \quad (2.22)$$

Tout calcul fait, nous obtenons l'expression classique suivante pour la variance :

$$\sigma^2(S_i) = \langle S_i \rangle^2 \cdot \left[ \frac{\sigma_{V_{cible}}^2}{\langle V_{cible} \rangle^2} + \frac{\sigma_{V_{ref}}^2}{\langle V_{ref} \rangle^2} \right] (\sigma_i) \quad (2.23)$$

Les variations de puissance tir à tir de la source n'ont donc pas d'impact sur le bruit à partir du moment où l'on intègre bien les mêmes impulsions. C'est pourquoi nous n'y ferons plus référence dans la suite de ce chapitre.

### Expression de la variance du signal dans différents régimes de bruit

Nous allons exprimer la variance d'un élément  $S_i$  du signal sous une forme plus détaillée afin d'y faire apparaître les différentes sources de bruit (autre que les fluctuations de puissance tir à tir de l'OPO). Ceci nous permettra par la suite d'étudier l'influence de ces paramètres sur la précision de la mesure et de proposer des stratégies d'optimisation.

Nous allons tout d'abord exprimer la variance de la tension  $V_{ref}$ . En utilisant l'expression de cette tension donnée par l'équation 2.12, la variance s'exprime de la façon suivante :

$$\sigma_{V_{ref}}^2 = \sum_{j=1}^{f \cdot \tau} \sigma_{Q_{imp}}^2 = f \cdot \tau \cdot \sigma_{Q_{imp}}^2 + \sigma_{det}^2 \quad (2.24)$$

où  $Q_{imp}$  est le nombre de charges créées par une impulsion au niveau du détecteur.

Or, la variance du nombre de charges  $Q_{imp}$  peut se décomposer en deux termes :

- le bruit de photon, dont la variance est proportionnelle à la valeur moyenne du nombre de photons incidents (énergie incidente) par impulsion,
- le bruit multiplicatif, dont la variance est proportionnelle au carré de la valeur moyenne de l'énergie par impulsion (issu du phénomène de speckle par exemple).

A ces deux termes, il faut ajouter le bruit propre du détecteur ( $\sigma_{det}^2$ ), qui lui est indépendant des caractéristiques de la source OPO, mais dont la variance est proportionnelle au temps d'intégration.

Nous modélisons la variance  $\sigma_{V_{ref}}^2$  de la façon suivante :

$$\sigma_{V_{ref}}^2 = k_{ref} \cdot f \cdot \tau \cdot \left( \alpha_{ref} \cdot \langle E_{imp} \rangle^2 + \beta_{ref} \cdot \langle E_{imp} \rangle \right) + \tau \cdot \gamma_{ref} \quad (2.25)$$

où les coefficients  $\alpha_{ref}$ ,  $\beta_{ref}$  et  $\gamma_{ref}$  correspondent respectivement aux coefficients des bruits multiplicatifs, de photon et de détecteur sur la voie de référence.

En divisant cette expression par le carré de  $\langle V_{ref} \rangle$  (equation 2.14), on en déduit l'expression de la variance relative de la tension sur la voie de référence :

$$\frac{\sigma_{V_{ref}}^2}{\langle V_{ref} \rangle^2} = \frac{\alpha_{ref}}{k_{ref} \cdot f \cdot \tau} + \frac{\beta_{ref}}{k_{ref} \cdot f \cdot \tau \cdot \langle E_{imp} \rangle} + \frac{\gamma_{ref}}{\tau (k_{ref} \cdot f \cdot \langle E_{imp} \rangle)^2} \quad (2.26)$$

De même, l'expression de la variance relative sur la voie cible est la suivante :

$$\frac{\sigma_{V_{cible}}^2}{\langle V_{cible} \rangle^2} = \frac{\alpha_{cible}}{k_{cible} \cdot f \cdot \tau \cdot T_i} + \frac{\beta_{cible}}{k_{cible} \cdot f \cdot \tau \cdot \langle E_{imp} \rangle \cdot T_i} + \frac{\gamma_{cible}}{\tau (k_{cible} \cdot f \cdot \langle E_{imp} \rangle T_i)^2} \quad (2.27)$$

où  $T_i$  est la transmission optique à la longueur d'onde  $\lambda_i$  émise par l'OPO.

Au final, la variance du signal s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \sigma_{S_i}^2 &= \frac{\langle S_i \rangle^2}{f \cdot \tau} \cdot \left( \frac{\alpha_{ref}}{k_{ref}} + \frac{\alpha_{cible}}{k_{cible} \cdot T_i} \right) \\ &+ \frac{\langle S_i \rangle^2}{f \cdot \tau \cdot \langle E_{imp} \rangle} \cdot \left( \frac{\beta_{ref}}{k_{ref}} + \frac{\beta_{cible}}{k_{cible} \cdot T_i} \right) \\ &+ \frac{\langle S_i \rangle^2}{\tau (f \cdot \langle E_{imp} \rangle)^2} \cdot \left( \frac{\gamma_{ref}}{k_{ref}^2} + \frac{\gamma_{cible}}{k_{cible}^2 \cdot T_i^2} \right) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Enfin l'OPO émettant  $M$  longueurs d'ondes successives, la matrice de covariance du signal est diagonale (pas de corrélation entre les différentes longueurs d'onde) :

$$\mathbf{\Gamma} = \begin{pmatrix} \sigma_{S_1}^2 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \sigma_{S_M}^2 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

où chaque élément  $\Gamma_{i,i}$  est la variance du signal au nombre d'onde  $\sigma_i$ .

### Densité de probabilité

Comme le système boxcar intègre plusieurs centaines d'impulsions, on peut modéliser la densité de probabilité des tensions sur chacune des voies par des gaussiennes (théorème central limite).

Or, de façon générale, la densité de probabilité du rapport de deux variables aléatoires gaussiennes n'est pas gaussienne. Cependant, on remarque que dans le cas limite où la variable du dénominateur n'est pas bruitée, alors la densité de probabilité du rapport reste gaussienne puisqu'on divise une variable aléatoire gaussienne par une constante. On pressent donc que le signal  $S = \frac{V_{cible}}{V_{ref}}$  sera



proche d'une gaussienne dès lors que la tension  $V_{ref}$  est peu bruitée. Effectivement, on peut vérifier en figure 2.3 que la densité de probabilité de l'élément  $S_i$  du signal suit une loi gaussienne de moyenne donnée par le rapport des moyennes et de variance donnée par l'équation 2.23 tant que le Rapport Signal à Bruit (RSB) sur la voie de référence, c'est-à-dire  $V_{ref}/\sigma_{V_{ref}}$ , est supérieur à 10. En pratique, cette condition sera vérifiée expérimentalement. Si le rapport signal à bruit sur la voie de référence est inférieur à 10, on observe une déformation de la densité de probabilité.

Les histogrammes de 10 000 réalisations du rapport de deux variables aléatoires gaussiennes et indépendantes  $x$  et  $y$  sont tracés en figure 2.3. Dans chaque cas, les caractéristiques sont différentes, en particulier le rapport signal à bruit de la variable du dénominateur. On remarque que la statistique des réalisations dépend fortement de ce dernier paramètre.

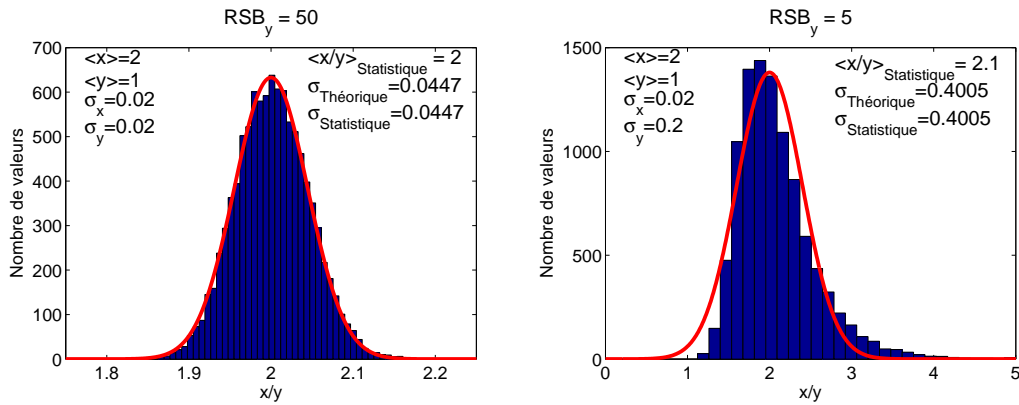


FIGURE 2.3 – Statistique du rapport de deux variables aléatoires gaussiennes pour deux valeurs  $RSB_y = \langle y \rangle / \sigma_y$  différentes et gaussiennes de même écart-type

## Bilan

Nous avons modélisé la statistique du signal issu de mesures OPO. Nous avons calculé sa valeur moyenne ainsi que sa variance en détaillant l'expression suivant chaque type de bruit. De plus, la densité de probabilité de ce signal est une gaussienne tant que le rapport signal à bruit sur la voie de référence est supérieure à 10, ce qui est le cas en pratique. Le signal  $\mathbf{S}$  est donc une variable aléatoire normale multi-variée modélisée de la façon suivante :

$$\mathbf{S} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{T} + \mathbf{b} \quad (2.30)$$

où  $\mathbf{b}$  est un bruit gaussien centré de variance égale à la variance du signal.

### 2.3.3 Calcul des bornes de Cramer-Rao

La densité de probabilité du signal étant modélisée par une loi normale multi-variée, il devient possible de calculer les Bornes de Cramer-Rao. La vraisemblance du signal se calcule en utilisant l'équation 2.7. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, la matrice d'information de Fisher pour ce type de signal se calcule en utilisant l'équation 2.31 où l'on a simplement adapté les notations de l'équation 2.8.

$$\mathbf{MIF} = K^2 \cdot \frac{\partial \mathbf{T}(\mathbf{CL})^t}{\partial \mathbf{CL}} \cdot \Gamma^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{T}(\mathbf{CL})}{\partial \mathbf{CL}} \quad (2.31)$$

En notant  $\mathbf{D} = \text{diag}(\mathbf{K} \cdot \mathbf{T})$  la matrice diagonale dont les termes diagonaux sont donnés par signaux  $\mathbf{S}$ , la matrice d'information de Fisher peut s'écrire plus simplement sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{MIF} = \boldsymbol{\rho}^t \cdot \mathbf{D}^t \cdot \Gamma^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\rho} \quad (2.32)$$

On peut remarquer que les termes diagonaux de la matrice  $\mathbf{D}^t \cdot \Gamma^{-1} \cdot \mathbf{D}$  correspondent au carré du Rapport Signal à Bruit pour chaque longueur d'onde : le  $i$  - ème élément de la diagonale de cette matrice est donnée par :  $S_i^2 / \sigma_{S_i}^2$ .

Enfin, nous rappelons que les termes diagonaux de l'inverse de la matrice de Fisher donnent les bornes de Cramer-Rao de la concentration des différentes espèces gazeuses.

$$\sigma_{BCR}^2 = \widetilde{\text{diag}}(\mathbf{MIF}^{-1}) \quad (2.33)$$

où l'opérateur  $\widetilde{\text{diag}}(\mathbf{MIF}^{-1})$  extrait les termes diagonaux de la matrice  $\mathbf{MIF}^{-1}$ .

Les BCR permettent de calculer la variance minimale de tout estimateur non biaisé de concentration de gaz. Deux paramètres vont influencer sur cette variance d'estimation des concentrations. Le premier paramètre est bien évidemment le Rapport Signal à Bruit, par l'intermédiaire du terme  $\mathbf{D}^t \cdot \Gamma^{-1} \cdot \mathbf{D}$ . Le second paramètre est la matrice des sections efficaces d'absorption donc le choix des nombres d'onde à émettre par l'intermédiaire de la matrice  $\boldsymbol{\rho}$  et  $\mathbf{D}$ . L'impact du RSB et de la séquence de longueurs d'onde émises sur les bornes de Cramer-Rao seront étudiés dans les paragraphes suivants.

### 2.3.4 Optimisation des paramètres instrumentaux

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les variances minimales d'estimation dépendent du rapport entre le signal et le bruit. Pour chacun des régimes de bruit dominant (bruit multiplicatif, bruit de photon, bruit de détecteur), nous proposons une stratégie d'optimisation des paramètres de la source en comparant d'une part le gain apporté par l'accumulation de signaux et d'autre part celui apporté par une augmentation de la puissance moyenne de la source.

Les matrices  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{\Gamma}$  étant diagonales, la variance minimale d'estimation du produit CL de la  $j$  - ième espèce gazeuse se calcule de la façon suivante :

$$\sigma_{BCR\ j}^2 = \left( \sum_{i=1}^N \rho_{i,j}^2 \cdot \frac{S_i^2}{\sigma_{S_i}^2} \right)^{-1} \quad (2.34)$$

#### Bruit de détecteur dominant

En utilisant les expressions 2.34 et 2.28, dans le cas d'un régime de bruit limité par le détecteur, la variance minimale donnée par les BCR pour le gaz d'indice  $j$  est proportionnelle à :

$$\sigma_{BCR\ j}^2 \propto \frac{1}{\tau (f \cdot \langle E_{imp} \rangle)^2} \quad (2.35)$$

Dans ces conditions, on réduit les BCR aussi bien en augmentant l'énergie par impulsion émises par le DROPO qu'en augmentant le taux de répétition. C'est la puissance moyenne d'émission de l'OPO,  $P_{moy} = f \cdot \langle E_{imp} \rangle$ , qui compte, et la variance est proportionnelle à l'inverse **du carré** de la puissance moyenne. On peut également réduire les BCR en augmentant le temps d'intégration, mais ceci est moins efficace. En effet, la variance est simplement proportionnelle à l'inverse du temps d'intégration.

#### Bruit de photon dominant

Par un calcul similaire, si le bruit de photon domine, la variance minimale d'estimation de concentration est proportionnelle à :

$$\sigma_{BCR\ j}^2 \propto \frac{1}{f \cdot \tau \cdot \langle E_{imp} \rangle} \quad (2.36)$$

Lorsque ce régime de bruit domine, on peut réduire la variance d'estimation en augmentant le taux de répétition, l'énergie par impulsion ou le temps d'intégration avec des vitesses de gain identiques pour chaque paramètre. Par

rapport au cas précédent, on gagne toujours à augmenter la puissance de source, mais moins vite que lorsque c'est le bruit de détecteur qui domine.

### **Bruit multiplicatif dominant**

Dans le cas où le bruit multiplicatif domine, la BCR est proportionnelle à :

$$\sigma_{BCR j}^2 \propto \frac{1}{f \cdot \tau} \quad (2.37)$$

Dans cette configuration, il est inutile d'augmenter l'énergie par impulsion de la source. La seule manière de réduire la BCR est d'accumuler les impulsions, soit en augmentant le temps d'intégration, soit en augmentant la cadence de la source.

### **2.3.5 Optimisation dans le choix des fréquences émises par le DROPO dans le cas d'un balayage par sauts de mode**

Le choix des fréquences émises est un paramètre essentiel. La question se pose sous deux aspects :

- le choix des raies d'absorption à sonder,
- la position des longueurs d'onde au sein des raies d'absorption choisies.

#### **Sélection des longueurs d'ondes à émettre**

Des critères de sélection des longueurs d'onde à émettre dans le cas d'un système de spectroscopie d'absorption utilisant de multiples longueurs d'onde ont été étudiés dans la littérature [65, 66]. Les recommandations sont généralement de choisir des longueurs d'onde proches (afin que leurs bilan de liaison lors de la propagation atmosphérique soient identiques à la transmission près des gaz cibles. De plus, afin de minimiser les erreurs, les raies d'absorption de chaque gaz d'intérêt doivent être isolées afin d'interférer le moins possible.

Cependant, dans ce manuscrit, nous nous intéressons au cas le plus général, où l'on peut avoir besoin d'estimer les concentrations d'espèces chimiques ayant des raies d'absorption qui interfèrent, mais où l'on dispose pour cela d'une série de longueurs d'onde. Il s'agit donc en quelque sorte d'élargir la problématique des systèmes DIAL (1 gaz, 2 longueurs d'onde) au cas multi-gaz multi-longueurs d'onde, mais avec une contrainte imposée par le mode de balayage "par saut de mode" envisagé.

En effet, comme nous l'avons vu, un DROPO procédant par saut de mode émet successivement des fréquences régulièrement espacées d'un Intervalle Spectral Libre (ISL). Ces fréquences sont données par l'équation 2.38.

$$\sigma_n = \sigma_0 + n.ISL \quad (2.38)$$

Où  $\sigma_0$  est, par convention, le nombre d'onde le plus faible de la série émise. La BCR est une fonction de cette suite de fréquences. Dans le cas où l'ISL est fixé (par la longueur des cavités), choisir les fréquences à émettre revient à optimiser la valeur de  $\sigma_0$  afin de minimiser les Bornes de Cramer-Rao.

### **Choix d'une séquence optimale dans le cas d'un gaz unique présentant une région dense en raies d'absorption**

Même lorsqu'un seul gaz est présent le long du trajet optique, si la zone spectrale explorée présente un grand nombre de raies d'absorption (comme le cas représenté en figure 2.4), il peut n'être pas du tout intuitif de savoir quelle succession de fréquences le DROPO doit émettre pour maximiser la précision de mesure. Nous allons répondre à cette problématique en exploitant le calcul des bornes de Cramer-Rao présenté plus haut, et en cherchant la position de la suite de fréquences qui minimise ces bornes.

Pour illustrer le problème, on simule par exemple le scénario suivant : on souhaite estimer la concentration de vapeur d'eau, le long d'un trajet optique de 50 m (aller/retour). Le rapport volumique de  $H_2O$  est de 10 000 ppm, soit une concentration atmosphérique classique. Le produit CL total est donc de 500 000 ppm.m. On dispose d'un DROPO capable de couvrir la bande spectrale entre 3000  $cm^{-1}$  et 3150  $cm^{-1}$ . La suite de fréquences utilisée présente un ISL de 0,5  $cm^{-1}$  et on peut émettre 40 fréquences. On couvre donc un domaine spectral de 20  $cm^{-1}$  (conditions proches de celles rencontrées lors des expériences). La transmission optique des 500 000 ppm.m de vapeur d'eau sur ce domaine spectral est représentée en figure 2.4.

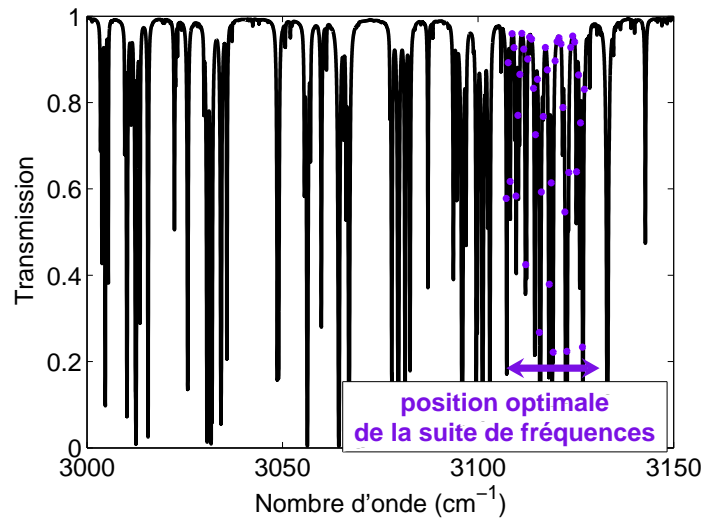


FIGURE 2.4 – Position optimale du peigne pour l'estimation de 500 000 ppm.m de  $H_2O$

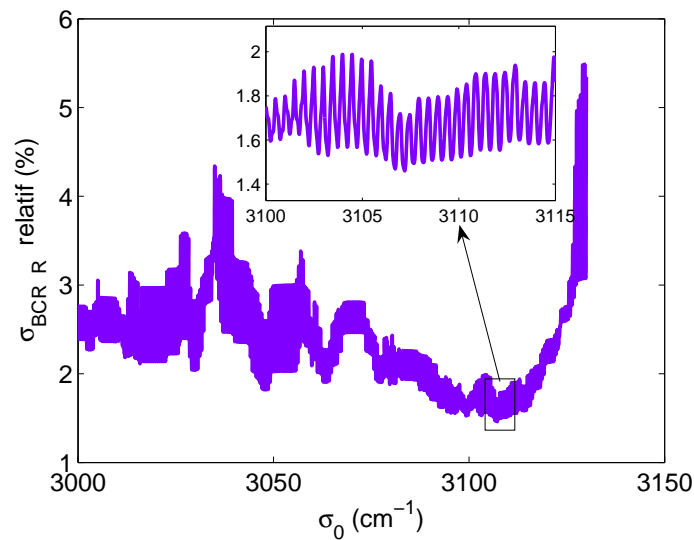


FIGURE 2.5 – Evolution de la BCR relative (%) en fonction de la position de la première fréquence de la suite pour l'estimation de 500 000 ppm.m de  $H_2O$

Le signal est supposé normal multivarié, de variance constante (limité par le bruit du détecteur). Le rapport signal à bruit considéré est de 50 hors de toute raie d'absorption.

La figure 2.5 présente l'évolution de la BCR relative, notée  $\sigma_{BCR R}$  est calculée comme  $\sigma_{BCR R} = 100 \cdot \frac{\sigma_{BCR}}{CL}$  en fonction de la position de la première fréquence de la suite ( $\sigma_0$ ).

On remarque que la BCR relative évolue de façon quasi-périodique sur l'ensemble du graphique. La période est de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à l'écart entre deux fréquences successives. Ceci s'explique par le fait que, lorsque l'on décale la suite d'un ISL, l'ensemble des fréquences émises est le même sauf la première et la dernière. On peut également voir que cette courbe admet un minimum à  $3107 \text{ cm}^{-1}$ . Pour cette position, la BCR relative vaut  $1,46\%$ . La figure 2.4 présente la position optimale de la suite de fréquences, laquelle n'était pas intuitive dans cette zone spectrale où les raies d'absorption sont nombreuses.

### Estimation simultanée de la concentration de plusieurs gaz présentant des raies d'absorption dans la même zone spectrale

Nous illustrons ici le cas d'un mélange de trois espèces chimiques dont les raies d'absorption interfèrent. Pour cela, nous choisissons les trois espèces chimiques suivantes :  $H_2O$ ,  $CH_4$  et  $C_2H_4$ . Leurs produits CL respectifs sont  $500\,000 \text{ ppm.m}$ ,  $90 \text{ ppm.m}$  et  $500 \text{ ppm.m}$ , ce qui correspond aux concentrations atmosphériques sur un trajet de  $50 \text{ m}$  pour l'eau et le méthane et un produit concentration distance qui pourrait simuler une fuite d'éthylène. On recherche la position optimale pour l'estimation des produits CL autour de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , nombre d'onde autour duquel les trois espèces présentent des raies d'absorption comme le montre la figure 2.7. Deux questions se posent alors :

- Comment choisir la position de la suite de fréquences pour minimiser l'erreur sur une seule des trois espèces chimiques sachant que l'on a deux autres gaz interférant avec le premier ?
- Comment choisir la position de la suite de fréquences pour minimiser au mieux l'erreur sur les trois espèces chimiques simultanément ?

Afin de répondre à la première question, nous recherchons la position de la suite de fréquences minimisant les  $\sigma_{BCR R}$  pour chacun des gaz selon la méthode exposée au paragraphe précédent. La figure 2.6 montre l'évolution des BCR relatives en fonction de  $\sigma_0$  pour chaque gaz. On observe un minimum marqué pour  $C_2H_4$  à  $2987,04 \text{ cm}^{-1}$ , celui-ci correspond à la dernière position pour laquelle la suite de fréquence contient la raie intense de ce gaz que l'on peut voir en figure 2.7. En ce qui concerne  $CH_4$ , les BCR relatives sont relativement stables autour de  $5\%$  dès que la suite de fréquences se trouve dans la zone d'absorption importante de ce gaz, c'est-à-dire entre  $3000 \text{ cm}^{-1}$  et  $3015 \text{ cm}^{-1}$ . Pour l'eau, la  $\sigma_{BCR R}$  varie peu en fonction de la longueur d'onde, car la zone est dense en raies d'absorption.

Pour répondre à la seconde question, nous recherchons la position des fréquences qui minimise la somme quadratique des  $\sigma_{BCR R}$  des trois espèces chimiques. L'évolution de cette grandeur en fonction de  $\sigma_0$  est représentée en rouge sur le graphique 2.6. Le minimum de cette courbe correspond à la position optimale d'une seule suite de fréquences pour l'estimation simultanée des trois espèces.

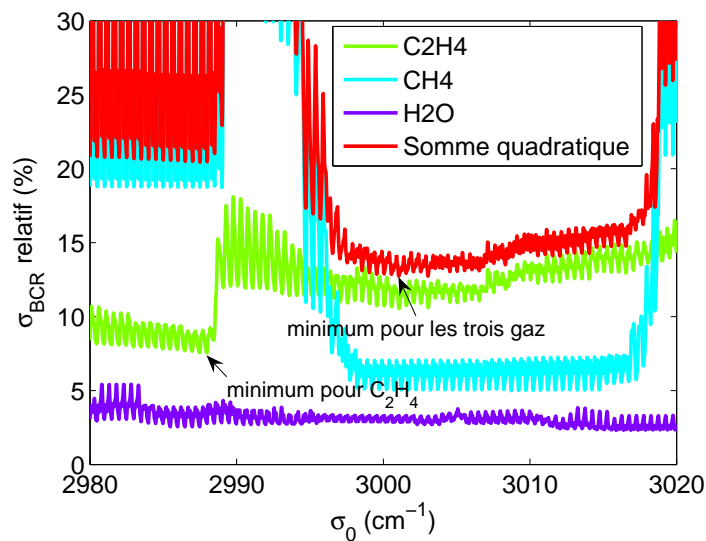


FIGURE 2.6 – Évolution de la BCR relative (%) en fonction de la position de la première longueur d'onde du peigne pour l'estimation des produits CL des différents gaz

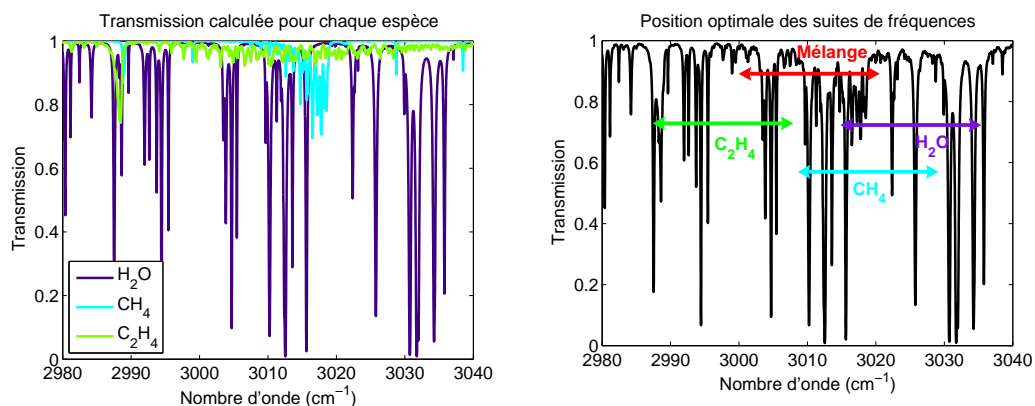


FIGURE 2.7 – Transmission pour chaque espèce (gauche) et position optimale des suites de fréquences pour l'estimation des produits CL des différents gaz (droite)



Les écarts types relatifs optimaux  $\sigma_{BCR R}$  ainsi que les positions des premières fréquences des suites sont résumés dans le tableau 2.1 pour chacun des quatre cas. On remarque que si l'on optimise sur un seul gaz, par exemple  $C_2H_4$ , on trouve bien un  $\sigma_{BCR R}$  minimal pour ce gaz et plus élevé pour les autres espèces. Par contre, si on cherche à optimiser sur l'ensemble des gaz, on obtient des  $\sigma_{BCR R}$  plus élevés sur l'ensemble des gaz ce qui est logique puisque les fréquences ne sont optimales pour aucun des gaz en particulier.

	$\sigma_0$ ( $cm^{-1}$ )	$\sigma_{BCR R}^{C_2H_4}$	$\sigma_{BCR R}^{CH_4}$	$\sigma_{BCR R}^{H_2O}$
Optimisation pour le mélange	3001,04	10,5%	6,3%	3,3%
Optimisation pour $C_2H_4$	2987.96	<b>7,6%</b>	19,6%	2,8%
Optimisation pour $CH_4$	3008.72	12,9%	<b>5%</b>	3,1%
Optimisation pour $H_2O$	3015.88	14%	7%	<b>2,3%</b>

TABLE 2.1 – BCR relatives de chaque estimation de gaz pour les différentes optimisations

Nous avons optimisé la position d'une unique suite de fréquences émises par l'OPO. Cette optimisation peut s'effectuer sur un ensemble de gaz, ou alors sur une seule espèce dans un mélange. Cependant il est possible d'utiliser plusieurs suites de fréquences pour une même estimation de concentration. Par exemple, pour l'estimation des trois concentrations de gaz, on pourrait acquérir trois suites correspondant aux optimisations pour chaque gaz. On obtiendrait ainsi les BCR les plus basses pour chaque espèce. Cependant, le temps de mesure est augmenté (dans ce cas multiplié par trois). Il faut alors faire un compromis entre le temps de mesure supplémentaire et le gain de précision attendu.

### Bilan et perspectives

Dans ce paragraphe, nous avons montré comment les Bornes de Cramer-Rao peuvent être utilisées pour l'optimisation du choix des longueurs d'ondes dans le cas particulier du DROPO où le balayage en fréquence s'effectue par sauts de mode. Cette méthodologie pourrait être utilisée pour répondre à d'autres problématiques. Si l'on reprend le cas multi-gaz précédent, en supposant que l'on veut estimer les concentrations des trois gaz : vaut-il mieux émettre les trois suites de fréquences correspondant aux optimisations pour chaque gaz, en

multipliant du même coup le temps de mesure par trois (même un peu plus car il faut changer le réglage de la cavité à chaque changement de suite)? Ou vaut-il mieux scanner plusieurs fois une unique séquence de fréquence bien choisie, qui donnerait la même précision de mesure en un temps plus court? Peut-être vaut-il mieux encore travailler sur la source et augmenter la cadence d'émission du DROPO? La réponse dépendrait du régime de bruit dominant comme on l'a vu dans la section précédente... On pourrait répondre à toutes ces questions, moyennant des hypothèses de travail précises, en utilisant et en cherchant à optimiser les BCR, comme nous l'avons montré dans cette section. Le calcul des BCR fournit donc un outil souple et très utile, permettant de bien concevoir une expérience.

Nous nous sommes limités, dans cette thèse, à l'analyse de la problématique d'un DROPO opérant le balayage spectral par saut de mode. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le DROPO peut être utilisé de façon différente. En effet, il est possible d'émettre des fréquences précises et sans contrainte de répartition uniforme des fréquences. Dans ces conditions, de nouveaux degrés de liberté s'ouvrent pour l'optimisation du système. D'autres techniques d'optimisation peuvent être utilisées afin de choisir de façon non supervisée les longueurs d'ondes à émettre, et ce, toujours dans un scénario donné. A titre de perspective pour de futurs travaux, on peut citer par exemple les travaux de Weibring *et al* [67], qui utilisent un algorithme génétique permettant de choisir 20 longueurs d'onde d'émission d'un OPO, réparties sans contrainte, afin de déterminer la concentration d'un mélange de 4 gaz sur un domaine spectral de 100 nm autour de 3,3  $\mu\text{m}$  (3000  $\text{cm}^{-1}$ ).

### 2.3.6 Estimateurs de concentration de gaz en spectroscopie DROPO

Nous savons maintenant calculer la précision maximale d'un estimateur non biaisé quel qu'il soit : il s'agit des BCR. Reste à choisir un estimateur pour inverser les signaux DROPO et estimer les produits CL des différents gaz d'un mélange. Comme cela a été dit au début de ce mémoire, nous nous intéressons au problème d'estimation. Nous supposons que l'étape d'identification a été effectuée et que la composition du mélange de gaz est connue. Dans ce paragraphe nous présentons trois estimateurs de produit CL dont nous étudions

les performances en terme de biais d'une part et en terme d'écart type d'autre part en les comparant aux BCR.

### Estimateur par le maximum de vraisemblance (MV)

Les produits  $\mathbf{CL}$  peuvent être estimés par maximisation de la vraisemblance du signal comme cela a été montré au début de ce chapitre (paragraphe 2.2.2). Pour une loi normale multivariée, maximiser la vraisemblance revient à résoudre l'équation 2.10. En adaptant les notations, celle-ci devient :

$$\widehat{\mathbf{CL}}_{MV} = \underset{\mathbf{CL}}{\operatorname{argmin}} \left[ (\mathbf{S} - \mathbf{KT}(\mathbf{CL}))^t \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{KT}(\mathbf{CL})) \right] \quad (2.39)$$

Afin de résoudre cette équation matricielle on cherche à annuler les dérivées premières de l'expression entre crochets par rapport à chaque élément  $CL_k$  du vecteur  $\mathbf{CL}$ . Cela revient à résoudre un système de N équations où N est le nombre de gaz du mélange :

$$\begin{cases} 0 = \sum_{i=1}^M K \cdot \rho_{1,i} \cdot \exp\left(\sum_{k=1}^N \rho_{ki} \cdot CL_k\right) \left(S_i - K \cdot \exp\left(\sum_{k=1}^N \rho_{ki} \cdot CL_k\right)\right) \Gamma_{ii}^{-1} \\ \quad \vdots \\ 0 = \sum_{i=1}^M K \cdot \rho_{k,i} \cdot \exp\left(\sum_{k=1}^N \rho_{ki} \cdot CL_k\right) \left(S_i - K \cdot \exp\left(\sum_{k=1}^N \rho_{ki} \cdot CL_k\right)\right) \Gamma_{ii}^{-1} \\ \quad \vdots \\ 0 = \sum_{i=1}^M K \cdot \rho_{N,i} \cdot \exp\left(\sum_{k=1}^N \rho_{ki} \cdot CL_k\right) \left(S_i - K \cdot \exp\left(\sum_{k=1}^N \rho_{ki} \cdot CL_k\right)\right) \Gamma_{ii}^{-1} \end{cases} \quad (2.40)$$

Ce système d'équations n'est pas un système linéaire en raison de l'exponentielle dans la loi de Beer-Lambert (équation 2.21). Pour le résoudre, l'utilisation de méthodes itératives est possible comme la méthode de Newton-Raphson qui a par exemple été utilisée par Warren [68] dans le cadre d'un lidar DIAL multi longueurs d'onde.

L'avantage de cet estimateur est qu'il atteint asymptotiquement les performances prévues par le calcul des BCR. Cependant, sa mise en oeuvre nécessite de connaître parfaitement la statistique du signal. Enfin, la résolution itérative du système d'équation peut nécessiter un temps de calcul non négligeable, en particulier si le nombre de régresseurs (espèces gazeuses) est important et que l'on utilise un grand nombre de longueurs d'onde.

### Linéarisation du signal

Afin de linéariser le système d'équation ci-dessus, rendu non-linéaire par un terme exponentiel, on peut tenter d'appliquer un logarithme au signal observé. Nous rappelons tout d'abord l'expression du signal donné par l'équation 2.30 :

$$\mathbf{S} = K.\mathbf{T} + \mathbf{b} \quad (2.41)$$

où  $K$  est une constante que l'on peut évaluer en l'absence de raie d'absorption ( $T = 1$ ) et où  $\mathbf{b}$  est un vecteur aléatoire gaussien multi-varié.

En appliquant le logarithme au signal  $\mathbf{S}/K$ , on obtient un signal noté  $\mathbf{Q}$ .

$$\mathbf{Q} = \ln(\mathbf{S}/K) \quad (2.42)$$

La valeur moyenne de ce signal  $\mathbf{Q}$  est donnée par l'expression suivante :

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = -\rho \times \mathbf{CL} - \frac{1}{2.RSB^2} \quad (2.43)$$

Dans le cas d'un rapport signal à bruit important pour le signal  $\mathbf{S}$  (par rapport à la profondeur des raies d'absorption), les produits  $\mathbf{CL}$  et le signal  $\mathbf{Q}$  sont liés par une relation linéaire.

La variance du signal  $\mathbf{Q}$  est quant à elle, donnée par la relation :

$$\sigma_{\mathbf{Q}}^2 = \frac{\sigma_{\mathbf{S}}^2}{\langle \mathbf{S} \rangle^2} \quad (2.44)$$

Dans le cas d'un fort rapport signal à bruit, il n'y a pas de variations notables de la densité de probabilité qui reste donc gaussienne. Cependant, il faut être vigilant, en particulier au niveau des longueurs d'onde où la transmission se rapproche de zéro. Dans ces conditions, la linéarisation n'est pas applicable, car elle peut induire des biais d'estimation. Cet effet sera étudié dans le paragraphe 2.3.7.

### Estimateur des Moindres Carrés Pondérés sur Signal Linéarisé (MCPSL)

Dans le cas où la statistique du bruit est gaussienne,  $\mathbf{Q}$  est un signal normal multivarié. Donc, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, l'estimateur des moindres carrés pondérés est celui maximisant la vraisemblance. En effet, en utilisant les notations de ce paragraphe, l'équation 2.10 décrivant

la maximisation de la vraisemblance dans le cas d'un signal normal multivarié revient à minimiser l'écart quadratique moyen (EQM) :

$$EQM = (\mathbf{Q} + \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{CL})^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}_Q^{-1} \cdot (\mathbf{Q} + \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{CL}) \quad (2.45)$$

Annuler la dérivée de l'EQM par rapport à  $\mathbf{CL}$  revient à résoudre l'équation suivante :

$$0 = \boldsymbol{\rho}^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}_Q^{-1} \cdot (\mathbf{Q} + \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{CL}) \quad (2.46)$$

L'estimateur minimisant les moindres carrés pondérés est alors défini de la façon suivante :

$$\widehat{CL} = - [\boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\Gamma}_Q^{-1} \cdot \boldsymbol{\rho}]^{-1} \cdot \boldsymbol{\rho}^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}_Q^{-1} \cdot \mathbf{Q} \quad (2.47)$$

où  $\boldsymbol{\Gamma}_Q$  est la matrice de covariance du signal  $\mathbf{Q}$ . Elle peut soit être calculée théoriquement (2.44), soit estimée à partir d'une série de mesures préalable. L'avantage de cet estimateur est que la seule information nécessaire à son application est la matrice de covariance.

### Estimateur par minimisation des Moindres Carrés Non-Pondérés sur Signal Linéarisé (MCNPSL)

L'équation 2.42 modélise le signal sous une forme linéaire. L'estimateur minimisant les moindres carrés non pondérés se réduit au calcul matriciel suivant :

$$\widehat{CL} = - (\boldsymbol{\rho}^t \cdot \boldsymbol{\rho})^{-1} \cdot \boldsymbol{\rho}^t \cdot \mathbf{Q} \quad (2.48)$$

Il s'agit en fait d'une simplification de l'estimateur moindres carrés pondérés dans le cas où la matrice de covariance est proportionnelle à la matrice identité :  $\boldsymbol{\Gamma}_Q \propto \mathbf{I}$ . Cet estimateur est simple et robuste puisqu'il ne nécessite aucune information sur le bruit.

### 2.3.7 Performances statistiques des estimateurs

Evaluons les performances de ces trois estimateurs : maximum de vraisemblance (MV), moindres carrés non pondérés (MCNPSL) et moindres carrés pondérés (MCPSL) sur le signal linéarisé. Pour cela, nous effectuons des tests statistiques sur 5000 réalisations de bruit. Nous comparons ensuite les performances aux performances théoriques. Tout d'abord, en terme de biais en calculant l'écart relatif de la moyenne des estimations à la vraie valeur (biais

relatif en %). Ensuite nous calculons l'écart relatif entre l'écart type d'estimation et  $\sigma_{BCR}$  (en %). Pour cette étude, nous supposons de plus que la matrice de covariance du bruit est connue.

Afin d'interpréter plus facilement les résultats, nous effectuons ces tests sur un cas simple : on simule un spectre d'absorption ne contenant que trois raies régulièrement espacées et de même intensité. La transmission obtenue est représentée en figure 2.8. Les points rouges représentent l'échantillonnage du signal utilisé. On fait varier l'épaisseur optique du gaz simulé de manière à ce que la transmission au niveau des pics d'absorption varie entre 0.01 et 0.99. Nous effectuons ces tests statistiques pour deux valeurs du Rapport Signal à Bruit (RSB) : 10 et 50, ces valeurs de RSB étant entendues pour les signaux simulés en dehors des raies d'absorption, au niveau du plateau de transmission unitaire.

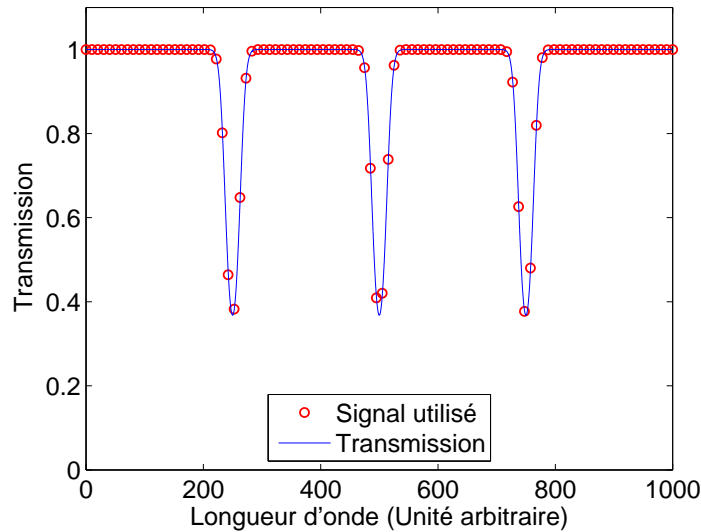


FIGURE 2.8 – Transmission simulée pour épaisseur optique ( $\rho.CL$ ) maximale de 1 au niveau des pics

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre (equation 2.28), la variance du bruit peut se décomposer en trois termes : un terme constante (bruit du détecteur), un terme proportionnel au signal (bruit de photons) et un troisième proportionnel au carré du signal (bruit multiplicatif). Nous étudions les performances des trois estimateurs présentés dans chacune configuration de bruit.

### Bruit de détecteur

Le bruit a une variance indépendante de la valeur du signal. Cette variance est calculée de façon à obtenir le rapport signal à bruit voulu en dehors des raies

d'absorption. La figure 2.9 présente l'évolution des performances de chaque estimateur en fonction de la transmission au niveau des pics d'absorption. La première ligne de graphiques représente le biais relatif des estimateurs. La seconde ligne de graphiques représente les écarts relatifs entre les écarts-types statistiques et  $\sigma_{BCR}$ .

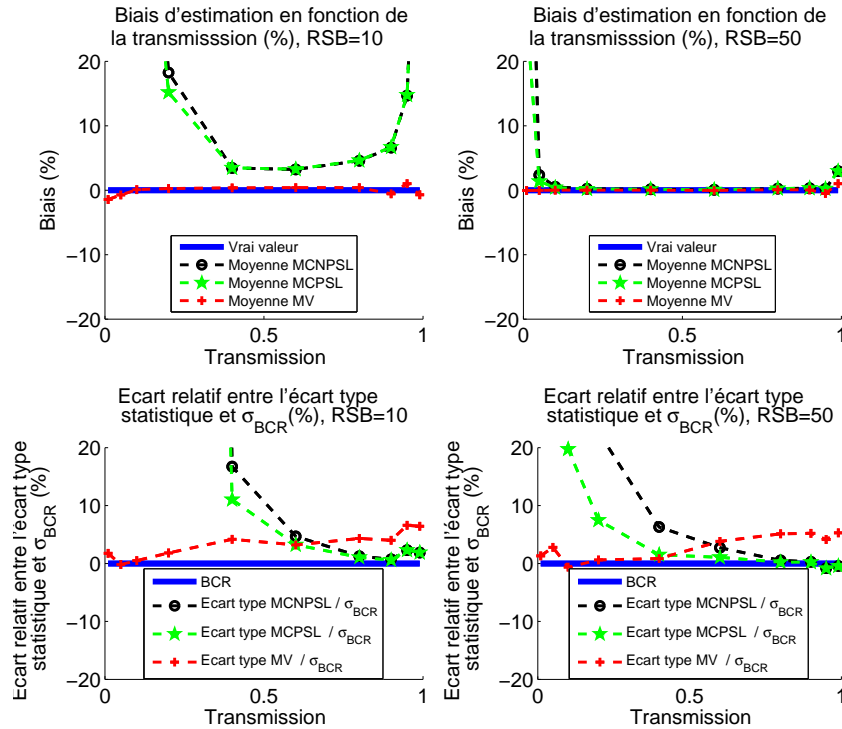


FIGURE 2.9 – Comparaison des trois estimateurs dans le cas d'un bruit de variance constante

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que l'estimateur par le maximum de vraisemblance présente de bonnes performances : un biais relatif inférieur à 2% et un écart à  $\sigma_{BCR}$  inférieur à 10% pour les deux RSB.

Nous pouvons également noter que les estimateurs par minimisation des moindres carrés sur signaux linéarisés ont des performances moindres pour des transmissions proches de zéro et proches de l'unité. Ceci est particulièrement visible sur la figure représentant le biais relatif dans le cas  $RSB = 10$ . Dans cette configuration, l'écart type du bruit représente 10% du niveau de signal lorsque  $T = 1$ . Donc, lorsque la transmission devient inférieure à 0,3 au niveau des pics d'absorption, le RSB au pic devient inférieur à 3. L'hypothèse de fort rapport signal à bruit nécessaire à la linéarisation n'est plus valide. Par consé-

quent, les performances des estimateurs MCNPSL et MCPSL qui utilisent cette hypothèse se dégradent. De même, lorsque la transmission au pic est supérieure à 0,8, les raies d'absorption ne sortent quasiment pas du bruit. Ce qui explique le biais pour des transmissions proches de l'unité. Cependant, en dehors de ces deux zones, les performances des estimateurs MCNP et MCP sont équivalentes voire meilleures à celles de l'estimateur MV, ce qui est particulièrement visible pour un  $RSB = 50$ .

### Bruit de photon

Dans ce cas, la variance du bruit est proportionnelle au niveau de signal. De la même manière, les graphiques de la figure 2.10 représentent les biais relatifs d'estimation et les écarts relatifs des écarts types statistiques par rapport à  $\sigma_{BCR}$ .

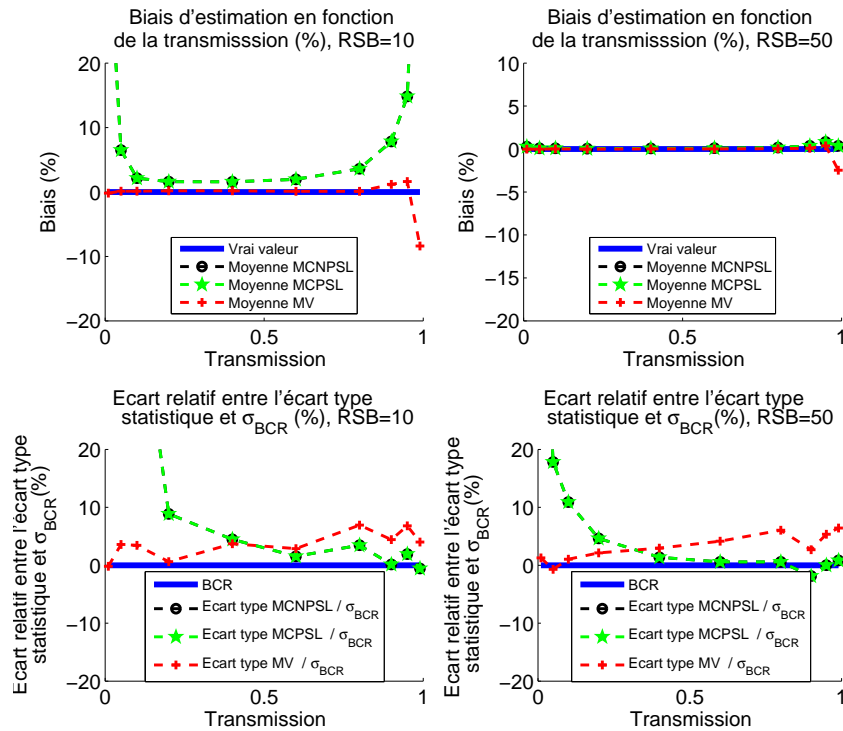


FIGURE 2.10 – Comparaison des trois estimateurs dans le cas d'un bruit de variance proportionnelle au signal (bruit de photon)

Dans ce régime dominant de bruit, on retrouve les mêmes évolutions en terme de biais pour les estimateurs MCNPSL et MCPSL. L'estimateur MV,



quant à lui, est globalement moins biaisé. On remarque cependant que pour des transmissions supérieures à 0,3 les écarts types estimateurs MCNP et MCP sont plus proches des BCR que ceux de l'estimateur MV.

### Bruit multiplicatif

Dans cette configuration, la variance du bruit est proportionnelle au carré du signal. La figure 2.11 représente les mêmes grandeurs : biais relatif d'estimation et écart relatif à  $\sigma_{BCR}$ .

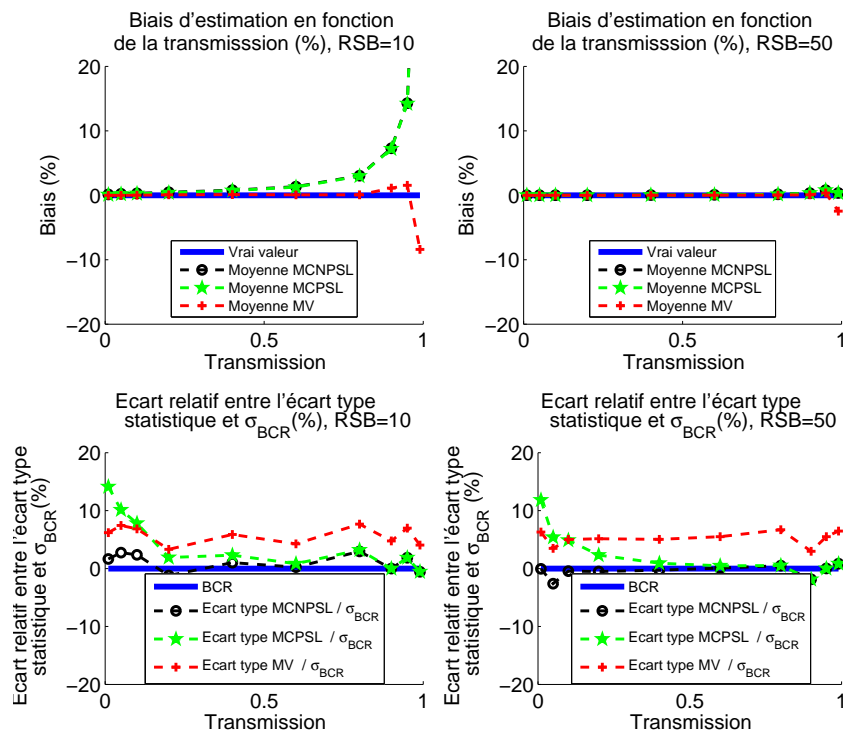


FIGURE 2.11 – Comparaison des trois estimateurs dans le cas d'un bruit de variance proportionnelle au carré du signal (bruit multiplicatif)

Nous pouvons tout d'abord remarquer que les estimateurs MCNP et MCP ne sont biaisés que pour des transmissions proches de l'unité et non pour les transmissions proches de zéro. Ceci s'explique par le fait que, dans ce régime de bruit, le rapport signal à bruit est constant quelque soit la transmission (ce qui n'est pas physique puisque pour des transmissions proche de zéro, on sera limité par le bruit du détecteur). En ce qui concerne les écarts types, nous pouvons remarquer que ce sont les estimateurs minimisant les moindres carrés qui sont les plus proches de  $\sigma_{BCR}$ , et en particulier l'estimateur

MCNPSL. Cela s'explique par le fait que, dans ce régime de bruit, la matrice de covariance est proportionnelle à la matrice identité : cas le plus favorable pour cet estimateur.

### Domaines d'application des différents estimateurs

Le tableau 2.2 résume les domaines d'application des différents estimateurs suivant le régime de bruit dominant. Ainsi, nous savons quel est l'estimateur optimal à appliquer lorsque les raies d'absorption sont peu profondes ou pour des cas où l'absorption est quasiment saturée (possible lorsque l'on sonde les transitions fondamentales).

	Bruit de détec- teur	Bruit de Pho- ton	Bruit multipli- catif
Transmission > 0,3	MCPSL	MCPSL	MCNPSL
Transmission < 0,3	MV	MV	MCNPSL

TABLE 2.2 – Estimateur à utiliser en fonction du régime de bruit et de l'épaisseur optique maximale

### Application sur un exemple

Nous appliquons l'estimateur MCPSL sur le signal dont on a optimisé le choix des fréquences émises. On rappelle la composition du mélange :  $C_2H_4$  500 ppm.m,  $CH_4$  90 ppm.m,  $H_2O$  500 000 ppm.m. On utilise les fréquences optimisées pour les trois espèces dans le paragraphe précédent. La figure 2.12 présente la transmission de ce mélange.

Le bruit simulé est un bruit de détecteur (variance constante sur l'ensemble des fréquences) avec un rapport signal à bruit de 50 en dehors de toute raie absorption. Nous choisissons ce type de bruit parce que, comme nous l'avons vu, il s'agit du cas le moins favorable. Nous effectuons les estimations sur 10 000 réalisations de bruit. Les statistiques issues de ces réalisations sont résumées dans la figure 2.13. L'histogramme des estimations (en bleu) est comparé à la courbe d'estimation théorique (en rouge). Nous observons que l'estimateur utilisé atteint les BCR avec une statistique d'estimation correspondant à la statistique théorique dans le cas de  $CH_4$ . En ce qui concerne l'estimation de  $H_2O$  et  $C_2H_4$ , nous observons que l'écart type d'estimation est supérieur à  $\sigma_{BCR}$  et que la statistique est différente. Ceci s'explique par le fait que la transmission est proche de zéro pour deux des raies d'absorption de l'eau. Il s'agit des deux points entourés dans la figure 2.12. Nous sommes donc hors du domaine de validité de cet estimateur pour l'eau ce qui explique les mauvaises

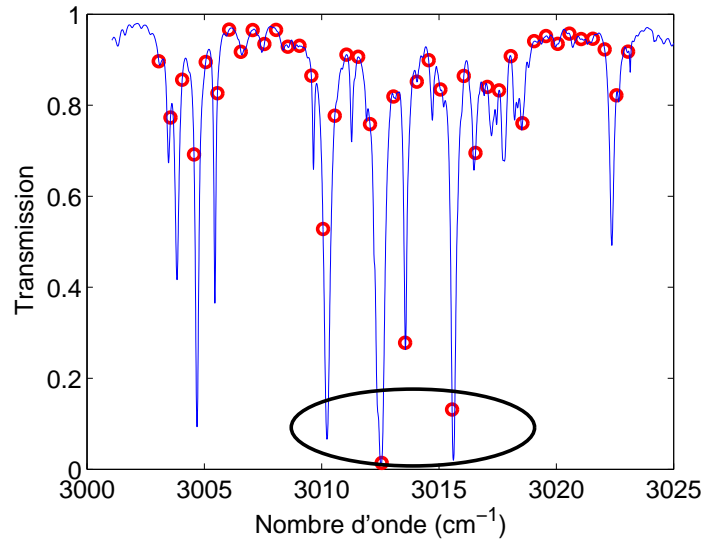


FIGURE 2.12 – Transmission et fréquences utilisées

performances d'estimation. Nous pouvons également observer que l'impact s'étend à l'estimation de  $C_2H_4$ . Cela s'explique par les nombreuses interférences entre les raies de  $H_2O$  et celles de  $C_2H_4$ , ce que l'on peut voir sur la figure 2.7. Donc, une estimation erronée de l'un des gaz provoque une estimation erronée de l'autre.

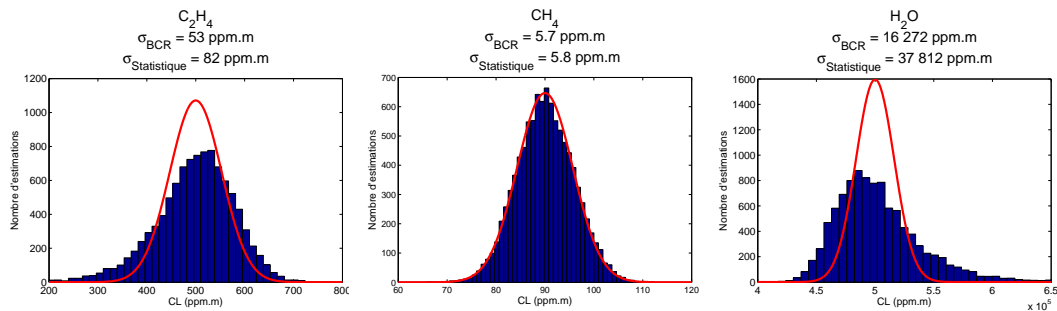


FIGURE 2.13 – Comparaison des estimations aux performances théoriques, estimateur MCP

Nous avons vu que deux fréquences posaient problème pour l'estimation des produits CL. Les histogrammes présentés en figure 2.14 montrent les estimations si l'on ne prend pas en compte ces deux fréquences. Nous observons que ces estimations sont bien en adéquation avec les courbes théoriques. Cependant, les écarts types donnés par les BCR sont légèrement différents, en particulier pour l'eau, même si la différence est inférieure à 10%.

Cet exemple illustre deux aspects :

- une mauvaise estimation de la concentration d'un gaz peut impliquer une erreur sur l'estimation de la concentration des autres gaz,
- le retrait de certaines fréquences, en particulier quand les transmissions sont faibles, peut améliorer rapidement la statistique des estimations pour les rapprocher des BCR sans pour autant trop augmenter celles-ci.

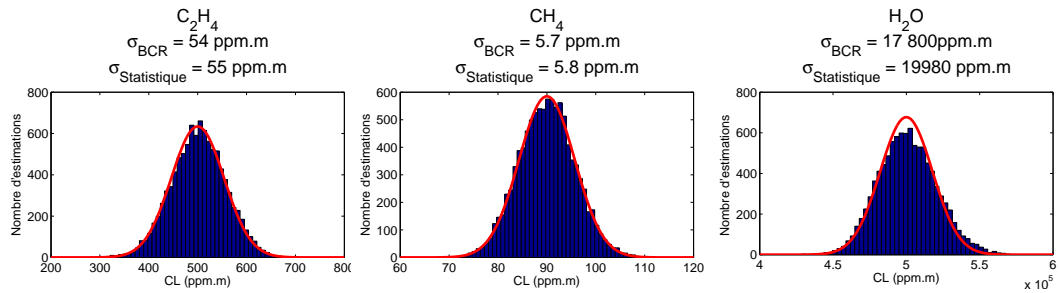


FIGURE 2.14 – Comparaison des estimations aux performances théoriques, estimateur MCP en retirant les points où la transmission est trop faible

### 2.3.8 Bilan

Dans ce paragraphe les signaux issus de mesures OPO ainsi que le bruit de mesure ont été modélisés. Les performances maximales en terme d'estimation de produit CL ont été présentées : il s'agit des Bornes de Cramer-Rao. De plus, ces calculs de bornes permettent d'optimiser le choix des fréquences à émettre par l'OPO. Enfin, des estimateurs ont été présentés et leurs performances ont été comparées aux performances théoriques afin de déterminer l'estimateur le mieux adapté dans chaque régime de bruit dominant : un estimateur de type moindres carrés pondérés est suffisant tant que la transmission au niveau des raies d'absorption est supérieure à 0,3. Dans le cas contraire, soit on ne tient pas compte de ces points, soit on utilise un estimateur par le maximum de vraisemblance.

## 2.4 Modélisation, performances prévisionnelles et inversion des signaux en spectroscopie d'absorption par Supercontinuum

**Remarque :** Dans cette section, nous utiliserons l'unité "longueur d'onde" plutôt que "nombre d'onde" pour une simplification des notations, en particulier lorsqu'il sera question de filtrage du signal.

### 2.4.1 Description de l'expérience modélisée

Le schéma d'une expérience type de mesure de concentration de gaz à distance par laser Supercontinuum est représenté en figure 2.15. Comme dans le cas de l'OPO, le faisceau laser est dirigé vers une cible, cependant, il n'y a pas de voie de référence. La lumière réfléchie ou diffusée par cette cible est collectée et son spectre est acquis par un système d'analyse spectral. Celui-ci peut être un spectromètre à réseau, un spectrographe ou un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) par exemple. Dans le cadre de ce travail, nous avons limité notre analyse au cas des spectromètres à réseaux et aux spectrographes. L'instrument délivre un signal  $S$  à partir duquel les produits CL sont estimés.

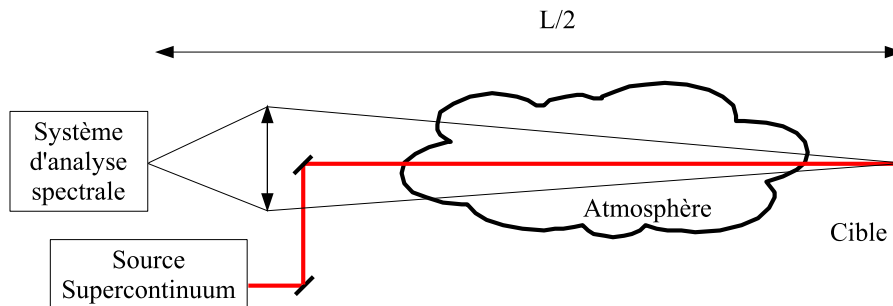


FIGURE 2.15 – Schéma de principe d'une mesure de concentration de gaz à distance par spectroscopie d'absorption Supercontinuum

Les principales caractéristiques d'une expérience de spectroscopie Supercontinuum sont les suivantes :

- La résolution des signaux est imposée par l'instrument d'analyse spectral. Les résolutions des systèmes utilisés dans cette thèse sont de l'ordre du

- nanomètre (de l'ordre du  $cm^{-1}$  autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ). Ces résolutions ne permettent pas de résoudre les raies d'absorption.
- Les sources Supercontinuum sont impulsionnelles. Celles utilisées pendant cette thèse en proche infrarouge ou en bande II ont des fréquences de répétition de plusieurs dizaines de  $kHz$ .
  - Comme nous l'avons vu au début de ce mémoire (section 1.5.2), la forme du spectre émis par une source Supercontinuum varie pulse à pulse. Ceci peut être attribué d'une part aux fluctuations du laser de pompe et d'autre part au fait que l'élargissement spectral issu de processus non linéaires est initié par les fluctuations aléatoires de champ électromagnétique. Par conséquent, le spectre peut être considéré comme une variable aléatoire qui reste centrée sur une valeur moyenne reproductible.
  - La réflectance de la cible, sauf conditions expérimentales particulières, ne peut être mesurée précisément. Ceci confère au spectre réfléchi ou diffusé par celle-ci une forme non reproductible. Nous verrons, au cours de ce chapitre, comment contourner ce problème.
  - Les deux derniers points montrent la difficulté de mise en place d'une voie de référence. Il faudrait deux instruments d'analyse spectrale, acquérant de façon simultanée les spectres sur chacune des voies pour s'affranchir des fluctuations du spectre tir à tir. De plus, une voie de référence ne prendrait pas en compte la réflectance de la cible sur un large domaine spectral.

## 2.4.2 Modélisation du signal et de ses propriétés statistiques

Dans ce paragraphe, nous modélisons le signal  $\mathbf{S}$  délivré par le système d'analyse spectral. Nous précisons ensuite ses propriétés statistiques.

### Modélisation du spectre haute résolution avant passage dans l'instrument d'analyse spectrale

Nous notons  $DSE_{imp}(\lambda_i)$  la densité spectrale d'énergie ( $J/nm$ ) d'une impulsion à la longueur d'onde  $\lambda_i$  et  $\langle DSE \rangle(\lambda_i)$  sa valeur moyenne (au sens de la moyenne sur un grand nombre d'impulsions). Les fluctuations tir à tir du spectre émis par la source sont représentées par un coefficient multiplicatif  $\alpha$ , variable aléatoire de moyenne 1. On obtient donc la relation suivante :

$$DSE_{imp}(\lambda_i) = \alpha \cdot \langle DSE \rangle(\lambda_i).$$

Comme le montre le schéma 2.15, puisque le faisceau traverse l'atmosphère, la densité spectrale d'énergie des impulsions doit être multipliée par la transmission optique haute résolution sur le chemin parcouru, notée  $T(\lambda_i)$  et calculée à l'aide la loi de Beer-Lambert 1.13. La densité spectrale d'énergie à l'entrée de l'instrument d'analyse à la longueur d'onde  $\lambda_i$  s'écrit alors :

$$s(\lambda_i) = k(\lambda_i) \cdot \alpha \cdot \langle DSE \rangle(\lambda_i) \cdot T(\lambda_i) \quad (2.49)$$

où  $k(\lambda_i)$  est une fonction prenant en compte les caractéristiques de l'expérience pouvant influencer sur la forme du spectre comme la réflectivité de la cible ou la transmission des optiques par exemple.

### Modélisation du signal $S$ après passage dans l'instrument d'analyse spectral : impact de la résolution et bruit de mesure

L'instrument d'analyse spectrale a une résolution limitée. Pour prendre en compte cette caractéristique importante, il faut convoluer le spectre modélisé précédemment par la fonction d'appareil de l'instrument que l'on note  $h(\lambda)$ . En outre, ce spectre convolué  $s_{conv}$  est échantillonné à différentes longueurs d'onde  $\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_M$  :

$$s_{conv}(\lambda_i) = ((\alpha \cdot k \cdot \langle DSE \rangle) \cdot T) \otimes h(\lambda_i) \quad (2.50)$$

où  $\otimes$  représente le produit de convolution.

Contrairement à la transmission caractérisée par les raies d'absorption très structurées, le terme  $\alpha \cdot k \cdot \langle DSE \rangle$  évolue de façon lente par rapport à la largeur typique de la fonction d'appareil. Donc, il est possible de ne prendre en compte que la convolution de la transmission. L'expression peut donc être simplifiée :

$$s_{conv}(\lambda_i) = (\alpha \cdot k \cdot \langle DSE \rangle)(\lambda_i) \cdot (T_{conv})(\lambda_i) \quad (2.51)$$

avec

$$T_{conv}(\lambda_i) = \int_{-\infty}^{\infty} T(\lambda) \cdot h(\lambda - \lambda_i) d\lambda \quad (2.52)$$

De plus, le détecteur intègre les impulsions sur une durée notée  $\tau$ . En notant  $f$  la cadence du laser, le détecteur intègre le flux lumineux de  $f \cdot \tau$  impulsions. Après avoir ajouté le bruit du détecteur, le signal  $S(\lambda_i)$  est modélisé de la manière suivante :

$$S(\lambda_i) = \eta(\lambda_i) \cdot \sum_{j=1}^{f \cdot \tau} (\alpha_j \cdot k \cdot \langle DSE \rangle) \cdot T_{conv}(\lambda_i) + b_{det}(\lambda_i) \quad (2.53)$$

où

- $\eta(\lambda_i)$  est la réponse du détecteur à la longueur d'onde  $\lambda_i$ ,
- $b_{det}(\lambda_i)$  représente le bruit de détection à la longueur d'onde  $\lambda_i$ .

### Moyenne du signal

En calculant la valeur moyenne de l'équation précédente, on obtient :

$$\langle S \rangle (\lambda_i) = (\eta \cdot f \cdot \tau \cdot k \cdot \langle DSE \rangle) (\lambda_i) \cdot T_{conv} (\lambda_i) \quad (2.54)$$

Nous notons  $a_0(\lambda_i) = \eta \cdot f \cdot \tau \cdot k \cdot \langle DSE \rangle (\lambda_i)$  la partie du signal constituant sa forme générale, et nous l'appelons la "ligne de base" dans le reste du mémoire. Ainsi, l'expression de la valeur moyenne du signal  $\mathbf{S}$  à la longueur d'onde  $\lambda_i$  prend une forme simple :

$$\langle S \rangle (\lambda_i) = a_0 (\lambda_i) \cdot T_{conv} (\lambda_i) \quad (2.55)$$

### Variance du signal

La variance du signal  $S$  se calcule à partir de son expression donnée par l'équation 2.53. Tous les éléments de la somme sont statistiquement indépendant puisqu'ils sont issus d'impulsions distinctes. Afin de simplifier les notations, l'indice  $i$  indique que l'on effectue le calcul à la longueur d'onde  $\lambda_i$ .

$$\sigma_{S_i}^2 = f \cdot \tau \cdot \sigma_\alpha^2 \cdot [\eta \cdot k \cdot \langle DSE \rangle \cdot T_{conv}]_i^2 + \sigma_{b_{det} \ i}^2 \quad (2.56)$$

De la même façon que pour l'OPO (équation 2.25), la variance du bruit de détection peut se décomposer en deux termes correspondant respectivement aux bruits de photon et du détecteur :

$$\sigma_{b_{det} \ i}^2 = f \cdot \tau \cdot \beta_{det} \cdot [\eta \cdot k \cdot \langle DSE \rangle \cdot T_{conv}]_i + \tau \cdot \gamma_{det} \quad (2.57)$$

En regroupant les deux dernières équations, nous obtenons une expression de la variance du signal faisant intervenir les trois types de bruit :

$$\sigma_{S_i}^2 = \langle S_i \rangle^2 \cdot \left[ \frac{\sigma_\alpha^2}{f \cdot \tau} + \frac{\beta_{det}}{f \cdot \tau \cdot [\eta \cdot k \cdot \langle DSE \rangle \cdot T_{conv}]_i} + \frac{\gamma_{det}}{\tau \cdot f^2 [\eta \cdot k \cdot \langle DSE \rangle \cdot T_{conv}]_i^2} \right] \quad (2.58)$$

Enfin, nous noterons  $\mathbf{\Gamma}$  la matrice de covariance du signal  $\mathbf{S}$ . Elle sera diagonale dans le cas de mesures effectuées à l'aide d'un spectromètre à réseau tournant (les échantillons du vecteur signal  $\mathbf{S}$  sont enregistrés successivement



dans le temps, et sont donc indépendants).

### Densité de probabilité

Les sources Supercontinuum utilisées ayant une cadence de l'ordre de plusieurs dizaines de kHz, il suffit d'intégrer sur quelques dizaines de  $ms$  pour accumuler une centaine d'impulsions. Dans ces conditions, on peut modéliser la densité de probabilité du vecteur signal  $\mathbf{S}$  par une loi normale multivariée.

### Modélisation du signal

Au final, le signal se modélise de la façon suivante :

$$\mathbf{S} = \langle \mathbf{S} \rangle + \mathbf{b} \quad (2.59)$$

où

- $\langle \mathbf{S} \rangle = \mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{T}_{conv}(\mathbf{CL})$  est le vecteur dont chaque élément  $i$  est la moyenne statistique du signal donnée par l'expression 2.55 à la longueur d'onde  $\lambda_i$ ,
- $\mathbf{b}$  est le vecteur dont le  $i$  – ème élément représente le bruit de mesure à la longueur d'onde  $\lambda_i$ .

## 2.4.3 Calcul des BCR et stratégie d'optimisation

### Calcul des Bornes de Cramer-Rao

Connaissant la modélisation du signal  $\mathbf{S}$  ainsi que sa densité de probabilité, la vraisemblance de ce signal s'écrit de la façon suivante :

$$L(\mathbf{CL}) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2} \cdot \sqrt{\det \mathbf{\Gamma}}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} (\mathbf{S} - \mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{T}_{conv}(\mathbf{CL}))^t \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{T}_{conv}(\mathbf{CL}))\right) \quad (2.60)$$

La matrice d'information de Fisher s'écrit de la façon suivante (en adaptant les notations de l'équation 2.8) :

$$\mathbf{MIF} = \frac{\partial (\mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{T}_{conv})^t}{\partial \mathbf{CL}} \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial (\mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{T}_{conv})}{\partial \mathbf{CL}} \quad (2.61)$$

Nous rappelons que les variances minimales d'estimation (ou Bornes de Cramer-Rao)  $\sigma_{BCR}^2$  sont données par les éléments diagonaux de l'inverse de cette matrice.

Pour mieux décrire l'impact des différents paramètres, nous explicitons l'expression du terme  $(k, l)$  de la matrice d'information de Fischer dans le cas

d'une matrice de covariance diagonale. L'indice  $i$  indique la longueur d'onde  $\lambda_i$ .

$$MIF_{k,l} = \sum_{i=1}^M \frac{1}{\sigma_S^2} \cdot \left( \frac{\partial a_0 \cdot T_{conv}}{\partial CL_k} \right)_i \cdot \left( \frac{\partial a_0 \cdot T_{conv}}{\partial CL_l} \right)_i \quad (2.62)$$

où  $M$  est le nombre d'échantillons de longueurs d'onde du vecteur signal.

Cet élément de la matrice de Fischer peut s'écrire plus simplement en fonction du rapport signal à bruit  $RSB_i = \frac{S(\lambda_i)}{\sigma_S(\lambda_i)}$

$$MIF_{k,l} = \sum_{i=1}^M RSB_i^2 \cdot \left( \frac{1}{T_{conv}} \frac{\partial T_{conv}}{\partial CL_k} \right)_i \cdot \left( \frac{1}{T_{conv}} \frac{\partial T_{conv}}{\partial CL_l} \right)_i \quad (2.63)$$

### Stratégie d'optimisation en fonction des différents régimes de bruit

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.4.2, le bruit peut se décomposer en trois régimes suivant leur dépendance au niveau du signal : bruit de détecteur, bruit de photon et bruit multiplicatif (bruit de la source). Nous étudions les stratégies d'optimisation dans ces trois régimes de bruit. En utilisant les équations 2.58 et 2.63, on calcule la variance minimale d'estimation du produit CL.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus dans le paragraphe 2.3.4, c'est à dire :

- lorsque le **bruit de détecteur** domine, il faut augmenter la puissance moyenne du laser, ce qui est plus efficace que d'augmenter le temps d'intégration,
- lorsque le **bruit de photon** domine, il est équivalent d'augmenter le temps d'intégration ou la puissance moyenne du laser,
- par contre, dans le cas d'un bruit limité par les **fluctuations de la source**, les solutions possibles pour diminuer les BCR sont soit de diminuer les fluctuations de la source, soit d'accumuler un grand nombre de signaux (en augmentant le temps d'intégration ou la cadence de la source). Il s'agit d'un point important qu'il faut prendre en compte lors du choix du système d'analyse spectrale utilisé avec un laser Supercontinuum : dans le cas où l'on est limité par le bruit de la source, il faut privilégier un système d'acquisition des spectres permettant d'accumuler un grand nombre de réalisations.

### 2.4.4 Filtrage fréquentiel de la ligne de base

Comme nous l’avons vu au début de cette partie (paragraphe 2.4.1), lors d’une mesure à distance il est difficile de mesurer simultanément le spectre de la lumière provenant de la cible et celui provenant d’une voie de référence (sauf conditions expérimentales particulières). Nous cherchons donc à nous affranchir de la connaissance *a priori* de la ligne de base.

#### Approximation polynomiale de la ligne de base

Une première méthode consiste, à partir d’un signal, à approcher la ligne de base par une fonction, en général un polynôme. Pour cela, il faut choisir des points de part et d’autre de la zone contenant les raies d’absorption et réaliser une régression polynomiale. Une fois l’estimation du polynôme réalisée, il suffit de diviser le spectre de départ par cette fonction afin d’obtenir la transmission. Cette méthode est utilisée par exemple par Brown *et al.* [57, 58] pour la mesure par Supercontinuum du spectre d’absorption de l’eau autour de 1400 nm (figure 2.16). Cependant, cette approximation peut ne pas être tout à fait valide. Comme on peut le voir sur la figure 2.16, la transmission obtenue peut être supérieure à 1 (autour de 1440 nm), ce qui peut induire des biais lors de l’estimation du ou des produit(s) CL recherché(s).

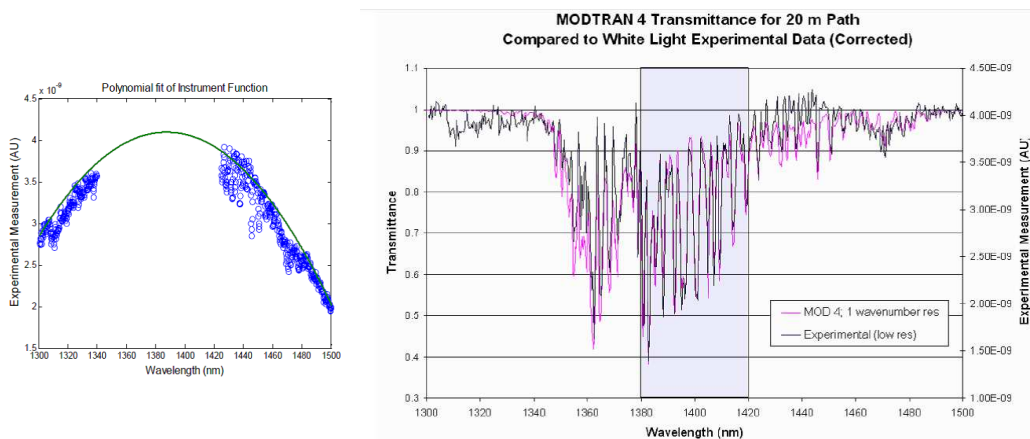


FIGURE 2.16 – Estimation polynomiale de la ligne de base [57]

Une autre méthode développée par Lieber [69], consiste en une estimation itérative de la ligne de base sur la zone spectrale d’intérêt. Cette méthode a été développée afin d’isoler des spectres d’émission Raman obtenus sur un

fond de fluorescence. La première étape consiste à effectuer une régression polynomiale sur l'ensemble du spectre. Lors de la deuxième étape, on remplace les valeurs de tous les points du signal qui se situent au dessus du polynôme d'approximation par la valeur de celui-ci à la même longueur d'onde. On itère ensuite jusqu'à convergence. La figure 2.17 illustre cet algorithme pouvant servir à la détermination de la ligne de base. Cependant, les spectres d'absorption auxquels nous avons affaire sont susceptibles de présenter des zones où la transmission reste inférieure à 1 entre deux pics d'absorption, en particulier lorsque la résolution est limitée et dans des zones riches en raies d'absorption. Ceci est visible par exemple sur la partie surlignée de la figure 2.16. Dans ces conditions, cette méthode ne converge pas vers la bonne ligne de base et ceci peut provoquer des biais dans l'estimation des produits CL.

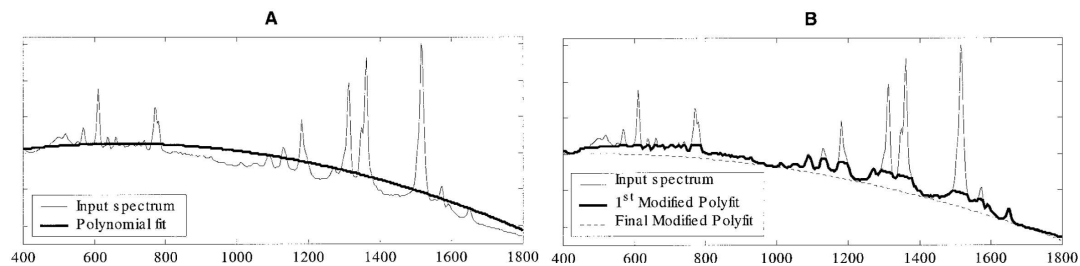


FIGURE 2.17 – Estimation itérative de la ligne de base par un polynôme [69]

### Exemple d'application de ces deux méthodes sur un signal simulé

Nous illustrons les limitations de ces deux méthodes d'estimation de ligne de base en les appliquant à une simulation de spectre et en comparant les résultats d'estimation à la vraie ligne de base simulée (figure 2.18). La vraie ligne de base (pointillés bleus) est simulée par la somme d'une fonction affine et d'un cosinus de période 100  $nm$ . Nous pouvons voir que les deux estimations de ligne de base sont erronées.

Ces deux exemples montrent la difficulté d'estimer la ligne de base. C'est pourquoi nous avons utilisé une autre méthode consistant à éliminer la ligne de base par filtrage des basses fréquences du signal.

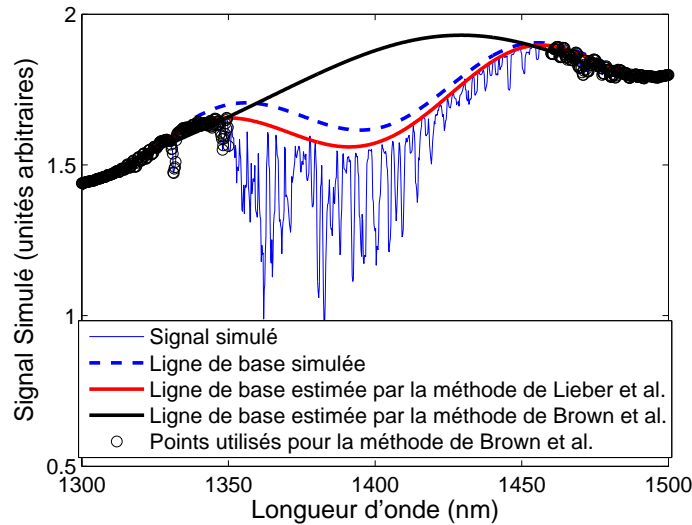


FIGURE 2.18 – Comparaison des estimations de ligne de base par les méthodes utilisés par Lieber [69] et Brown [57] à la vraie ligne de base. Cette dernière est simulée par une fonction affine plus un cosinus de période 100 nm. Le mélange de gaz est composé d'eau (50 000 ppm.m) et de CH<sub>4</sub> (100 000 ppm.m).

### Application d'un filtre passe haut au logarithme du signal

La ligne de base évolue lentement en fonction de la longueur d'onde, contrairement à la transmission de nombreux gaz qui est caractérisée par des raies d'absorption très structurées. En se plaçant dans l'espace de Fourier, cette observation se traduit en terme de répartition de fréquences dans le signal. Le spectre de la ligne de base est composé de basses fréquences, alors que le spectre de la transmission comprenant les raies d'absorption comprend des fréquences élevées. Ce sont notamment ces hautes fréquences qui contiennent l'information permettant d'estimer la concentration des gaz. Donc, si on élimine les composantes basses fréquences du signal, on élimine les composantes de la ligne de base sans perdre la majorité de l'information qui est contenue dans les fréquences élevées. Il s'agit d'une méthode utilisée notamment en spectroscopie DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) dans le domaine UV [70]. Cependant, comme on peut s'y attendre, cette méthode présente quelques limitations pour des gaz dont la transmission est peu structurée (signal présentant des basses fréquences) ou dans le cas où la ligne de base présenterait elle-même des structurations (ligne de base présentant des hautes fréquences).

Pour mettre en œuvre cette technique de filtrage, nous appliquons tout d'abord la fonction logarithme au signal (modélisé par l'équation 2.59) afin de séparer

la ligne de base et la transmission. Nous obtenons l'équation 2.64.

$$\ln S_i = \ln a_{0\ i} + \ln T_{conv\ i} + \ln \left( 1 + \frac{b_i}{a_{0\ i} \cdot T_{conv\ i}} \right) \quad (2.64)$$

Ensuite, nous appliquons un filtre passe-haut à la transformée de Fourier du logarithme du signal. Nous notons la transmission du filtre  $f(\nu)$  où  $\nu = 1/\lambda$  (en  $nm^{-1}$ ) est la fréquence dans l'espace de Fourier associée à la longueur d'onde dans l'espace réel :

$$f(\nu) = 1 - \text{rect}(\nu/\nu_c) \quad (2.65)$$

où  $\text{rect}(\nu/\nu_c)$  est la fonction rectangle centrée en zéro, d'amplitude 1 et de demi-largeur  $\nu_c$ .

Nous notons  $F_{PH}$  l'opérateur consistant à :

- 1) calculer la transformée de Fourier du logarithme du signal,
- 2) multiplier le résultat par le filtre dans l'espace de Fourier,
- 3) calculer la transformée de Fourier inverse afin de revenir dans l'espace des longueurs d'onde.

La figure 2.19 illustre ces étapes sur un signal modélisant un spectre d'absorption d'un mélange  $H_2O/CH_4$  autour de la longueur d'onde  $1,4\ \mu m$ . Ce signal modélise l'un des cas expérimentaux qui sera rencontré au chapitre 4 (spectroscopie Supercontinuum dans le proche IR à l'aide d'une source commerciale et d'un spectromètre à réseau tournant).

En supposant que le filtre annule toutes les fréquences associées au spectre de la ligne de base, le signal filtré obtenu ne dépend plus de celle-ci et se modélise de la façon suivante :

$$S'_i = T'_{conv\ i} + b'_i \quad (2.66)$$

avec :

- $S'_i = F_{PH}(\ln \mathbf{S})(\lambda_i)$ ,
- $T'_{conv\ i} = F_{PH}(\ln \mathbf{T}_{conv})(\lambda_i)$ ,
- $b'_i = F_{PH}\left(\ln\left(1 + \frac{b}{a_{0\ i} \cdot T}\right)\right)(\lambda_i)$ .

C'est sur ce type de signal que nous effectuerons les estimations des produits CL.

Le choix de la fréquence de coupure  $\nu_c$  est important et fait l'objet d'un compromis. Cette fréquence de coupure doit être assez élevée afin d'annuler toutes les composantes fréquentielles de la ligne de base, pour ne pas risquer

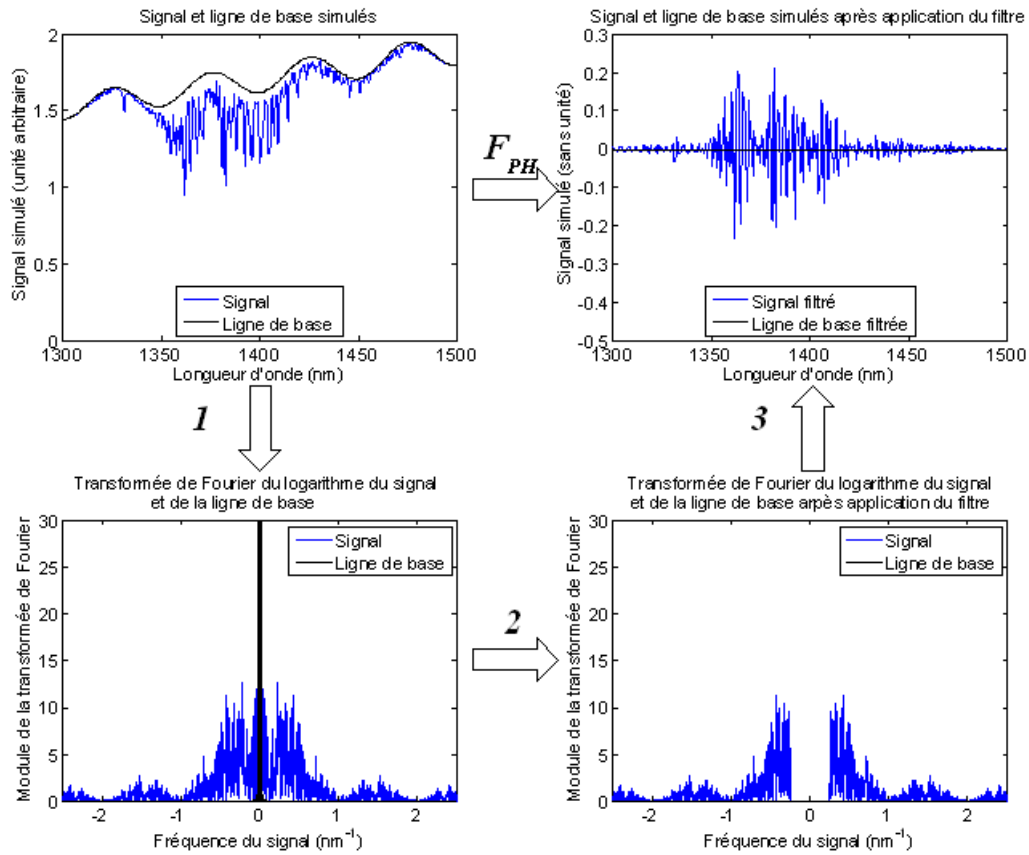


FIGURE 2.19 – Illustration de l'étape de filtrage sur un signal modélisé :  $CL_{CH_4} = 100\ 000\ ppm.m$ ,  $CL_{H_2O} = 50\ 000\ ppm.m$ , échantillonnage sur 1001 points, résolution  $1\ nm$ , fréquence de coupure  $\nu_c = 0,2\ nm^{-1}$

d'obtenir une estimation biaisée. Cependant, elle ne doit pas être trop élevée, au risque de perdre de l'information utile et donc dégrader la précision d'estimation des produits CL.

### 2.4.5 Impact de l'étape de filtrage sur la statistique du bruit

L'application de l'opérateur  $F_{HP}$  sur le signal modifie également le bruit comme le montre l'équation 2.66. Dans ce paragraphe, nous étudions cet impact afin de modéliser la statistique du bruit  $\mathbf{b}'$ .

#### Impact du logarithme

Nous nous intéressons tout d'abord au calcul de la variance du signal  $\ln(\mathbf{S})$ . Pour cela, nous effectuons deux hypothèses simplificatrices.

Tout d'abord, nous considérons que le RSB du signal  $\mathbf{S}$  est important ( $\langle \mathbf{S} \rangle / \sigma_S > 10$ ). Sous cette hypothèse, il est possible de linéariser l'expression du bruit présentée dans l'équation 2.64 :

$$\ln \left( 1 + \frac{b}{a_0.T} \right) (\lambda_i) \approx \frac{b}{\langle \mathbf{S} \rangle} (\lambda_i) \quad (2.67)$$

Dans ces conditions, si la statistique du signal  $S$  est gaussienne, celle de  $\ln(\mathbf{S})$  l'est également.

Ensuite, on suppose être dans le cas où le bruit dominant est celui de la source. La variance du bruit  $\mathbf{b}$  est alors proportionnelle au carré de la moyenne du signal  $\langle \mathbf{S} \rangle^2$ , donc la variance du signal  $\ln(\mathbf{S})$  est constante. Nous rappelons également que les réalisations de bruit aux différentes longueurs d'onde sont indépendantes.

Sous ces hypothèses, qui seront vérifiées sur les signaux expérimentaux acquis en proche infrarouge dans le chapitre 4, le bruit  $\mathbf{b} / \langle \mathbf{S} \rangle$  affectant le signal  $\ln(\mathbf{S})$  peut être considéré comme un bruit blanc gaussien d'écart type  $\sigma_{\ln(\mathbf{S})} = 1/RSB$ .

Nous introduisons la notion de Densité Spectrale de Puissance (DSP) d'un signal. Cette DSP est définie comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du signal et représente la répartition de la puissance en fonction des fréquences présentes dans le signal. La DSP d'un bruit blanc est donc constante et son intégrale est égale à la variance du bruit. Par conséquent, la variance du signal  $\ln(\mathbf{S})$  vaut :

$$\sigma_{\ln(\mathbf{S})}^2 = \int_{-\nu_S/2}^{\nu_S/2} DSP(\nu) d\nu = DSP.\nu_S \quad (2.68)$$

où  $\nu_S$  est la fréquence d'échantillonnage du signal et  $\sigma_{\ln(\mathbf{S})}^2 = 1/RSB^2$ .

Nous en déduisons que la relation entre le RSB et la DSP :

$$DSP = \frac{1}{\nu_S.RSB^2} \quad (2.69)$$

### Impact du filtre dans l'espace de Fourier

L'application du filtre dans l'espace de Fourier a pour conséquence d'annuler les contributions des basses fréquences du signal, donc d'annuler les composantes basses fréquences de la DSP du bruit affectant le signal  $\ln(\mathbf{S})$ . La variance du



signal  $\mathbf{S}'$  est donc égale à :

$$\begin{aligned}\sigma_{\mathbf{S}'}^2 &= \int_{-\nu_S/2}^{\nu_S/2} DSP(\nu) \cdot f(\nu) \, d\nu \\ &= DSP \cdot \nu_S - DSP \cdot \nu_C \\ \sigma_{\mathbf{S}'}^2 &= DSP \cdot (\nu_S - \nu_C)\end{aligned}\tag{2.70}$$

En utilisant les équations 2.69 et 2.70, nous en déduisons la variance du bruit après application du filtre :

$$\sigma_{\mathbf{S}'}^2 = \frac{\nu_S - \nu_C}{\nu_S \cdot RSB^2}\tag{2.71}$$

Donc par l'application du filtre, la variance du bruit est divisée par un facteur :

$$\omega^2 = \frac{\nu_S}{\nu_S - \nu_C}\tag{2.72}$$

Dans le cas où le bruit est limité par les fluctuations de la source et où le RSB du signal  $\mathbf{S}$  est supérieur à 10, le bruit  $\mathbf{b}'$  affectant le signal  $\mathbf{S}'$  peut se modéliser comme un bruit gaussien, centré et de variance  $\sigma_{\mathbf{S}'}^2 = 1/(\omega^2 \cdot RSB^2)$ . Si le bruit affectant les signaux (avant filtrage) n'est pas multiplicatif, alors le RSB sera différent pour chaque longueur d'onde. On ne peut alors pas définir de densité spectrale de puissance, et donc on ne peut pas calculer l'impact du filtrage sur le bruit. Cependant, on peut estimer empiriquement la variance du bruit  $\mathbf{b}'$  à partir d'une série de signaux filtrés.

### 2.4.6 Calcul des BCR dans le cas de signaux filtrés

Dans le cas filtré, l'expression de la vraisemblance du signal  $\mathbf{S}'$  est la suivante :

$$L^{filtré}(\mathbf{CL}) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2} \cdot \sqrt{\det \Gamma_{\mathbf{S}'}}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{S}' - \mathbf{T}'(\mathbf{CL}))^t \cdot \Gamma_{\mathbf{S}'}^{-1} \cdot (\mathbf{S}' - \mathbf{T}'(\mathbf{CL}))\right)\tag{2.73}$$

La matrice de Fisher s'écrit alors :

$$\mathbf{MIF}^{filtré} = \frac{\partial(\mathbf{T}')^t}{\partial \mathbf{CL}} \cdot \Gamma_{\mathbf{S}'}^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{T}'}{\partial \mathbf{CL}}\tag{2.74}$$

où  $\Gamma_{\mathbf{S}'}$  est la matrice de covariance des signaux filtrés. Comme dans le cas précédent, nous explicitons l'expression du terme  $(k, l)$  de la matrice d'information de Fischer dans le cas où celle-ci est diagonale (ce qui sera le cas lors des mesures expérimentales en proche infrarouge présentées dans le chapitre 4).

$$MIF_{k,l}^{filtré} = \sum_{i=1}^M \omega^2 RSB_i^2 \cdot \left(\frac{\partial T'}{\partial CL_k}\right)_i \cdot \left(\frac{\partial T'}{\partial CL_l}\right)_i\tag{2.75}$$

En remplaçant  $T'$  par son expression (équation 2.66), on obtient l'expression suivante :

$$MIF_{k,l}^{filtre} = \sum_{i=1}^M \omega^2 RSB_i^2 \cdot F_{PH} \left( \frac{1}{T_{conv}} \frac{\partial T_{conv}}{\partial CL_k} \right)_i \cdot F_{PH} \left( \frac{1}{T_{conv}} \cdot \frac{\partial T_{conv}}{\partial CL_l} \right)_i \quad (2.76)$$

Nous pouvons remarquer une continuité dans les expressions des éléments de la matrice de Fischer avec et sans application du filtre. Si on se place dans le cas limite où la fréquence de coupure du filtre tend vers  $\nu_C = 0 \text{ nm}^{-1}$ , l'expression de la matrice de Fischer avec filtre (2.76) se réduit à l'expression de la matrice de Fischer sans filtre (2.63). Par conséquent, les stratégies d'optimisation sont les mêmes.

D'autre part, l'étape de filtrage élimine de l'information des spectres. Cet effet est généralement plus impactant que le filtrage du bruit. Par conséquent, les écarts types optimaux calculés sur les signaux filtrés, que l'on note  $\sigma_{BCR}^{filtre}$  seront plus importants. De plus, ils augmentent avec la fréquence de coupure  $\nu_C$ , puisque plus on élimine de fréquences, plus on perd d'information. Cependant, leurs variations dépendent des caractéristiques de la transmission de chaque espèce chimique comme nous le verrons dans un exemple à la fin de ce chapitre.

### 2.4.7 Estimateur de concentrations de gaz développé pour la spectroscopie Supercontinuum

Après avoir modélisé le signal  $\mathbf{S}'$  ainsi que sa statistique de bruit, nous allons dans ce paragraphe nous intéresser à l'estimation des produits CL à partir de ce signal.

#### Estimateurs non linéaires et limitations

Le signal  $\mathbf{S}'$  est non linéaire vis-à-vis des inconnues à estimer que sont les produits CL, en raison principalement de la loi de Beer-Lambert et de l'opération de convolution par la fonction d'appareil. Différentes méthodes non linéaires peuvent être utilisées pour résoudre ce problème d'estimation. Comme nous l'avons vu dans le cas de l'OPO, un estimateur par le maximum de vraisemblance peut être utilisé. Une méthode de gradient ou gradient conjugué pourrait également être utilisée afin de minimiser l'écart quadratique moyen entre le signal mesuré et un signal simulé.

Cependant, dans le cas de spectres convolués par une fonction d'appareil, l'étape nécessitant le plus de ressources, en terme de temps de calcul, est le

calcul de la convolution des spectres. En effet, afin de minimiser les erreurs lors du calcul de ces spectres, il faut échantillonner finement la transmission en haute résolution avant de la convoluer avec la fonction d'appareil. Comme nous travaillons sur de larges domaines spectraux, il s'agit d'une étape qui demande un temps de calcul important.

De plus, les algorithmes itératifs comme celui de Newton-Raphson, les méthodes de gradient ou gradient conjugués utilisent, à chaque itération, la dérivée du signal par rapport à chaque élément à estimer. Donc, dans le cas de l'estimation des concentrations de  $M$  espèces chimiques, il faut calculer  $M$  transmissions convoluées à chaque itération. Afin d'économiser du temps de calcul (rapidement important dans une perspective de détection de gaz multiples), nous avons développé une méthode visant à estimer les produits CL tout en minimisant le nombre de calculs de transmissions convoluées. Cette méthode se fonde sur une approximation détaillée dans le paragraphe suivant.

### Approximation des spectres d'absorption convolués

Une simplification de l'expression de la transmission peut être effectuée sous deux conditions :

- la transmission haute résolution (donnée par l'équation 1.13) est supérieure à 90%, dans ce cas on peut remplacer l'exponentielle par son développement de Taylor au premier ordre, ou,
- la largeur de la fonction d'appareil est inférieure à la largeur typique des raies d'absorption.

Sous l'une ou l'autre de ces conditions, la transmission peut être approximée par l'expression 2.77 où l'on applique l'étape de convolution non pas à la transmission, mais aux sections efficaces d'absorption :

$$T_{approx}(\lambda_i) = \exp\left(-\sum_{n=1}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} \rho_n(\lambda) \cdot h(\lambda - \lambda_i) d\lambda\right] \cdot C_n L\right) \quad (2.77)$$

Cette expression peut s'écrire sous la forme du produit matriciel suivant :

$$\mathbf{T}_{approx} = \exp(-\boldsymbol{\rho}_{conv} \cdot \mathbf{C}\mathbf{L}) \quad (2.78)$$

avec

- $\boldsymbol{\rho}_{conv}$  la matrice des sections efficaces d'absorption convoluées, c'est-à-dire que l'élément  $\rho_{conv}(i, j)$  représente la section efficace d'absorption convoluée de l'espèce  $j$  à la longueur d'onde  $\lambda_i$

–  $\mathbf{CL}$  est le vecteur contenant les produits CL pour chaque espèce chimique.

Cette approximation permet d'obtenir une expression de la transmission similaire à l'équation de Beer-Lambert (1.13). Mais son utilisation peut entraîner un biais si les hypothèses ne sont pas valides. Ceci est illustré en figure 2.20 où on représente les transmissions calculées avec une fonction d'appareil de  $2 \text{ nm}$  FWHM, pour deux produits CL différents ( $2\,000 \text{ ppm.m}$  en bleu et  $20\,000 \text{ ppm.m}$  en rouge), avec et sans approximation (traits pointillés et traits pleins). On remarque que, si la transmission reste supérieure à 95%, l'approximation reste valide (courbes bleues). Mais, si la transmission est inférieure à 90%, l'approximation n'est plus valide et peut induire un fort biais d'estimation (courbes rouges).

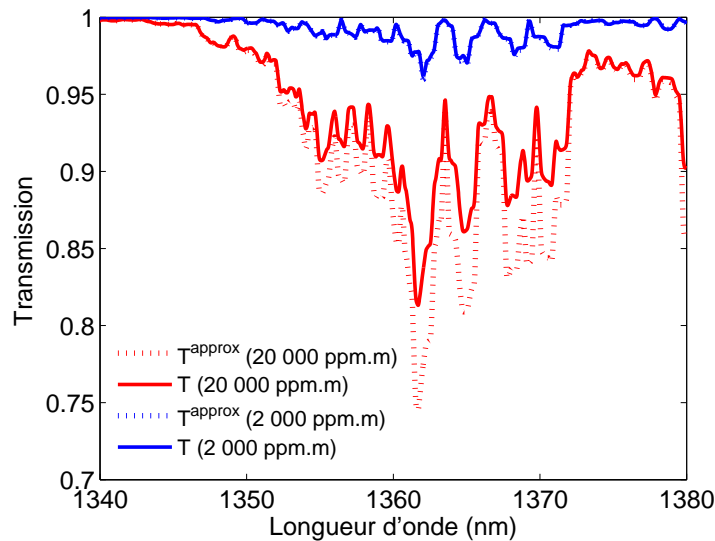


FIGURE 2.20 – Transmission calculée avec une résolution de  $2 \text{ nm}$  pour deux produits CL ( $2\,000 \text{ ppm.m}$  et  $20\,000 \text{ ppm.m}$ ) avec et sans approximation autour de  $1360 \text{ nm}$ . On remarque que les courbes bleues (en trait plein et en pointillés) se superposent, ce qui montre la validité de l'approximation dans ces conditions, ce qui n'est pas le cas pour les courbes rouges.

### Estimateur Moindres Carrés Non Pondérés sur Signal Linéarisé (MCNPSL)

Dans le domaine de validité de l'approximation présentée précédemment, il est possible d'appliquer les mêmes estimateurs que ceux appliqués aux signaux de spectroscopie DROPO, en particulier l'estimateur moindres carrés non pondérés (le plus simple d'expression) que nous utiliserons dans la suite de ce paragraphe. En utilisant les équations 2.77 et 2.66 l'approximation du signal filtré s'écrit :

$$\mathbf{S}' = -\boldsymbol{\rho}'_{conv} \cdot \mathbf{CL} + \mathbf{b}' \quad (2.79)$$

où  $\boldsymbol{\rho}'_{conv}$  est la matrice des sections efficaces d'absorption convoluées et filtrées.

L'estimateur des moindres carrés non pondérés appliqué à ce signal linéarisé s'exprime alors de la façon suivante :

$$\widehat{\mathbf{CL}} = -\left(\boldsymbol{\rho}'_{conv}{}^t \cdot \boldsymbol{\rho}'_{conv}\right)^{-1} \cdot \boldsymbol{\rho}'_{conv}{}^t \cdot \mathbf{S}' \quad (2.80)$$

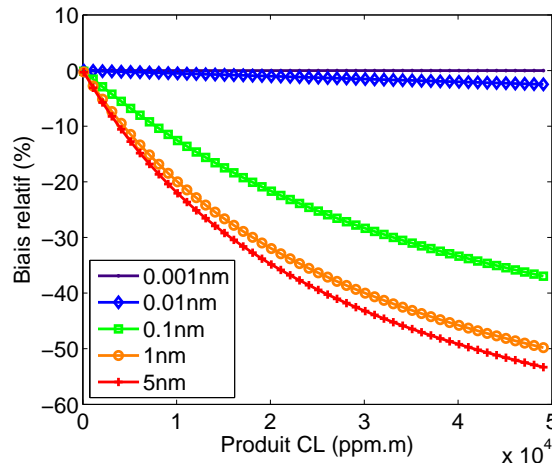


FIGURE 2.21 – Biais relatif d'estimation de l'eau entre 1300 nm et 1500 nm pour différentes résolutions en fonction du produit CL

Cet estimateur est simple, robuste et efficace en particulier dans le cas d'un bruit multiplicatif. Cependant, comme nous l'avons noté, il est biaisé dès que les hypothèses nécessaires à la linéarisation ne sont pas valides. La figure 2.21 illustre ce biais lors de l'estimation du produit CL dans le cas de l'eau entre 1300 nm et 1500 nm pour différentes résolutions.

### Estimateur proposé : Moindres Carrés Itératifs (MCI)

Pour éviter d'effectuer une estimation biaisée tout en conservant une méthode de calcul rapide, nous proposons l'utilisation itérative de l'estimateur MCNPSL, méthode que nous nommons MCI (Moindre Carré Itératifs) pour plus de concision. Les étapes de cet algorithme sont les suivantes :

1. La première étape consiste à estimer un produit CL, que l'on note  $\widehat{\mathbf{CL}}_1$ , en utilisant l'estimateur linéaire (équation 2.80). Comme nous l'avons vu, cette estimation est biaisée. Les étapes suivantes consistent à estimer et corriger ce biais.
2. Nous calculons la transmission convoluée correspondant à ce produit CL :  $\mathbf{T}_{conv}(\widehat{\mathbf{CL}}_1)$  en utilisant l'équation 2.52. Nous divisons ensuite le signal  $\mathbf{S}$  par cette transmission afin d'obtenir un signal  $\mathbf{S}_1 = \mathbf{S}/\mathbf{T}_{conv}(\widehat{\mathbf{CL}}_1)$  puis nous appliquons le filtre passe haut au logarithme ce rapport :  $\mathbf{S}'_1 = F_{PH}(\ln \mathbf{S}_1)$ . Ce signal contient un résidu des raies d'absorption correspondant au biais induit par l'étape de linéarisation : c'est ce biais  $\delta_{\mathbf{CL}_1}$  que nous estimons.
3. Pour estimer ce biais, nous appliquons de nouveau l'estimateur linéaire à ce signal  $\mathbf{S}'_1$  :

$$\widehat{\delta}_{\mathbf{CL}_1} = - \left( \boldsymbol{\rho}_{conv}^t \cdot \boldsymbol{\rho}'_{conv} \right)^{-1} \cdot \boldsymbol{\rho}_{conv}^t \cdot \mathbf{S}'_1 \quad (2.81)$$

Enfin, nous corrigeons le vecteur  $\mathbf{CL}$  :

$$\widehat{\mathbf{CL}}_2 = \widehat{\mathbf{CL}}_1 + \widehat{\delta}_{\mathbf{CL}_1} \quad (2.82)$$

Cette estimation est encore biaisée, puisqu'elle utilise la forme linéarisée du signal, mais un peu moins qu'à la première itération. C'est pourquoi nous répétons les étapes 2 – 3 jusqu'à convergence de l'algorithme.

Nous pouvons noter qu'à chaque itération, nous ne calculons qu'une seule transmission convoluée  $T_{conv}(\widehat{\mathbf{CL}}_i)$ . Enfin, la convergence de l'algorithme est assurée par le fait qu'à chaque itération le résidu des raies d'absorption diminue, et donc on se rapproche du domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation.

### 2.4.8 Performances statistiques de l'estimateur

Dans ce paragraphe, nous appliquons l'estimateur MCI sur des signaux simulés, dans le cas d'un mélange de quatre gaz ayant les concentrations suivantes :  $CH_4$  (2 ppm),  $H_2O$  (5 000 ppm),  $CO_2$  (330 ppm),  $NH_3$  (15 ppm), et nous considérons une distance de propagation totale de 500 m. Les concentrations pour les trois premières espèces sont cohérentes avec les concentrations que l'on peut rencontrer dans l'atmosphère. La dernière pourrait simuler une fuite d'ammoniac. Cet exemple illustre également le problème de l'estimation de multiples espèces chimiques dont les raies d'absorption interfèrent. Ces interférences sont visibles sur la figure 2.22 où les transmissions haute résolution dans le proche infrarouge de ces différentes espèces chimiques sont représentées.

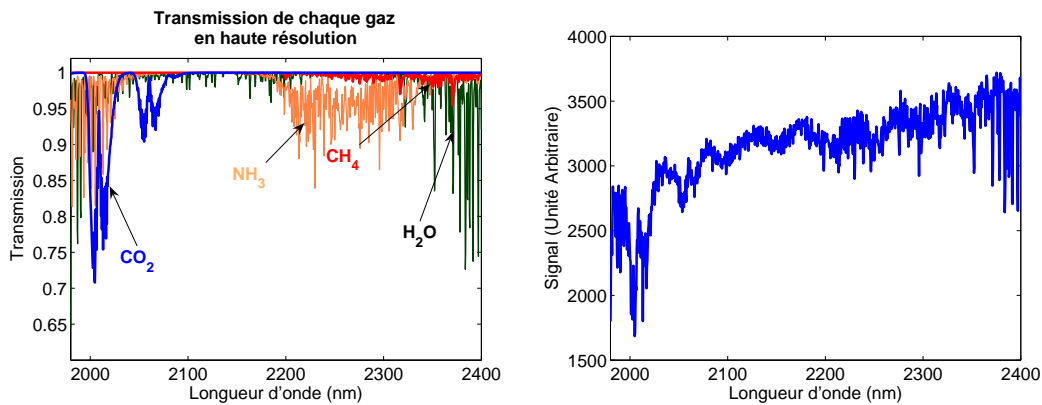


FIGURE 2.22 – Transmission haute résolution des quatre espèces chimiques du mélange et signal simulé

Nous simulons les signaux Supercontinuum sur un domaine spectral allant de 1980 nm à 2400 nm, avec une largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil de 1 nm, un échantillonnage de 1001 points et un rapport signal à bruit constant de 70 (bruit multiplicatif). Le signal simulé, avec une ligne de base, est représenté en figure 2.22 (droite). Il est représentatif du type de signaux que l'on peut acquérir à l'aide d'un analyseur de spectre optique.

Nous réalisons les estimations des produits CL de chaque espèce chimique sur 5000 réalisations de bruit. La fréquence de coupure du filtre est  $\nu_c = 0,06 \text{ nm}^{-1}$  : toutes les composantes du signal de période supérieures à 15 nm sont éliminées. Les histogrammes des estimations pour chaque espèce chimique sont représentés en figure 2.23. Les moyennes et écarts types statistiques sont donnés dans le tableau 2.3 et sont à comparer avec les valeurs du tableau 2.4 où les écarts

types minimaux ( $\sigma_{BCR}$  et  $\sigma_{BCR}^{Filtre}$ ) sont résumés.

	$\langle CL \rangle$ (ppm.m)	$\sigma_{stat}$ (ppm.m)
$CH_4$	999	140
$CO_2$	163 900	5 300
$H_2O$	2 501 700	55 070
$NH_3$	7 485	160

TABLE 2.3 – Moyennes et écarts types statistiques (ppm.m) des 5000 estimations.

	$CL$ (ppm.m)	$\sigma_{BCR}^{Filtre}$ (ppm.m)	$\sigma_{BCR}$ (ppm.m)	$\sigma_{BCR}^{Filtre}/\sigma_{BCR}$
$CH_4$	1 000	136	100	1.36
$CO_2$	165 000	4 833	1 963	2.46
$H_2O$	2 500 000	45 915	36 472	1.25
$NH_3$	7 500	155	104	1.49

TABLE 2.4 – Produits CL pour chaque espèce, écarts types minimaux avec et sans étape de filtrage.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que, pour toutes les espèces chimiques, le biais relatif n'excède pas 0,7%, ce qui est faible comparé aux écarts types. De plus, les écarts types statistiques sont proches des écarts types minimaux donnés par  $\sigma_{BCR}^{Filtre}$ , l'écart étant au maximum de 20%. Cet estimateur a donc des performances proches des performances optimales.

Le second tableau présente l'impact de l'étape de filtrage. Nous pouvons remarquer que cet impact est différent pour chaque gaz, allant de 30% dans le cas de  $H_2O$  et jusque 150% pour  $CO_2$ . Cet écart s'explique en observant les transmissions haute résolution pour chacun des gaz (figure 2.22). Nous pouvons voir que, contrairement à la transmission de  $H_2O$ , celle de  $CO_2$  présente moins de structures hautes fréquences autour de 2000 nm. Dans le cas du  $CO_2$  les structures basses-fréquences du signal contiennent une fraction non négligeable de l'information dont une partie est éliminée par le filtre. Ceci explique que l'impact du filtre soit plus important pour ce gaz que pour les autres espèces chimiques.



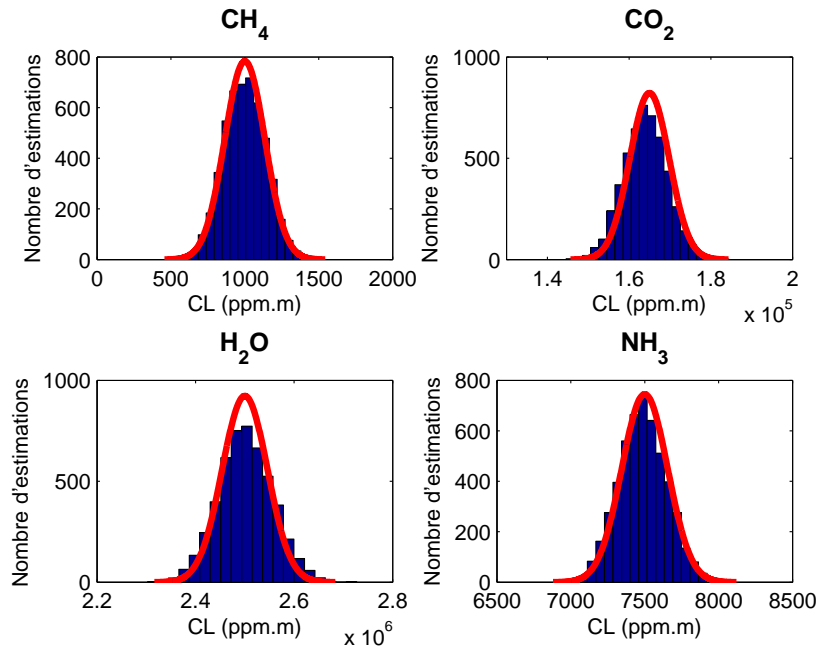


FIGURE 2.23 – Histogrammes des 5000 estimations

### 2.4.9 Sensibilité de l'estimateur à la résolution

Nous avons vu que la fonction d'appareil était un paramètre important à prendre en compte lors de l'inversion des signaux Supercontinuum. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'impact de l'utilisation d'une fonction d'appareil erronée sur les estimations de produit CL. Pour cela, nous allons utiliser un type de fonction d'appareil pour simuler des signaux et une fonction d'appareil légèrement différente (en jouant sur la forme de la fonction d'appareil puis sur sa largeur à mi hauteur) afin d'estimer les produits CL. Cela permet de quantifier l'impact de l'utilisation d'une fonction d'appareil erronée lors de l'inversion des signaux.

#### Influence de la forme de la fonction d'appareil

Nous évaluons, tout d'abord, l'impact de la forme de la fonction d'appareil. Pour cela, nous simulons plusieurs transmissions avec le même produit CL et des fonctions d'appareil ayant toutes la même largeur à mi-hauteur mais des formes différentes : rectangle, triangle et gaussienne. Afin d'interpréter plus facilement les résultats, nous effectuons ces tests sur un cas simple : on simule un spectre d'absorption ne contenant que trois raies régulièrement espacées et

de même intensité. Ces raies sont simulées par des lorentziennes de largeur à mi-hauteur  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre est représenté sur la figure 2.24.

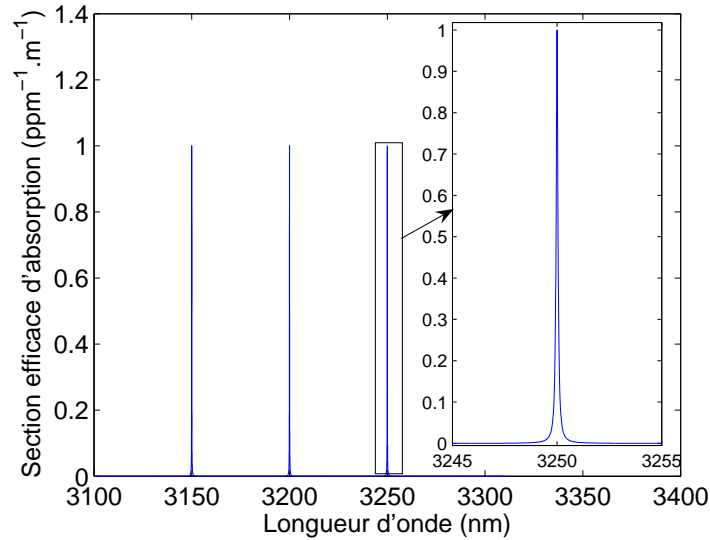


FIGURE 2.24 – Section efficace d'absorption simulée

Les trois fonctions d'appareil, de largeur à mi-hauteur  $5 \text{ nm}$ , ainsi que les transmissions simulées sont représentées en figure 2.25. Notons que la largeur FWHM des fonctions d'appareil est bien plus grande que celle des raies d'absorption.

Nous pouvons remarquer que la transmission est bien différente si on utilise une fonction d'appareil de type rectangle ou triangle. De plus, si l'on utilise une fonction d'appareil triangulaire pour estimer la concentration à partir d'un signal simulé avec une fonction d'appareil rectangulaire, le biais dans la configuration représentée atteint 30%. La connaissance de la forme de la fonction d'appareil est donc un paramètre qu'il faut prendre en compte dans l'estimation des produits CL.

Cependant, nous remarquons également que les fonctions d'appareil gaussienne et triangle ont des profils proches, ce qui se traduit bien évidemment par des estimations de produit CL similaires. En effet, le biais d'estimation est inférieur à 1% si l'on simule le signal avec l'une de ces deux fonctions et que l'estimation est effectuée en utilisant l'autre. Cela montre que la fonction d'appareil utilisée pour inverser les spectres peut avoir des différences minimales avec la fonction réelle sans provoquer de biais majeur dans l'estimation si la largeur à mi hauteur est correcte.

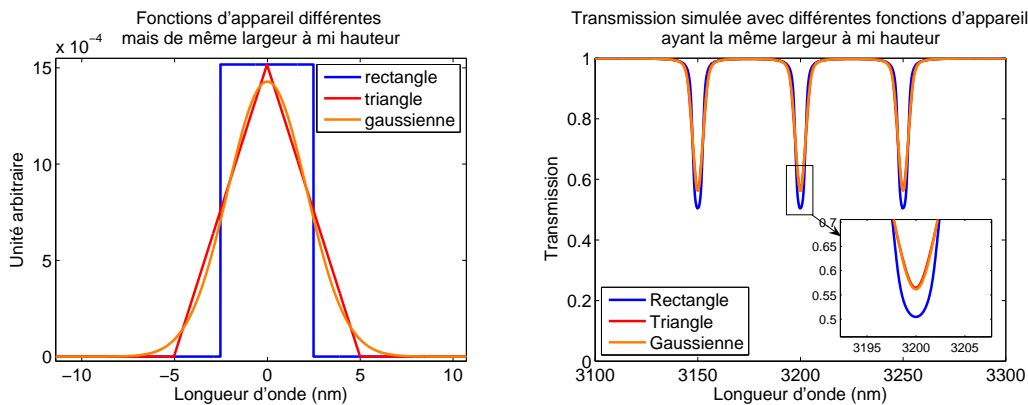


FIGURE 2.25 – Fonctions d’appareil utilisées et transmissions simulées

### Influence de la largeur à mi hauteur

Nous nous intéressons maintenant à l’impact d’une mauvaise connaissance de la largeur à mi hauteur de la fonction d’appareil. Pour cela, nous simulons des transmissions en utilisant une fonction de type rectangle. Ensuite nous appliquons l’algorithme d’estimation du produit CL en utilisant une fonction d’appareil ayant la même forme mais une largeur à mi-hauteur différente. Comme nous nous intéressons ici uniquement à l’impact de la résolution, les signaux sont simulés sans bruit et avec une ligne de base constante égale à 1. Nous évaluons ainsi le biais d’estimation induit uniquement par l’écart de largeur à mi-hauteur de la fonction d’appareil.

Les transmissions sont simulées avec une résolution de 5 nm FWHM (courbe bleue de la figure 2.26). Les évolutions et les ordres de grandeur sont les mêmes si l’on utilise une résolution plus faible (tant qu’elle est supérieure à la largeur des raies d’absorption).

Les estimations sont effectuées en utilisant l’algorithme itératif MCI présenté précédemment. Comme nous n’avons pas à éliminer la ligne de base, nous n’appliquons pas de filtre au signal. Nous effectuons les estimations en utilisant les fonctions d’appareil ayant des largeurs à mi-hauteur supérieures de 1% à 20% qui sont représentées en figure 2.26.

La figure 2.27 représente l’évolution du biais relatif en fonction de la transmission au niveau des pics d’absorption (gauche). Ce biais s’explique en observant la figure de droite qui représente la transmission simulée en utilisant les différentes fonctions d’appareil, pour une même valeur de produit CL (pour obtenir une transmission de 50% à cette résolution). On voit que la largeur de la fonction d’appareil influe sur la profondeur des pics d’absorption : plus la

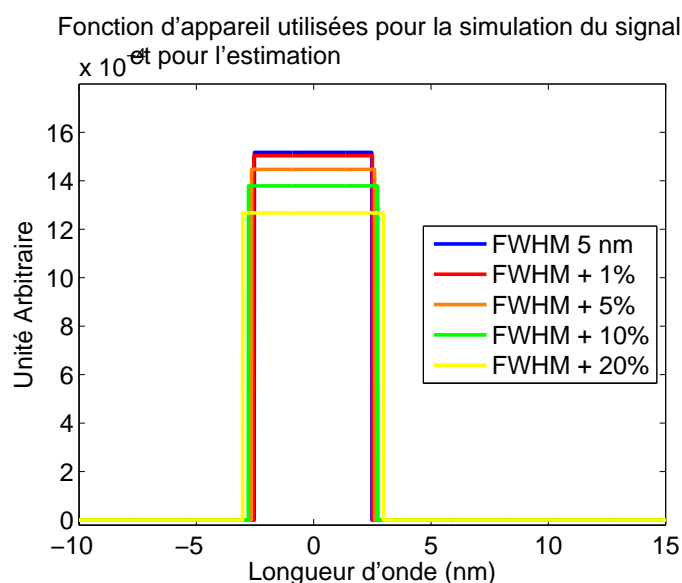


FIGURE 2.26 – Fonctions d'appareil utilisées pour estimer les produits CL

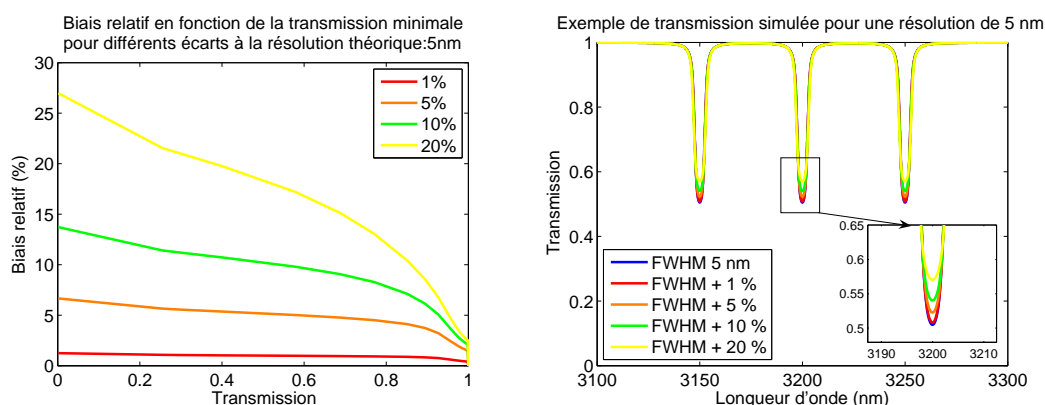


FIGURE 2.27 – Biais relatif d'estimation des produits CL en fonction de la transmission au niveau des pics d'absorption et transmissions simulées avec les différentes fonctions d'appareil

fonction d'appareil est large, moins les pics sont profonds. Par exemple, dans le cas représenté en figure 2.27 une erreur de 20% sur la largeur de la fonction d'appareil implique une erreur de 16% sur la profondeur du pics d'absorption et un biais d'estimation de 18%. Une erreur de quelques pourcents sur la largeur à mi hauteur de la fonction d'appareil peut induire un biais de l'ordre de quelques pourcents sur l'estimation de concentration. En outre, plus les pics d'absorption sont profonds et plus ce biais est important. C'est pourquoi il faut porter une attention particulière à ce point.

### 2.4.10 Bilan

Dans ce paragraphe, les signaux issus de mesures Supercontinuum ainsi que le bruit ont été modélisés. Ceci a permis de calculer les performances optimales données par les Bornes de Cramer-Rao et de définir des stratégies d'optimisation en fonction du régime de bruit dominant. Si le bruit de la source domine, il faut privilégier un système d'analyse spectrale permettant d'accumuler un grand nombre de réalisations. C'est l'une des raisons pour laquelle nous privilégierons, pour les mesures en bande II reportées dans le chapitre 4, et effectuées à fort rapport signal à bruit, une analyse spectrale par spectrographe. Cela nous permettra d'accumuler le maximum d'impulsions pour une grande plage spectrale et dans un temps réduit.

Ensuite, un estimateur itératif de produit concentration distance a été développé (nommé MCI). Cet estimateur prend en compte de manière efficace la principale caractéristique des signaux issus de mesures Supercontinuum, qui est la convolution par la fonction d'appareil de l'instrument d'analyse spectrale. De plus, il est adapté au cas où l'on ne connaît pas, *a priori*, la ligne de base par l'utilisation d'un filtrage des basses fréquences du signal. En outre, des tests statistiques sur des signaux simulés ont montré que cet estimateur avait des performances proches des performances optimales en terme d'écart type d'estimation. Enfin, nous avons quantifié l'erreur d'estimation si la fonction d'appareil utilisée pour inverser les spectres ne correspond pas exactement à la fonction d'appareil réelle : une erreur de dix pourcent sur la largeur de la fonction d'appareil induit un biais du même ordre de grandeur sur l'estimation des produits CL, en particulier lorsque la transmission au niveau des pics d'absorption est faible.

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord effectué quelques rappels généraux sur les outils statistiques permettant de calculer les performances optimales de tout estimateur non biaisé : les Bornes de Cramer-Rao.

Dans un second temps, nous avons modélisé les signaux issus de mesures par DROPO en termes de valeur moyenne et de statistique de bruit. Ainsi, nous avons adapté le calcul des BCR à ces signaux afin de pouvoir mettre en évidence les paramètres instrumentaux que l'on peut ajuster afin d'obtenir les meilleures précisions possibles dans différents régimes de bruit dominants. Si on utilise un balayage spectral par sauts de mode, le calcul des BCR permet

également d'optimiser la position de la suite des fréquences à émettre afin d'estimer le plus précisément possible les concentrations de multiples espèces ou alors l'estimation de la concentration d'un gaz dont les raies interfèrent avec celles d'autres espèces. Nous nous sommes également servis des BCR et de tests statistiques afin de mesurer les performances de trois estimateurs de produits CL. Tant que les transmissions sont supérieures à 0,3 pour un rapport signal à bruit de 50, un estimateur moindres carrés pondérés sur le logarithme du signal atteint des performances proches des performances optimales, tout en étant plus rapide qu'un estimateur du maximum de vraisemblance.

Dans un troisième temps, nous avons modélisé les signaux issus de mesures Supercontinuum. Les principales caractéristiques sont une résolution imposée par un appareil d'analyse spectrale et une ligne de base non reproductible. Nous avons calculé les BCR pour ces signaux, en particulier dans le cas où l'on élimine les basses fréquences du signal par filtrage. Nous avons développé un estimateur de produit CL adapté aux caractéristiques des signaux Supercontinuum, et des tests statistiques montrent que ses performances sont proches des performances théoriques dans le cas d'un bruit multiplicatif.

Dans ce chapitre, nous nous sommes uniquement intéressés au problème d'estimation et non au problème d'identification : nous avons supposé que les gaz présents étaient connus. Lorsque ce n'est pas le cas, des méthodes de type moindres carrés partiels [71, 72] ou des algorithmes fondés sur la Longueur de Description Minimale (*MDL*) [73, 74] peuvent être utilisés afin de déterminer la composition du mélange gazeux. Dans de futurs travaux, nous pourrions envisager de coupler les étapes d'identification et d'estimation de concentration. Dans la suite de ce mémoire, nous décrirons les principaux résultats expérimentaux d'estimation de concentration de gaz à distance par spectroscopie DROPO et Supercontinuum.



# Chapitre 3

## Mesure de concentration de gaz à distance à l'aide d'un OPO doublement résonnant (DROPO)

**Objectif :** Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus en utilisant une source DROPO. Nous nous sommes intéressés à la mesure simultanée de la concentration atmosphérique d'eau et de méthane sur une distance de quelques dizaines de mètres. Les mesures sont effectuées autour de  $3310\text{ nm}$ , longueur d'onde autour de laquelle le méthane présente de fortes raies d'absorption.

### 3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit différents estimateurs adaptés aux signaux de spectroscopie DROPO, et nous avons comparé, par des simulations, leurs performances aux performances optimales données par les Bornes de Cramer-Rao.

Dans ce chapitre, nous présentons des mesures simultanées de la concentration atmosphérique en eau et en méthane. Ces deux gaz, naturellement présents dans l'atmosphère, possèdent de fortes raies d'absorption autour de  $3300\text{ nm}$ . De plus, il s'agit de deux gaz d'intérêt majeur : d'une part, ils participent tous deux à l'effet de serre, d'autre part, la détection du méthane dans une atmosphère potentiellement humide peut être un enjeu économique important



dans le domaine de l'énergie (surveillance de pipelines, de raffineries, ...). Il est donc important de développer des instruments permettant la mesure de leurs concentrations. Comme le montre la figure 3.1, les raies d'absorption de ces deux espèces présentent de nombreuses interférences, d'où l'intérêt d'un estimateur multi-espèces. Nous avons choisi d'effectuer les mesures autour de  $3310\text{ nm}$ , où de multiples et très fortes raies d'absorption du méthane sont regroupées et interfèrent avec plusieurs raies de l'eau. Cela permet d'adresser plusieurs raies de ces gaz en utilisant un balayage par sauts de mode.

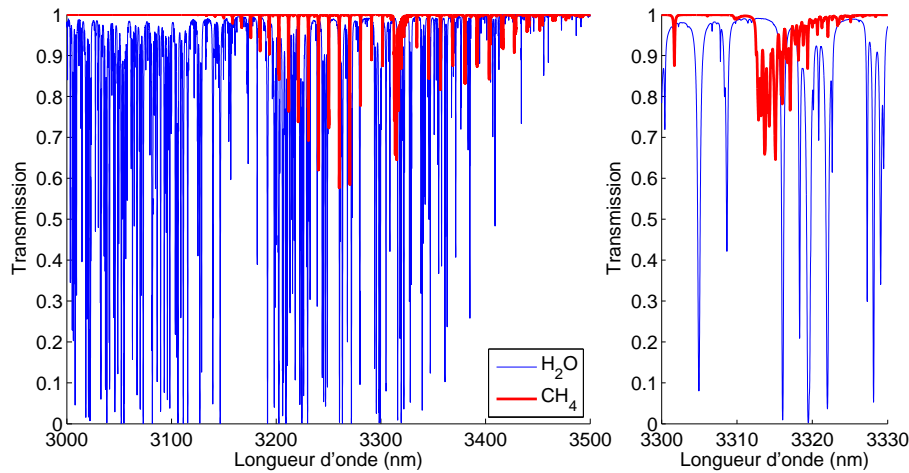


FIGURE 3.1 – Transmission atmosphérique pour une distance de propagation de  $60\text{ m}$ , une hygrométrie de  $40\%$  à  $22\text{ }^\circ\text{C}$ , et une concentration en méthane de  $1,8\text{ ppm}$ . Les interférences entre les raies d'absorption de ces deux espèces sont particulièrement visibles sur la figure de droite. Celle-ci représente le domaine spectral choisi pour les expériences.

La mesure est effectuée à distance. La cible se situe à  $30\text{ m}$  du système de collection du flux. Nous estimons donc les concentrations moyennes de ces espèces, intégrées sur un chemin optique de plus de  $60\text{ m}$ .

Dans un premier temps, nous présentons le montage expérimental utilisé, et nous décrivons les étapes permettant d'obtenir le signal sur lequel l'estimateur est appliqué. Dans un second temps, nous présentons les adaptations effectuées sur l'estimateur afin de prendre en compte les caractéristiques des signaux expérimentaux. Nous décrivons également comment nous calculons les incertitudes de mesure. Enfin, les résultats sont présentés et comparés aux valeurs théoriques.

## 3.2 Montage expérimental et acquisition des signaux

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons, tout d'abord, aux caractéristiques du DROPO utilisé. Ensuite, nous présentons les modules d'émission et de réception du rayonnement de notre source accordable. Enfin, nous détaillons les étapes permettant d'obtenir le signal à inverser pour estimer les concentrations des deux gaz.

### 3.2.1 La source DROPO

La source a été développée par Jessica Barrientos-Barria et Myriam Raybaut du Département de Mesure Physiques (DMPH) de l'ONERA. Nous rappelons l'architecture du DROPO, déjà vue dans le premier chapitre, sur la partie gauche de la figure 3.2. Le DROPO est suivi d'un Amplificateur Paramétrique Optique (OPA *Optical Parametric Amplifier* représenté sur la partie droite de la même figure) afin d'augmenter la puissance du rayonnement émis et donc la portée de l'instrument.

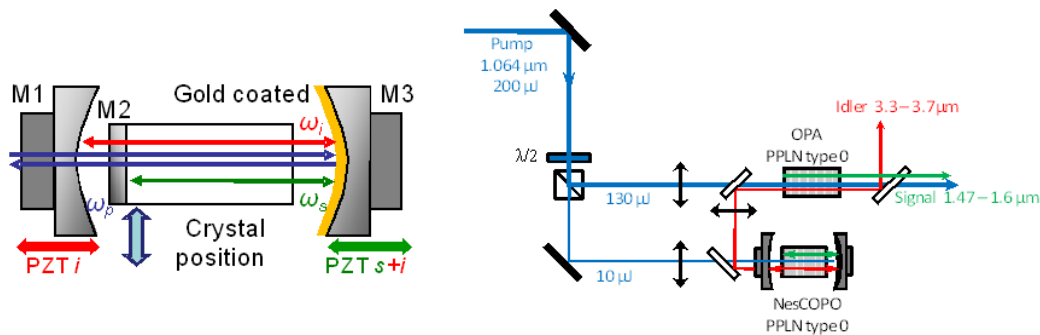


FIGURE 3.2 – Schéma de principe du DROPO utilisé pendant la thèse ainsi que de l'amplificateur. Les rayonnements Complémentaire (*Idler*), Signal et Pompe, sont représentés respectivement en rouge, vert et bleu. L'action des cales piézoélectrique (PZT) est représentée par les flèches rouge et verte.

#### Laser de pompe

La source de pompe de l'OPO est un laser impulsionnel monofréquence émettant à 1 064 nm. Les impulsions ont une durée de 8 ns avec une énergie de 200  $\mu\text{J}$  à une cadence de 2 kHz. Ce laser a été développé pour l'ONERA par Teem Photonics.

### Architecture du DROPO et de l'OPA

L'architecture du DROPO utilisé est représenté en figure 3.2. Il s'agit d'un OPO doublement résonnant à cavités imbriquées : NesCOPO (pour *Nested-Cavity OPO*). Dans cette configuration un des miroirs (M3) est commun aux deux cavités. Il s'agit d'un miroir or, il est donc réfléchissant pour toutes les fréquences. Il est de plus monté sur une première cale piézoélectrique permettant de modifier la longueur des cavités. Les ondes Signal et Complémentaire oscillent respectivement entre les miroirs M2-M3 et M1-M3. Le miroir M2 est directement déposé sur la face d'entrée du cristal non linéaire. Le miroir M1, qui a une réflexion de 80%, est monté sur la seconde cale piézoélectrique permettant de modifier la longueur de la cavité Complémentaire. Le cristal utilisé est un cristal PPLN. Il est pompé par une fraction du rayonnement du laser de pompe ( $10 \mu J$ ) afin d'émettre  $350 nJ$  à  $3,3 \mu m$ . La fraction restante du laser de pompe est utilisée pour amplifier le rayonnement Complémentaire. L'amplificateur est constitué d'un cristal PPLN traité anti-reflet. Un gain de 40 est obtenu à  $3,3 \mu m$  au centre de la bande de gain de largeur ( $400 GHz$ ,  $\approx 15 cm^{-1}$ ).

### Caractéristiques du DROPO et de l'OPA

Les caractéristiques de ce DROPO amplifié sont les suivantes :

- domaine spectral d'accord en longueur d'onde : de  $3,3 \mu m$  à  $3,7 \mu m$ ,
- un taux de répétition des impulsions de  $2 kHz$ ,
- une durée d'impulsion de  $5,5 ns$ ,
- une énergie par impulsion comprise entre  $2 \mu J$  et  $5 \mu J$  à  $3,310 \mu m$  (au niveau de la raie d'absorption du méthane),
- une plage d'accordabilité monomode fine (à température du cristal fixé) de l'ordre de  $15 cm^{-1}$  (limité par la bande de gain de l'amplificateur),
- un intervalle spectral libre de  $0,5 cm^{-1}$ .

Le domaine spectral d'accordabilité de ce DROPO est particulièrement adapté à la mesure de concentration de multiples espèces, en particulier les COV comme le méthane. De plus, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, l'énergie émise par cette source permet une portée de plusieurs dizaines de mètres.

### 3.2.2 Montage expérimental de détection de gaz à distance

Dans ce paragraphe, nous présentons les caractéristiques de l'expérience effectuée. Celle-ci consiste en l'estimation simultanée de la concentration en eau et en méthane atmosphérique sur une distance de plusieurs dizaines de mètres dans le couloir juxtant le laboratoire dans lequel se trouve le DROPO. Comme le montre le schéma de la figure 3.3, le faisceau Complémentaire issu de l'OPO (autour de  $3,310 \mu m$ , en rouge) est séparé en deux parties. Une première partie est focalisée sur le détecteur de la voie de référence alors que la seconde partie est dirigée sur une cible. Le faisceau Signal (autour de  $1,5 \mu m$ , en vert) est quant à lui utilisé pour la mesure de la fréquence émise par l'OPO.

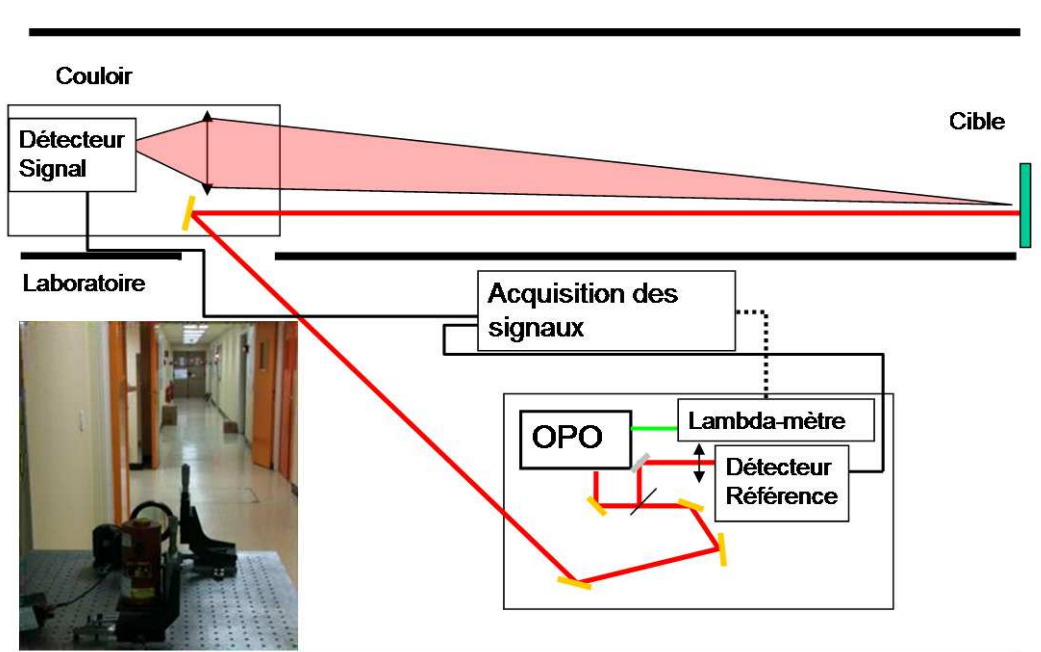


FIGURE 3.3 – Montage expérimental de mesure de concentration atmosphérique en eau et en méthane. Les faisceaux vert et rouge correspondent respectivement aux longueurs d'onde Signal et Complémentaire. La photo illustre la propagation du faisceau dans le couloir. La cible est une feuille blanche à l'extrémité du couloir.

#### Voie référence

Sur la voie de référence, le rayonnement est focalisé sur un détecteur MCT refroidi thermoélectriquement (VIGO, PVI - 3TE - 5/MIPDC - F - 10).

### Voie cible

Le faisceau complémentaire se propage dans le couloir. Le diamètre du faisceau sur la cible est de 80 *mm*. La cible utilisée est soit une simple feuille de papier, soit un matériau lambertien ayant un albédo supérieur (95% en incidence normale à 1,5  $\mu\text{m}$ ). Cette cible est placée à une distance de 30 *m* du système de collection. Celui-ci est formé d'un système de deux lentilles en  $\text{CaF}_2$ . La distance focale de ce système est de 200 *mm* et la première lentille a un diamètre de 80 *mm*. La lumière diffusée par la cible est alors focalisée sur un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide (Judson Technologies, J15D14 - M204 - S01M - 60). Le diamètre du détecteur étant de 1 *mm*, le champ angulaire du système de détection est de 0,28 ° (soit un diamètre d'environ 150 *mm* au niveau de la cible, donc plus grand que le faisceau Complémentaire). Un détecteur InSb a également été utilisé (Judson J10D-M204-R500U-300).

### 3.2.3 Acquisition des signaux

Nous expliquons ici comment les signaux issus de chaque voie ainsi que la longueur d'onde d'émission du DROPO sont acquis afin d'obtenir les spectres permettant l'estimation des produits CL. L'acquisition est contrôlée par un programme Labview permettant une acquisition automatique de ces différents paramètres.

#### Mesure de la longueur d'onde d'émission

Afin de mesurer la longueur d'onde du faisceau Complémentaire, nous mesurons, tout d'abord, la longueur d'onde du faisceau Signal (autour de 1,5  $\mu\text{m}$ ) à l'aide d'un lambdamètre (WSU-6 HighFinesse) ayant une précision de 50 *MHz*. Connaissant la longueur d'onde moyenne d'émission du laser de pompe (variations périodiques de 100 *MHz* sur 10 *s*), celle du faisceau Complémentaire est calculée en utilisant la relation de conservation de l'énergie. Les deux mesures étant décorréélées, nous obtenons une estimation de la longueur d'onde Complémentaire avec une précision inférieure à 200 *MHz*.

*Traitement a posteriori : élimination des points aux longueurs d'onde erronées*

Les signaux sont, tout d'abord, prétraités afin d'enlever les points correspondant à des longueurs d'onde erronées. Typiquement il s'agit des points acquis lors d'un saut de mode. En effet, dans ces conditions le DROPO peut osciller pen-

dant un instant sur deux modes différents. Ces modes sont soit consécutifs ou soit situés de part et d'autre de la bande de gain de l'OPO. Si deux modes sont émis, le lambdamètre affichera la longueur d'onde du mode le plus énergétique. Ces points seront éliminés afin de ne pas attribuer un niveau de signal à une mauvaise valeur de longueur d'onde. Globalement, on ne prend en compte que les points au centre de la bande de gain (sur  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Ensuite, on élimine les points se situant au passage d'un mode à l'autre.

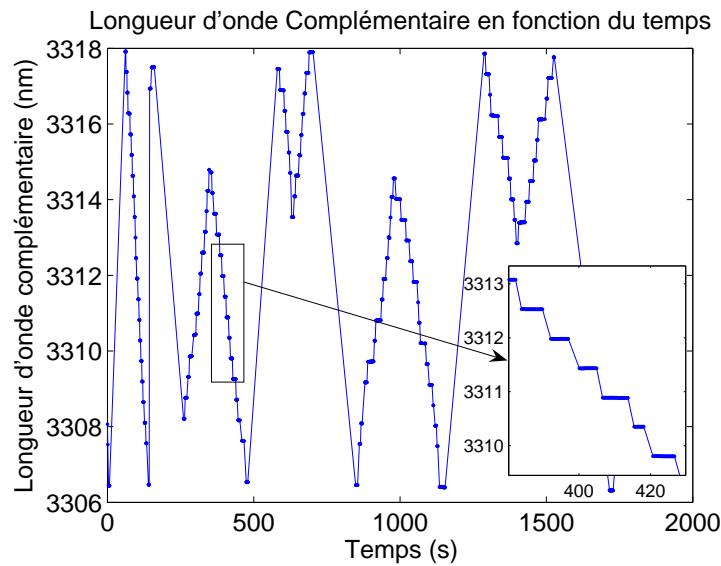


FIGURE 3.4 – Evolution de la longueur d'onde Complémentaire en fonction du temps (la longueur des cavités variant en fonction du temps) après retrait des points aberrants.

La figure 3.4 décrit l'évolution de la longueur d'onde du rayonnement complémentaire en fonction du temps (après retrait des points incorrects). Dans la partie droite, nous pouvons voir les sauts de mode de l'OPO. Une évolution monotone de la longueur d'onde indique la modification de la longueur d'une des deux cavités. De plus, nous pouvons remarquer des sauts importants, par exemple autour de  $500 \text{ s}$ . Il s'agit du passage d'une extrémité à l'autre de la bande de gain (l'évolution restant monotone). Le changement de sens de variation indique une inversion du déplacement de la cale piezo-électrique.

#### Acquisition des photo-courants sur chaque voie

Les photo-courants (convertis en tensions) issus des deux détecteurs sont acquis simultanément sur les deux voies d'un système Boxcar (Stanford Research SR 280 et 250). Celui-ci permet, tout d'abord, d'acquérir le signal sur une

porte temporelle centrée autour de chaque impulsion, l'avantage étant de ne pas intégrer le bruit du détecteur entre les impulsions. De plus, ce système permet d'intégrer les signaux sur un grand nombre d'impulsions (typiquement 200 pour un temps d'intégration de 100 ms) ce qui permet de les moyenner temporellement. La figure 3.5 illustre l'acquisition des signaux sur chaque voie : elle représente les tensions acquises sur les deux voies en fonction de la longueur d'onde d'émission de l'OPO.

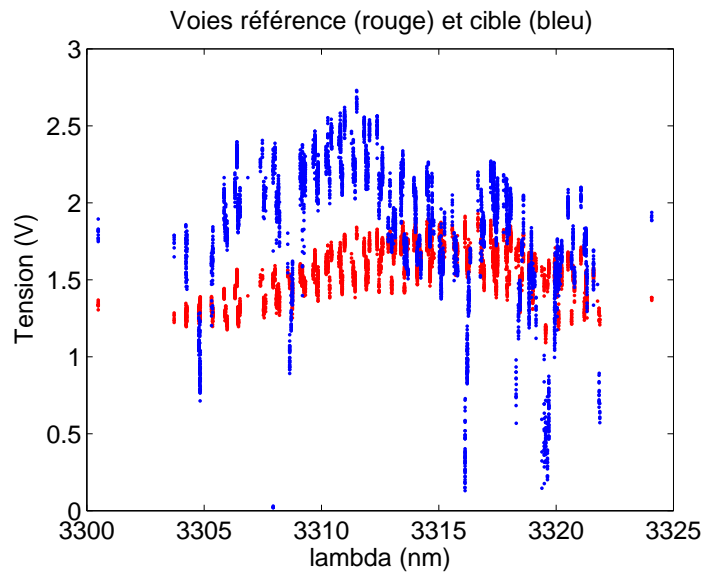


FIGURE 3.5 – Signaux acquis sur chacune des voies. Chaque point représente une tension issue de l'intégration de plusieurs centaines d'impulsions.

*Traitement a posteriori : rapport des tensions des deux voies et moyenne*  
 Dans un premier temps, nous effectuons le rapport des tensions issues des deux voies. Ensuite, pour chaque mode de l'OPO, nous calculons le barycentre du nuage de points afin d'obtenir la moyenne du signal. Le rapport des tensions ainsi que le signal moyen sont représentés en figure 3.6. Nous justifierons dans le paragraphe suivant notre choix de travailler sur le signal moyen plutôt que sur l'ensemble des points.

### 3.3 Estimation des produits CL

Nous nous intéressons maintenant à l'estimation des concentrations en eau et en méthane à partir des signaux acquis. Nous appliquerons tout d'abord les

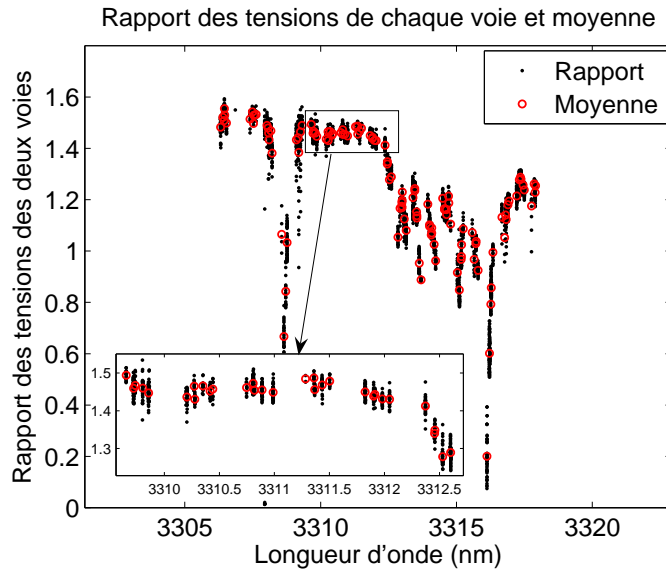


FIGURE 3.6 – Rapport des deux voies et signal moyen.

estimateurs présentés dans le chapitre 2. Nous verrons pourquoi nous devons les adapter et en quoi consistent les modifications apportées. Enfin, nous présenterons les mesures effectuées.

### 3.3.1 Utilisation des estimateurs présentés précédemment

#### Rappel concernant la modélisation du signal

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le signal  $\mathbf{S}$  issu de mesures DROPO peut se modéliser de la façon suivante :

$$\mathbf{S} = K.\mathbf{T} + \mathbf{b} \quad (3.1)$$

où  $\mathbf{T}$  est la transmission haute résolution,  $K$  le rapport de proportionnalité entre les deux voies et  $\mathbf{b}$  le bruit de mesure.

La constante  $K$  représente donc le niveau d'une ligne de base horizontale. Ce niveau peut être mesuré sur une zone ne présentant aucune raie d'absorption. Dans l'exemple présenté en figure 3.6, on estime ce niveau à  $K = 1,47$  en utilisant les points autour de 3310 nm.

#### Estimateur Moindre Carrés Non Pondérés sur Signal Linéarisé (MCNPSL)

Pour une première estimation, nous utilisons l'estimateur Moindre Carrés Non



Pondérés sur Signal Linéarisé (MCNPSL). Nous rappelons qu'il s'agit de l'estimateur nécessitant le moins d'information sur la statistique de bruit. Cependant, il peut être biaisé pour des transmissions trop faibles. C'est pourquoi nous éliminons tous les points inférieurs à 0,4 (30 % de transmission). Le signal moyen (rouge) ainsi que la meilleure régression issue de l'estimateur MCNPSL (bleu) sont présentés en figure 3.7.

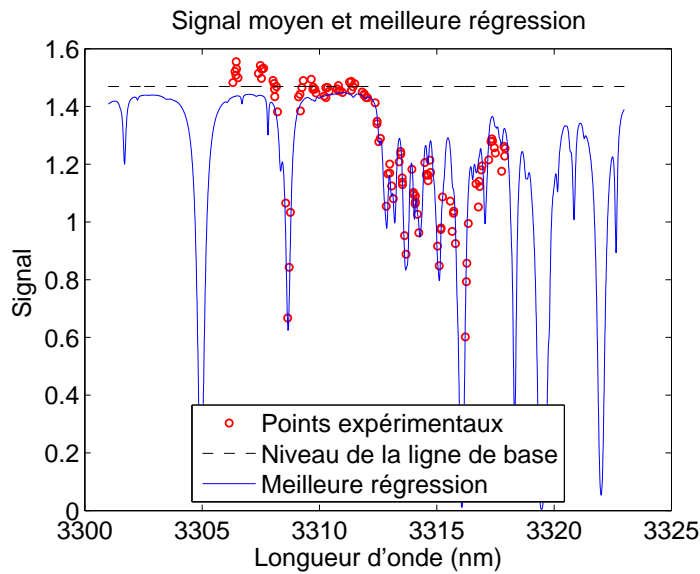


FIGURE 3.7 – Meilleure régression en supposant la ligne de base constante.

Sur cette figure, nous pouvons remarquer que les points expérimentaux sont supérieurs au signal simulé sur la gauche (autour de 3308  $nm$ ), et le cas contraire sur la droite (autour de 3315  $nm$ ). Ceci est particulièrement visible quand on calcule le résidu, c'est-à-dire la différence entre les points expérimentaux et la meilleure régression, représenté en figure 3.8. Cela montre que l'hypothèse d'une ligne de base horizontale est incorrecte.

Le comportement spectral de la ligne de base n'est pas encore totalement expliqué mais il peut être dû aux différents traitements (*coatings*) des optiques sur chaque voie. Pour tenir compte de ce fait, nous avons donc adapté notre modèle de signal en ajoutant la possibilité d'avoir une ligne de base non horizontale afin d'estimer, en plus des produits CL, des paramètres permettant de modéliser cette ligne de base. C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer les estimations sur une zone autour de 3310  $nm$ . Cette zone contient d'une part des raies d'absorption des deux gaz et d'autre part une zone sans raie

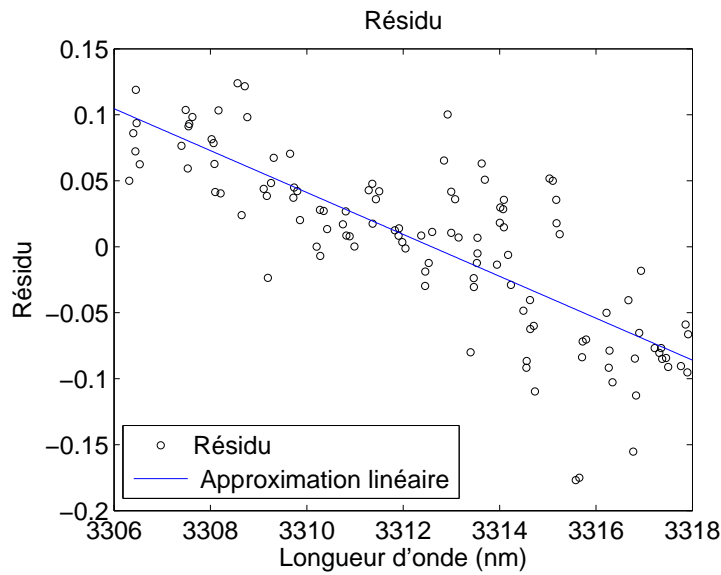


FIGURE 3.8 – Résidu associé à la meilleure régression par utilisation d’une ligne de base constante. Le résidu n’est pas une variable aléatoire centrée sur zéro. L’hypothèse d’une ligne de base constante n’est pas valide.

d’absorption permettant une estimation de la ligne de base.

### 3.3.2 Adaptation du modèle du signal et de l’estimateur

#### Modélisation du signal et de la ligne de base

Tout d’abord, nous notons la ligne de base  $a_0(\lambda)$ . Le signal  $S(\lambda)$  à la longueur d’onde  $\lambda$  peut alors s’écrire de la façon suivante :

$$S(\lambda) = a_0(\lambda) \cdot T(\lambda) + b(\lambda) + b_\lambda(\lambda) \quad (3.2)$$

où  $b(\lambda)$  et  $b_\lambda(\lambda)$  représentent le bruit de mesure et celui dû à l’incertitude sur la longueur d’onde.

Les traitements sont alors modifiés afin d’estimer, en plus des produits CL, les paramètres permettant de modéliser cette ligne de base. Nous considérons que celle-ci varie lentement en fonction de la longueur d’onde comme le montre la figure 3.8.

#### Adaptation de l’estimateur MCNPSL

La première étape de l’estimateur MCNPSL consiste en une linéarisation du

signal par application de la fonction logarithme :

$$\ln(S(\lambda)) \approx \ln(a_0(\lambda)) - \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{CL} + b' \quad (3.3)$$

Ensuite, nous modélisons le logarithme de la ligne de base  $\ln(a_0(\lambda))$  par une fonction affine. Nous notons son coefficient directeur  $\alpha_{MC}$  et son ordonnée à l'origine  $\beta_{MC}$  (les indices  $MC$  indiquent que l'on utilise l'estimateur  $MCNPSL$ ), ceci afin d'obtenir une relation linéaire entre le logarithme du signal et les paramètres à estimer :

$$\ln(S(\lambda)) \approx \alpha_{MC} \cdot \lambda + \beta_{MC} - \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{CL} + b' \quad (3.4)$$

Cette équation peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\ln(\mathbf{S}) \approx -\boldsymbol{\rho}_{MC} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{CL} \\ \alpha_{MC} \\ \beta_{MC} \end{pmatrix} + b' \quad (3.5)$$

$$\text{avec } \boldsymbol{\rho}_{MC} = \begin{pmatrix} & -\lambda_1 & -1 \\ \boldsymbol{\rho} & \vdots & \vdots \\ & -\lambda_n & -1 \end{pmatrix}$$

Dans ces conditions, l'estimateur MCNPSL revient à effectuer le produit matriciel suivant :

$$\widehat{\begin{pmatrix} \mathbf{CL} \\ \alpha_{MC} \\ \beta_{MC} \end{pmatrix}} = -(\boldsymbol{\rho}_{MC}^t \cdot \boldsymbol{\rho}_{MC})^{-1} \cdot \boldsymbol{\rho}_{MC}^t \cdot \ln(\mathbf{S}) \quad (3.6)$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (section 2.3.6), cet estimateur est rapide et simple à mettre en œuvre, mais peut être biaisé dans le cas d'un bruit dominé par le détecteur lorsque la transmission est trop faible (typiquement inférieur à 0.3 pour des RSB inférieur à 50). C'est pourquoi cet estimateur est utilisé pour donner un point de départ à un estimateur par le maximum de vraisemblance, moins sensible à ce problème.

### **Adaptation de l'estimateur du maximum de vraisemblance (MV)**

Un des avantages de l'estimateur par le maximum de vraisemblance est qu'il ne nécessite pas l'application du logarithme. Nous modélisons donc directement la ligne de base  $a_0(\lambda)$  par un polynôme. La forme du résidu nous indique qu'un polynôme d'ordre 2 est suffisant. Enfin, nous minimisons la vraisemblance afin

d'estimer les produits  $CL$  ainsi que les coefficients du polynôme. L'algorithme est initialisé à l'aide de l'estimation MCNPSL des produits  $CL$ .

### 3.3.3 Performances de l'estimateur adapté sur des signaux simulés et expérimentaux (mélange $H_2O - CH_4$ )

Dans ce paragraphe, nous étudions les performances de l'estimateur modifié sur des signaux simulés et nous comparons ses performances aux performances théoriques calculées grâce aux BCR.

#### Calcul des Bornes de Cramer-Rao en prenant en compte les paramètres supplémentaires à estimer

Nous rappelons que la variance minimale d'un estimateur est donnée par les Bornes de Cramer-Rao, qui se calculent comme les éléments diagonaux de l'inverse de la Matrice d'Information de Fisher ( $MIF$ ). Celle-ci est similaire à ce qui a été présenté dans le chapitre précédent :

$$MIF = \rho_{a_0}^t \cdot D^t \cdot \Gamma^{-1} \cdot D \cdot \rho_{a_0} \quad (3.7)$$

où  $D$  la matrice dont les éléments diagonaux sont les éléments du signal  $S$ . La différence se situe dans l'expression de la matrice de covariance  $\Gamma$  et de celle des sections efficaces d'absorption  $\rho_{a_0}$ .

L'expression de la matrice des sections efficaces d'absorption  $\rho_{a_0}$  est modifiée afin de prendre en compte l'évaluation des coefficients du polynôme modélisant la ligne de base :

$$\rho_{a_0} = \begin{pmatrix} & \lambda_1^2 & \lambda_1 & 1 \\ \rho & \vdots & \vdots & \vdots \\ & \lambda_n^2 & \lambda_n & 1 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

La matrice de covariance se décompose en deux termes :

$$\Gamma = \Gamma_{Bruit} + \Gamma_{\lambda} \quad (3.9)$$

où  $\Gamma_{Bruit}$  correspond au terme de covariance dû au bruit et  $\Gamma_{\lambda}$  au terme dû à l'incertitude en longueur d'onde. L'expression de cette dernière matrice est la

suivante :

$$\Gamma_\lambda = \text{diag} \left( \left( \sigma_\lambda \cdot \frac{d\mathbf{S}}{d\lambda} \right)^2 \right) \quad (3.10)$$

où l'opérateur *diag* transforme un vecteur en une matrice diagonale et  $\sigma_\lambda$  l'incertitude en longueur d'onde.

### Performances de l'estimateur sur des signaux simulés

Ayant adapté le calcul des BCR à l'estimation de paramètres supplémentaires, nous comparons l'écart type statistique de l'estimateur à ces bornes.

Pour cela, nous effectuons des tests statistiques sur un signal simulé. Celui-ci est le plus proche possible des signaux expérimentaux : ligne de base similaire (modélisée par une fonction affine) et échantillonnage du signal aux mêmes longueurs d'onde. Les produits *CL* à estimer sont de 120 *ppm.m* pour le méthane et 600 000 *ppm.m* pour l'eau. Le bruit est modélisé par un bruit gaussien d'écart type constant 0,03 et l'incertitude sur la longueur d'onde d'émission est de 200 *MHz* sur les signaux simulés. Enfin, les statistiques sont réalisées sur 2000 réalisations.

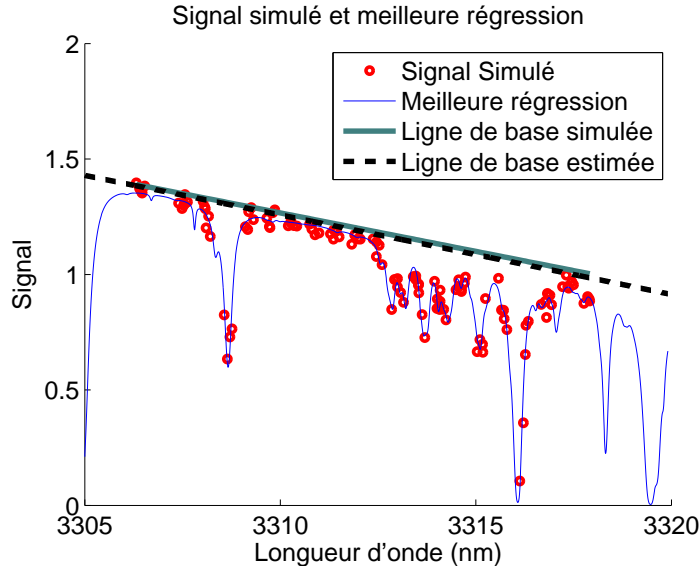


FIGURE 3.9 – Exemple de régression sur une réalisation du signal.

La figure 3.9 représente une réalisation d'un signal simulé (rouge) et la meilleure régression (bleu) ainsi que les lignes de base simulées et estimées. Nous pouvons voir que l'estimateur converge vers les bons paramètres, ce qui est confirmé par les histogrammes des 2000 estimations de produit CL pour l'eau

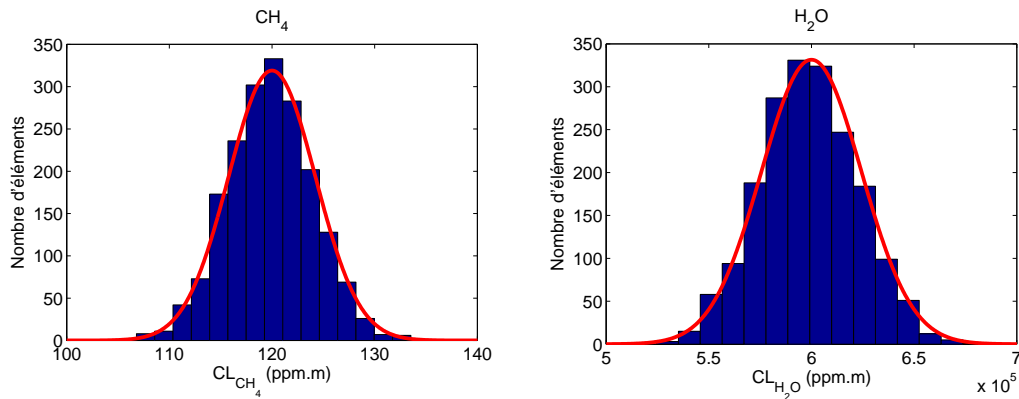


FIGURE 3.10 – Histogramme des estimations sur 2000 réalisations de bruit. Nous constatons que l’estimateur atteint les BCR (gaussienne rouge).

et le méthane. Ces histogrammes, présentés en figure 3.10, sont à comparer avec les gaussiennes d’écart type correspondant aux BCR (rouge). Nous remarquons que l’estimateur atteint les performances théoriques.

### Analyse du résidu

La figure 3.11 représente le résidu à l’issue de l’estimation, c’est-à-dire la différence entre le signal simulé et la meilleure régression.

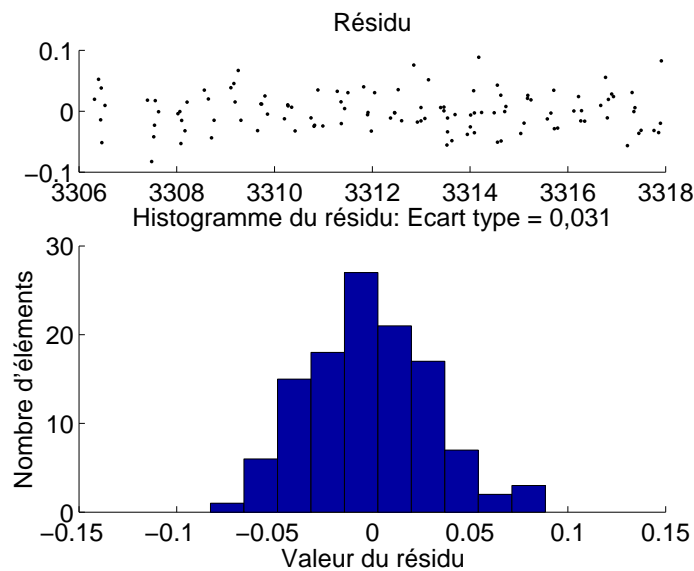


FIGURE 3.11 – Exemple de résidu sur un signal simulé.

Nous pouvons tout d’abord remarquer que ce résidu est bien centré en zéro comme le montre l’histogramme. De plus, l’écart type de celui-ci (0,031) est proche de celui du bruit simulé (0,03). L’écart s’explique par l’impact, au

niveau du résidu, du bruit causé par l'incertitude en longueur d'onde. Donc, si l'estimation est non biaisée, il est justifié d'estimer la variance du bruit comme étant la variance du résidu à l'issue de l'estimation. Nous utiliserons ce raisonnement un peu plus loin dans de ce chapitre. Enfin, l'estimation de paramètres supplémentaires augmente les BCR. En effet, plus il y a de paramètres à estimer et plus la variance d'estimation sur chaque paramètre est importante. Néanmoins, les adaptations présentées dans cette section ne modifient pas les résultats du chapitre 2 concernant les comportements de chaque estimateur ou le choix des fréquences à émettre pour l'OPO.

### Exemple d'estimation sur des données expérimentales et résidu

La figure 3.12 illustre l'estimation de concentration en eau et en méthane ainsi que d'une ligne de base polynomiale sur des données expérimentales ainsi que le résidu issu de l'estimation.

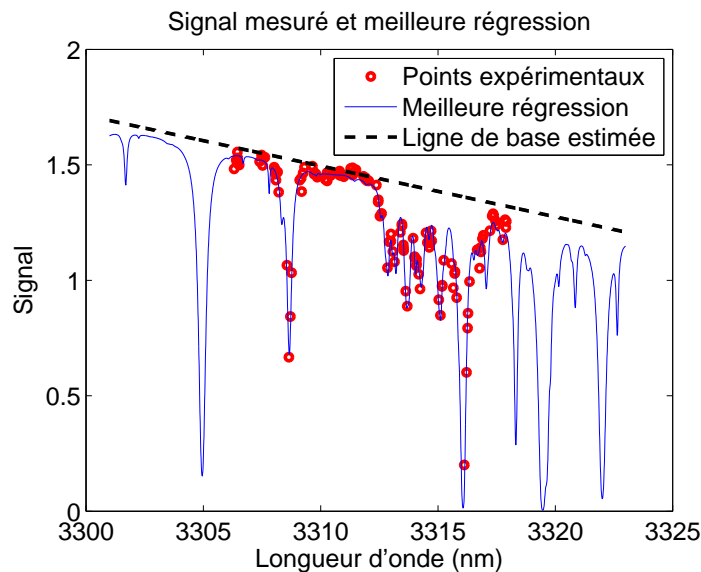


FIGURE 3.12 – Exemple d'estimation sur des données expérimentales

Le résidu issu de cette estimation est représenté en figure 3.13. Il est bien centré en zéro et l'allure de son histogramme est bien cohérente avec une répartition gaussienne des points. Enfin, son écart type est de 0,036. La concentration en méthane est estimée à 1,86 ppm. L'hygrométrie est estimée à 37 % alors que l'hygromètre (ROTRONIC HP21 dont les mesures ont été calibrées par la méthode décrite dans la référence [75]) mesure 39 %  $\pm$  1 %. Ces mesures sont cohérentes avec les ordres de grandeur attendus. Cependant, pour qu'elles aient une réelle valeur, il faut y ajouter l'incertitude de mesure,

qui est l'objet du paragraphe suivant.

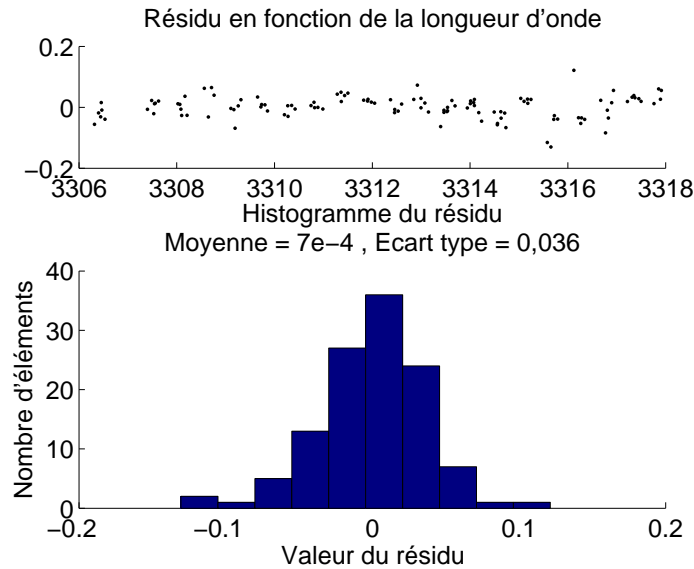


FIGURE 3.13 – Exemple du résidu d'estimation sur des données expérimentales

### 3.3.4 La problématique du calcul d'incertitudes d'estimation des produits CL

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons au calcul d'incertitude. Comme nous avons vu que l'estimateur atteint les BCR, nous calculons l'incertitude de mesure des concentrations à partir de celles-ci. Dans la suite de ce manuscrit, nous calculerons donc les incertitudes comme  $\pm 2 \cdot \sigma_{BCR}$ . Cela permet d'obtenir une incertitude avec un intervalle de confiance de 95% [76]. La première étape dans le calcul des BCR est de connaître l'écart type du bruit de mesure.

#### **Ecart type associé au signal moyen et comparaison avec celui du résidu**

Le signal moyen est obtenu en calculant le barycentre du nuage de points pour chaque mode de l'OPO. Il est donc possible de calculer l'écart type associé à chaque point du signal moyen en utilisant les données de la figure 3.6, où l'ensemble des points de mesure ainsi que le signal moyen sont représentés.

En effet, l'écart type de la moyenne de  $N$  variables aléatoires est égal à l'écart type calculé sur l'ensemble des variables, divisé par la racine du nombre de variables :  $\sqrt{N}$  (ici  $N \approx 30$ ). L'écart type du signal pour chaque



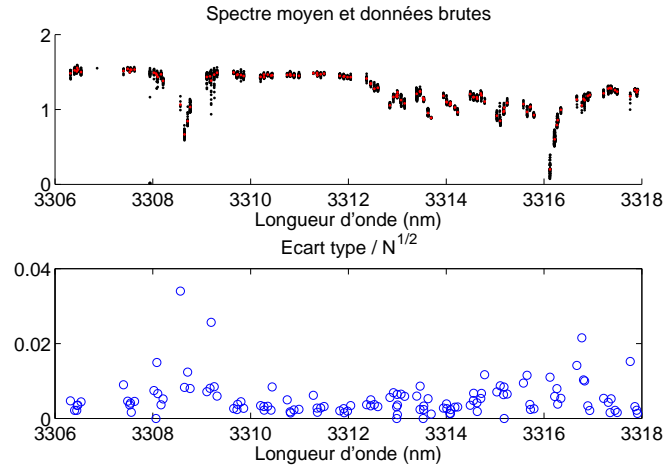


FIGURE 3.14 – Écart type associé au calcul du signal moyen.

mode de l'OPO est représenté en figure 3.14. Cet écart type est globalement inférieur à 0,01. Nous pouvons remarquer qu'il est plus élevé au niveau des raies d'absorption. Cela s'explique par les variations de longueurs d'onde de l'OPO qui impliquent des variations de niveau de signal pour les longueurs d'onde se situant sur les flancs de raies d'absorption.

Donc, si la valeur moyenne des points expérimentaux était réellement centrée sur le modèle de signal utilisé, l'écart type du résidu à l'issue de la régression devrait être inférieur à 0,01. En effet, si l'on écrit le modèle du signal en supposant que l'estimateur est non biaisé, nous obtenons l'expression suivante :

$$S(\lambda) = \widehat{a_0}(\lambda) \cdot \widehat{T}(\lambda) + b(\lambda) + b_\lambda(\lambda) \quad (3.11)$$

où  $b(\lambda)$  et  $b_\lambda(\lambda)$  représentent le bruit de mesure ainsi que celui dû aux fluctuations en longueur d'onde.

La variance s'écrit alors :

$$\sigma_{S(\lambda)}^2 = \sigma_b^2 + \sigma_{b_\lambda}^2 \quad (3.12)$$

Cependant, ce n'est pas le cas comme le montre la figure 3.13 où l'on obtient un écart type du résidu valant 0,036. Donc, calculer l'écart type du nuage de points pour chaque mode de l'OPO n'est pas représentatif de l'écart type du bruit : les barycentres des nuages de points à chaque fréquence émise par le DROPO ne sont pas centrés sur le modèle de signal utilisé. Nous devons donc adapter le modèle du signal afin de prendre en compte cette caractéristique.

### Modèle du signal prenant en compte le bruit mesuré

Nous modélisons alors le signal de la façon suivante :

$$S(\lambda) = a_0(\lambda) \cdot T(\lambda) + b(\lambda) + b_\lambda(\lambda) + B(\lambda) \quad (3.13)$$

où  $b(\lambda)$  et  $b_\lambda(\lambda)$  représentent le bruit de mesure ainsi que celui dû aux fluctuations en longueur d'onde,  $B(\lambda)$  modélise les fluctuations des points expérimentaux (en moyenne) autour du signal modélisé précédemment. Dans ces conditions, en supposant l'estimation non biaisée, la variance du signal s'écrit :

$$\sigma_{S(\lambda)}^2 = \sigma_b^2 + \sigma_{b_\lambda}^2 + \sigma_{B(\lambda)}^2 \quad (3.14)$$

Ces fluctuations, particulièrement visibles en dehors de toute raie d'absorption, pourraient être dues à différents facteurs comme un modèle de ligne de base trop simple ou un déséquilibre de l'acquisition des données sur chaque voie. Plusieurs actions ont été entreprises afin de réduire ce problème comme :

- mettre la cible en mouvement (rotation rapide) afin de moyennner le phénomène de speckle,
- modifier la voie de référence en ne focalisant pas directement le faisceau sur le détecteur, mais en faisant diffuser la lumière sur le même matériau que la cible afin de s'affranchir de la réponse spectrale de la cible,
- une mesure du dépointé du faisceau pour s'assurer que celui-ci reste bien dans le champs du détecteur tout au long de l'expérience,
- remplacer le détecteur MCT de la voie cible par un détecteur InSb moins sensible à l'infrarouge thermique (donc à l'environnement).

Ces actions n'ont pas permis de résoudre ce problème qui reste un point limitant de ces mesures.

Néanmoins, nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il était justifié d'estimer l'écart type du bruit en calculant celui du résidu à l'issue d'une régression. Nous utiliserons cette méthode pour estimer la matrice de covariance.

### Modélisation de la matrice de covariance

Tout d'abord, nous estimons l'écart type du bruit à partir de l'écart type du résidu à l'issue de la régression comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent. Nous modélisons alors la matrice de covariance de la façon suivante :

$$\Gamma = \sigma_{Residu}^2 \cdot \mathbf{I} \quad (3.15)$$

où  $\sigma_{Residu}^2$  est la variance du résidu à l'issue d'une estimation (qui prend donc en compte toutes les sources de bruit) et  $\mathbf{I}$  est la matrice identité.

Dans le cas de l'exemple présenté tout au long de cette section, nous estimons la concentration en méthane à  $1.86 \text{ ppm} \pm 0.13 \text{ ppm}$  et en vapeur d'eau à  $9300 \text{ ppm} \pm 600 \text{ ppm}$ , soit une humidité relative de  $37 \% \pm 3 \%$ . Pour comparaison, la mesure à l'hygromètre donne  $39 \% \pm 1 \%$ .

### 3.3.5 Estimation de la concentration en eau et en méthane sur plusieurs jours

Le montage ainsi que le traitement du signal présentés tout au long de ce chapitre, ont permis d'effectuer des estimations simultanées de concentration en eau et en méthane régulièrement pendant une dizaine de jours.

Les figures 3.15 et 3.16 présentent les résultats sur des mesures effectuées entre les 14 et 26 juin 2013 à l'ONERA. Pendant ces 5 jours, les températures sont restées comprises entre  $20^\circ\text{C}$  et  $23^\circ\text{C}$ .

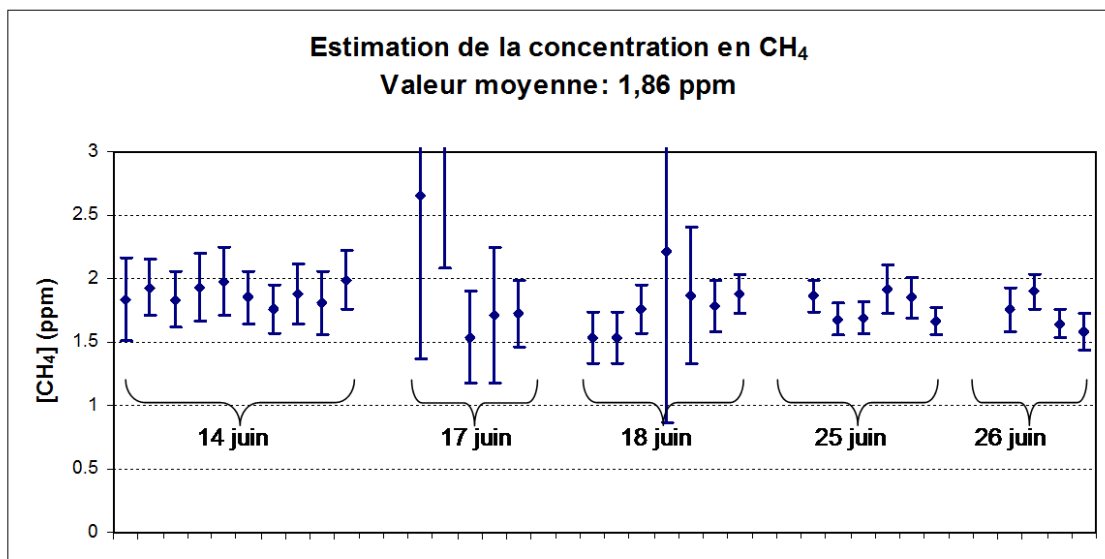


FIGURE 3.15 – Estimation de la concentration en méthane.

Les estimations en concentration de méthane sont comprises entre  $1,5 \text{ ppm}$  et  $2 \text{ ppm}$ . La moyenne des estimations sur les cinq journées est de  $1,86 \text{ ppm}$ , ce qui est cohérent avec la concentration atmosphérique attendue de cette espèce [77]. En ce qui concerne la concentration en eau, elle varie d'un jour à l'autre

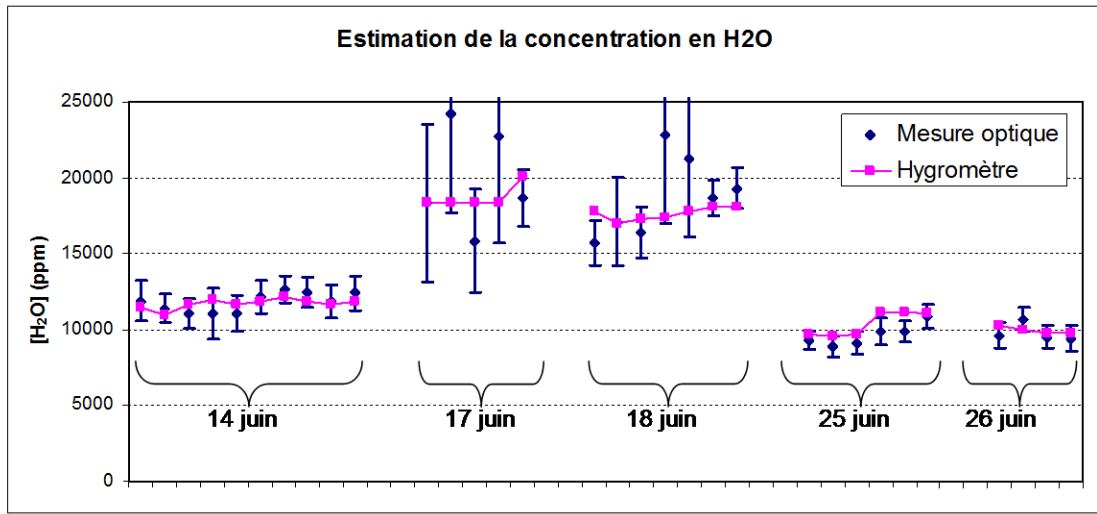


FIGURE 3.16 – Estimation de la concentration en eau (bleu) et comparaison avec les relevés hygrométriques (rose). La zone spectrale utilisée pour les régressions est  $3308 \text{ nm} - 3318 \text{ nm}$ .

suivant les conditions météorologiques. C'est pourquoi nous présentons les résultats d'estimations sur plusieurs jours. Les estimations sont bien cohérentes avec les mesures effectuées à l'aide d'un hygromètre.

Les barres d'erreurs plus importantes pour certaines estimations sont dues à un faible nombre de longueurs d'onde utilisées comme l'illustre la figure 3.17.

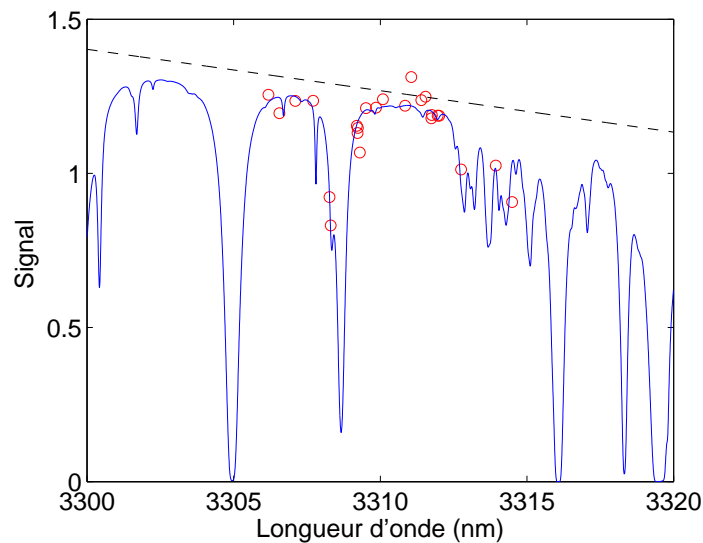


FIGURE 3.17 – Exemple d'estimation utilisant un nombre restreint de points, la conséquence étant une augmentation de l'incertitude.

### 3.3.6 Perspectives d'augmentation de la portée instrumentale

Nous avons effectué des expériences préliminaires afin d'évaluer la possibilité d'augmenter la portée de l'instrument.

#### Augmentation de la puissance de la source

Pour augmenter la portée de l'instrument, on peut, tout d'abord, augmenter l'énergie émise par la source. Un test préliminaire a été effectué en remplaçant le cristal de l'OPA par un cristal plus long (passage de 20 *mm* à 50 *mm*) afin d'augmenter l'efficacité de conversion. Dans ces conditions, la source émet entre 9 et 10  $\mu J$ , soit une augmentation d'un facteur 2. Cependant, la bande de gain est réduite à 200 *GHz* (environ 5  $cm^{-1}$ ). Néanmoins, ce domaine spectral réduit permet tout de même d'adresser simultanément les raies de l'eau et du méthane comme on peut le voir sur la figure 3.12 entre 3312 *nm* et 3317 *nm*. Il est donc possible d'augmenter d'un facteur 2 la puissance de l'OPO, donc la portée du système d'un facteur 1,4, tout en gardant ses propriétés et une bande de gain assez large pour adresser les raies d'absorption de l'eau et du méthane.

#### Diminution artificielle du flux reçu sur la voie cible

Afin d'évaluer la limite de portée, on peut également diminuer artificiellement le flux reçu en plaçant une densité optique sur la voie cible. Des mesures ont été effectuées avec une densité atténuant d'un facteur 40 l'énergie du rayonnement déposé sur la cible, ce qui correspond à multiplier par  $\approx 6$  ( $\sqrt{40}$ ) la distance cible-système de collection de flux. Cela reviendrait à placer la cible à 180 *m*. Les estimations effectuées dans ces conditions sont cohérentes avec les valeurs attendues. En effet la concentration en méthane estimée est de 1,88 *ppm*  $\pm$  0,16 *ppm* et l'hygrométrie est estimée à 72 %  $\pm$  5 % pour un relevé hygrométrique de 68 %  $\pm$  1 %.

Nous avons donc vérifié que le système donne des résultats cohérents même en diminuant drastiquement le flux reçu.

#### Bilan

En combinant les résultats de ces deux expériences préliminaires, nous pouvons espérer atteindre une portée supérieure à 100 *m*. Bien sûr il conviendra de s'assurer ultérieurement, par l'expérience, de la faisabilité effective de ces mesures

à plus longue portée qui permettrait, par exemple, de mesurer des fuites de gaz à distance de sécurité. Cependant, de nouveaux facteurs, comme la turbulence atmosphérique par exemple, pourraient influencer sur les mesures et en limiter la précision. Par ailleurs, augmenter la portée a pour conséquence directe la diminution de la transmission atmosphérique au niveau des raies d'absorption du méthane comme de l'eau. Pour des mesures longue portée, il serait donc probablement nécessaire de choisir une autre zone spectrale, avec des sections efficaces d'absorption moins importantes. La technologie des DROPO offre suffisamment de souplesse pour pouvoir supposer que les performances du laser seront conservatives sur une assez grande plage de longueur d'onde. Mais là encore, seules des expériences ultérieures permettront de le confirmer.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'expérience que nous avons mis en place, en collaboration avec J.Barrientos Barria, et permettant de mesurer à distance et de façon simultanée la concentration atmosphérique d'eau et de méthane à l'aide d'un DROPO.

Après avoir présenté les caractéristiques de la source DROPO ainsi que le montage expérimental, nous avons adapté l'estimateur aux signaux acquis. En plus des produits CL, les paramètres modélisant la ligne de base sont estimés. Nous avons ensuite appliqué cet estimateur aux données expérimentales et nous avons montré que les résultats sont cohérents avec les valeurs attendues.

Les perspectives sont tout d'abord de mieux comprendre l'origine du bruit de mesure afin d'affiner le modèle du signal. De plus, nous avons montré que la portée de l'instrument pourrait théoriquement être augmentée jusqu'à plus de 100 m, ce qui permet d'envisager des expériences de mesures sur de longs trajets optiques. En augmentant encore la puissance émise, notamment au moyen d'amplificateurs optiques, des mesures de gaz multiples par LIDAR, c'est-à-dire sans cible mais en utilisant la rétrodiffusion de la lumière par l'atmosphère, sont également envisageables.



# Chapitre 4

## Mesure de concentration de gaz à l'aide de lasers Supercontinuum proche et moyen infrarouge

Objectif : Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus en matière de spectroscopie par Supercontinuum. Nous avons utilisé deux sources différentes. La première, une source commerciale proche infrarouge, a été utilisée pour la mesure de la concentration atmosphérique en eau et de la quantité de méthane présente dans une cellule. Cela a permis de valider dans un premier temps la méthodologie de traitement de signal Supercontinuum développée au chapitre 2. Puis nous avons pu utiliser une source Supercontinuum en bande II, développée au sein du laboratoire. En l'associant avec un spectrographe, et à travers des mesures de méthane dans une cellule de gaz autour de  $3,3 \mu\text{m}$ , nous avons pu démontrer la faisabilité de mesures spectroscopiques rapides en bande II par Supercontinuum.

### 4.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons décrire les expériences de quantification d'eau et de méthane par spectroscopie Supercontinuum que nous avons effectuées, et analyser les résultats obtenus.



Notre première expérience a été d'utiliser une source Supercontinuum en proche infrarouge pour estimer simultanément la concentration atmosphérique en eau ainsi que la quantité de méthane présente dans une cellule de gaz autour de  $1,4 \mu m$ , en employant pour cela un analyseur de spectre optique commercial. Après avoir présenté le montage expérimental, nous détaillerons notre analyse du bruit de mesure. Nous appliquerons ensuite aux signaux de spectroscopie Supercontinuum l'estimateur multi-gaz développé au chapitre 2 afin de quantifier les concentrations d'eau et de méthane. Enfin, nous comparerons les performances de l'estimateur aux performances théoriques.

Notre seconde expérience a consisté à utiliser, dès lors qu'elle fut disponible, une source Supercontinuum en bande II, que nous présenterons en détail. Nous avons mené une réflexion concernant les systèmes d'analyses spectrales, dans le but de choisir celui qui exploiterait avec le maximum d'efficacité les spécificités du Supercontinuum dans nos conditions de mesures. Nous verrons comment cela nous a amené à choisir, et à réaliser, un analyseur de type spectrographe, dont nous verrons les caractéristiques et les techniques de calibration. Nous décrirons enfin les expériences de quantification de méthane en cellule réalisées par ce dispositif autour de  $3,3 \mu m$ , et nous comparerons les performances obtenues aux performances théoriques.

## 4.2 Source Supercontinuum proche infrarouge et mesures à l'aide d'un analyseur de spectres

Dans un premier temps, afin de valider les traitements des signaux présentés dans le chapitre 2, nous nous sommes intéressés, à la quantification de la concentration atmosphérique en vapeur d'eau, dans le proche infrarouge. Nous avons également mesuré la quantité de méthane présente dans une cellule. Le méthane atmosphérique n'a pas pu être mesuré car les sections efficaces d'absorption de ce gaz dans le proche infrarouge sont bien plus faibles qu'autour de  $3 \mu m$ . La source utilisée est une source Supercontinuum proche infrarouge et les transmissions ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de spectre optique commercial (spectromètre à réseau tournant) autour de  $1,4 \mu m$  pour l'eau et de  $1,3 \mu m$  pour le méthane.

### 4.2.1 Caractéristiques du montage expérimental

Dans cette section, nous présentons le montage expérimental utilisé. Nous détaillons ensuite le fonctionnement de l'analyseur de spectre, élément clef d'une expérience de spectroscopie Supercontinuum.

#### Montage expérimental

Le montage expérimental de mesure de concentration de gaz est présenté en figure 4.1. Le rayonnement issu de la source Supercontinuum (NKT SuperK compact) est collimaté et traverse une cellule contenant du méthane. Le faisceau est ensuite réfléchi par une cible coopérative (coin de cube) se trouvant à une distance  $L/2$ . La lumière réfléchie passe ensuite à travers un filtre (Thorlabs FGL1000) permettant d'éliminer toutes les longueurs d'ondes inférieures à  $1 \mu m$ , ceci afin d'éviter les problèmes dus au repliement de spectre. La lumière est enfin injectée dans la fibre monomode de l'analyseur de spectre (Anritsu MS9710B). Le rapport des focales entre la collimation et l'injection est de 2 afin d'adapter au mieux les modes ( $50 \text{ mm}/25 \text{ mm}$ ). En effet, le diamètre du mode à la sortie de la fibre microstructurée du laser est inférieur à  $5 \mu m$  alors que le diamètre du mode de la fibre de l'analyseur de spectre est de  $10,4 \mu m$  (à  $1550 \text{ nm}$ ).

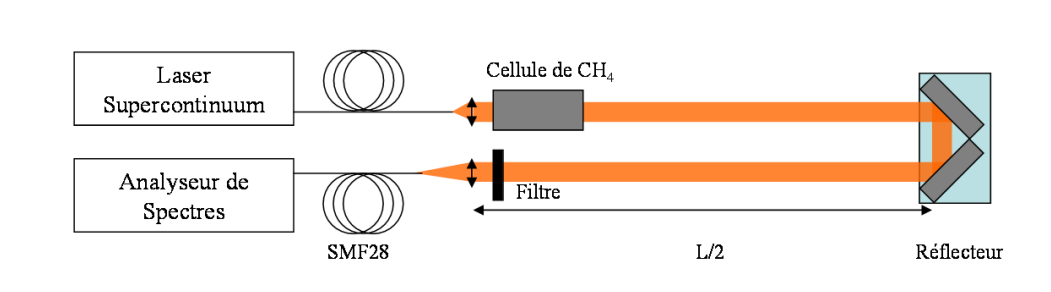


FIGURE 4.1 – Montage expérimental utilisé pour la mesure simultanée de la concentration atmosphérique en eau et de la quantité de méthane présente dans une cellule de gaz.

Ce montage permet la mesure de concentration atmosphérique en eau sur une distance de plusieurs mètres dans le laboratoire.

#### Fonction d'appareil pour un spectromètre à réseau

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la fonction d'appareil de l'instrument d'analyse spectrale doit être connue précisément afin d'inverser correctement les signaux.

L'analyseur de spectre utilisé est un spectromètre à réseau. La figure 4.2 illustre le principe de fonctionnement de ce type d'instrument. La lumière est tout d'abord focalisée dans la fente d'entrée du spectromètre. Le faisceau est ensuite collimaté sur un réseau qui sépare les différentes composantes du rayonnement. La lumière est enfin focalisée sur une fente de sortie. Mais, grâce à la dispersion du réseau, seule une partie du rayonnement passe par la fente de sortie et arrive sur le détecteur. Ainsi, la longueur d'onde du rayonnement passant par la fente de sortie est directement liée à la position du réseau.

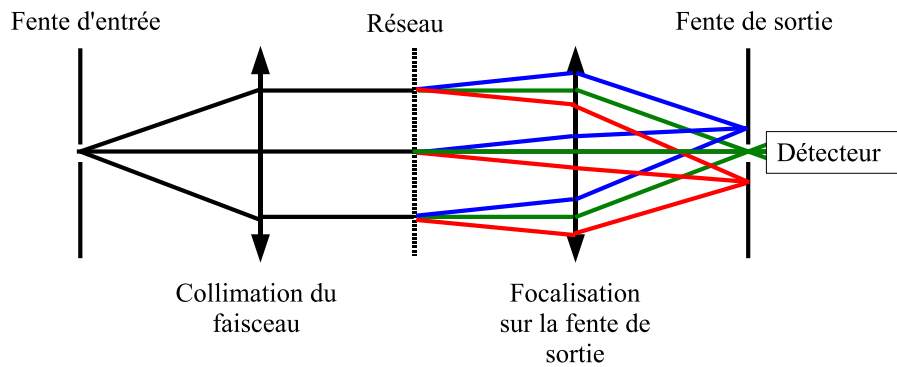


FIGURE 4.2 – Schéma de principe d'un spectromètre à réseau

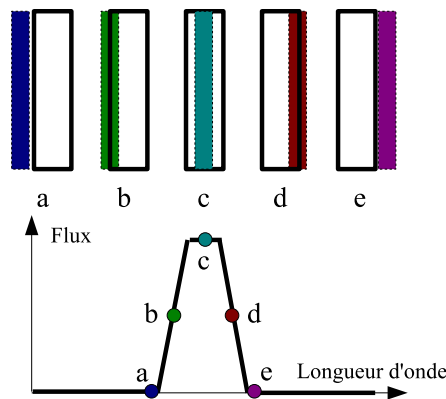


FIGURE 4.3 – Fonction d'appareil d'un spectromètre à fentes : les rectangles blanc correspondent à la fente de sortie, les rectangles colorés représentent les images de la fente d'entrée à différentes longueurs d'ondes.

Plus précisément, à la longueur d'onde  $\lambda_0$  choisie, le système optique image la fente d'entrée sur la fente de sortie. Cependant, les fentes n'étant pas infiniment fines, une partie du rayonnement autour de  $\lambda_0$  passe également par la fente de sortie, ce qui définit la fonction d'appareil du spectromètre. Ceci est illustré en figure 4.3 dans laquelle la fente de sortie (fixe) est représentée par

les rectangles blancs, et les images de la fente d'entrée à différentes longueurs d'ondes sont représentées par les rectangles colorés. La fonction d'appareil est représentée en bas de la figure : il s'agit de la convolution des fentes d'entrée et de sortie. Une description plus approfondie des différents systèmes d'analyse spectrale pourra être consultée dans les références suivantes [78, 79, 80].

### Mesure de la fonction d'appareil de l'analyseur de spectre

Afin de mesurer précisément la fonction d'appareil (le logiciel du spectromètre n'indiquant qu'une valeur approchée de sa largeur FWHM), nous remplaçons la source laser Supercontinuum par une diode laser ayant une largeur spectrale totale bien plus faible que la fonction d'appareil à mesurer. La figure 4.4 présente un exemple de mesure de la fonction d'appareil pour une résolution de 1 nm.

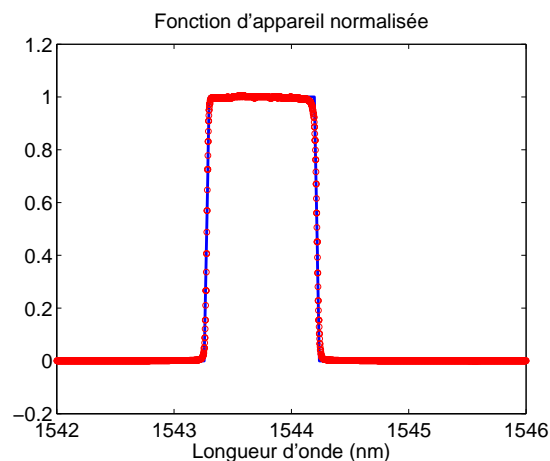


FIGURE 4.4 – Fonction d'appareil mesurée (rouge) et régression par une fonction trapèze (bleu). La diode laser utilisée est une diode DFB (*Distributed Feedback*) ayant une largeur à mi-hauteur de l'ordre du MHz.

## 4.2.2 Caractéristiques de la source Supercontinuum proche infrarouge et mesure de bruit

Après avoir décrit le montage expérimental, nous nous intéressons dans cette section aux caractéristiques de la source et du bruit de mesure.

### Source Supercontinuum proche infrarouge

Le spectre de la source Supercontinuum SuperK Compact est rappelé en figure 4.5.

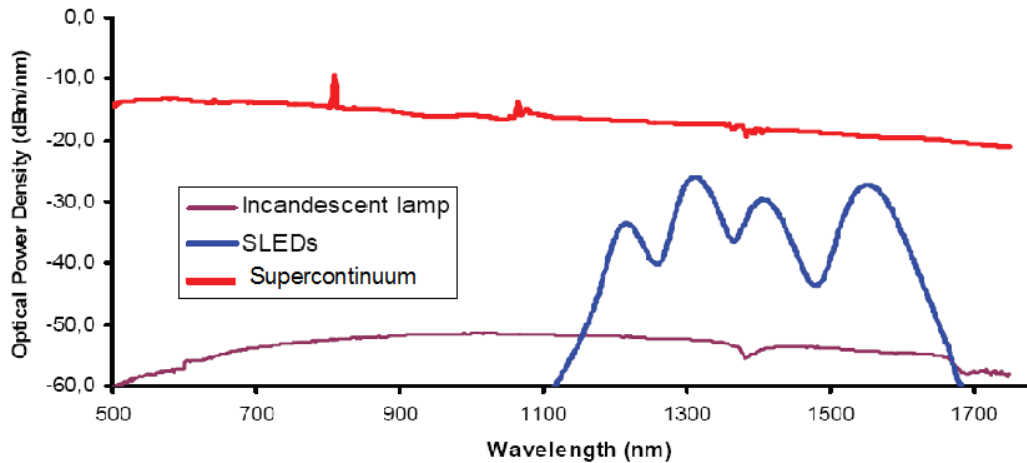


FIGURE 4.5 – Spectre d'émission de la source NKT SuperK Compact (courbe rouge) [29]

Ce spectre est obtenu par élargissement spectral d'un laser Nd :YAG (régime nanoseconde) dans une fibre en silice microstructurée. Les caractéristiques de la source sont les suivantes :

- un domaine spectral allant de 500  $nm$  à 2 400  $nm$  de façon continue,
- une puissance moyenne totale supérieure à 100  $mW$ ,
- une densité spectrale de puissance supérieure à 45  $\mu W/nm$  entre 500  $nm$  et 1750  $nm$ ,
- un taux de répétition de 24  $kHz$ .

### Mesure de bruit de cette source et de l'analyseur de spectre

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, il est important de caractériser le bruit de mesure afin de bien identifier le régime de bruit dominant, et prévoir les performances d'estimation. Nous effectuons donc ici une analyse statistique des puissances spectrales obtenues au cours d'une expérience consistant à enregistrer un grand nombre de spectres (avec une largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil de 1  $nm$ ). Néanmoins, l'utilisation d'un analyseur de spectre optique à réseau tournant ne nous permet pas de distinguer les spectres individuels de toutes les impulsions Supercontinuum, car le temps d'acquisition de chaque composante spectrale est bien supérieur à la période de répétition du laser. Le théorème central limite nous indique dans ce cas que la statistique de mesure pour chaque point spectral échantillonné par l'analyseur devrait converger vers une gaussienne. C'est en effet ce que l'on observe comme l'illustre la figure 4.6

qui représente l'histogramme d'un signal mesuré autour de 1300 nm.

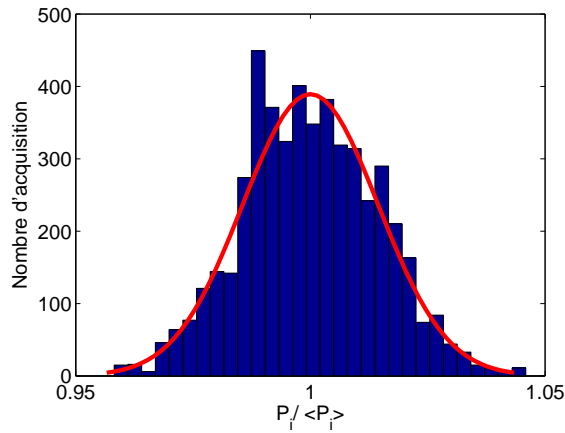


FIGURE 4.6 – Histogramme de la puissance optique mesurée sur sa moyenne autour de 1300 nm, avec une résolution de 1 nm. Cet histogramme montre les fluctuations d’amplitude du spectre du laser Supercontinuum. L’écart type est de 1,4 %, ce qui correspond à un rapport signal à bruit de  $RSB \approx 70$ .

En figure 4.7, nous traçons, en échelle logarithmique, l’évolution de la variance du bruit en fonction de la puissance optique injectée dans la fibre optique monomode de l’analyseur de spectre. Nous remarquons deux grandes zones correspondant à deux régimes de bruit dominants :

- pour les faibles puissances optiques, la variance est constante, limitée par le bruit de détecteur,
- pour les puissances optiques plus importantes, la variance est proportionnelle au carré de la puissance optique. Elle est donc limitée par les fluctuations de puissance tir à tir de la source (bruit multiplicatif).

On peut donc modéliser la variance par une fonction polynomiale de la puissance optique :  $\sigma^2 = \alpha.P^2 + \beta.P + \gamma$ , les fluctuations de la source correspondent au terme en  $\alpha.P^2$  alors que le bruit du détecteur correspond au terme  $\gamma$ . Le terme en  $\beta$  correspond à la zone de transition entre basse et haute puissance, et dans laquelle le bruit de photon notamment peut dominer.

Dans le cas des mesures Supercontinuum proche infrarouge que nous reportons ci-après, la variance de bruit sera principalement limitée par le bruit multiplicatif (fluctuations de la source).

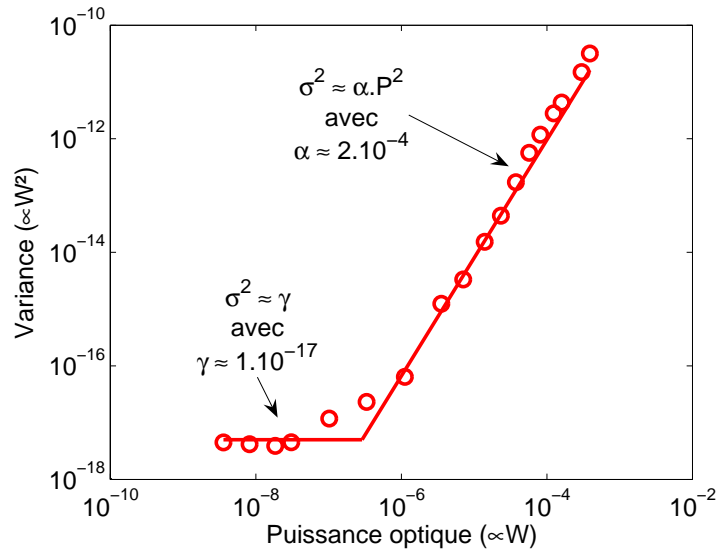


FIGURE 4.7 – Variance en fonction de la puissance optique moyenne mesurée autour de 1300 nm avec une résolution de 1 nm. Lorsque le bruit multiplicatif domine, le rapport signal à bruit est de  $RSB = P/\sigma = 1/\sqrt{\alpha} \approx 70$ .

### 4.2.3 Estimation de l'hygrométrie et de la quantité de méthane présente dans une cellule

Dans ce paragraphe, nous appliquons l'estimateur décrit dans le chapitre 2 à des données expérimentales acquises grâce au montage décrit ci-dessus. La cellule de gaz d'une longueur de 10 cm contient 1 bar de  $CH_4$ , soit 100 000 ppm.m. Nous estimons simultanément la concentration atmosphérique en eau et la quantité de méthane dans la cellule.

#### Acquisition des données

Un exemple de signal mesuré est représenté en figure 4.8. Ce spectre est acquis sur une plage de longueur d'onde allant de 1300 nm à 1400 nm échantillonné sur 501 points. Des variations de ligne de base sont particulièrement visibles entre 1300 nm et 1320 nm où aucune espèce n'absorbe. Ces variations sont très vraisemblablement dues à un effet Fabry-Perot dans l'analyseur de spectre. Cependant, cette fréquence parasite dans le spectre sera éliminée par filtrage.

Dans cette configuration, le rapport signal à bruit est de l'ordre de 130 pour toutes les longueurs d'onde comme l'illustre la figure 4.9. Ce RSB est calculé à partir des données expérimentales. Il s'agit du rapport de l'écart type statistique de 250 acquisitions sur le niveau de signal moyen. Nous pouvons

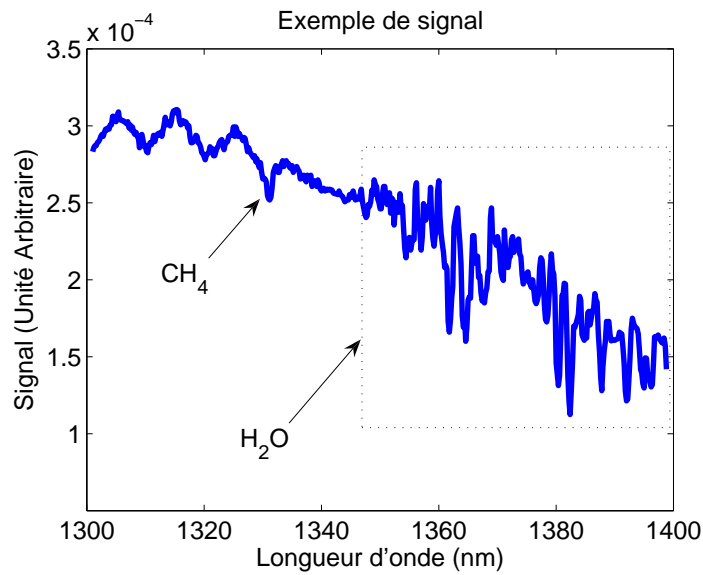


FIGURE 4.8 – Exemple de signal acquis : échantillonnage sur 501 *points*, résolution de 1 *nm* FWHM

observer que ce RSB est approximativement constant même pour les longueurs d'onde fortement absorbées par l'eau (autour de 1380 *nm*), ce qui confirme que le bruit dominant est bien de type multiplicatif.

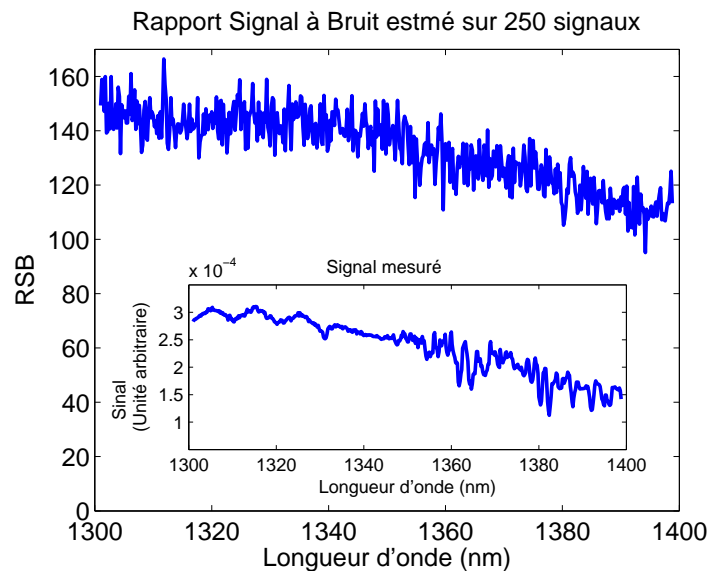


FIGURE 4.9 – Rapport signal à bruit évalué sur les 250 spectres en fonction de la longueur d'onde.



### Exemple de régression sur un signal mesuré

Sur l'un de ces 250 signaux, nous appliquons l'algorithme d'estimation MCI des produits CL. La fréquence de coupure est choisie de façon à éliminer toutes les variations dont la période est supérieure à  $2 \text{ nm}$  ( $\nu_c = 0,5 \text{ nm}^{-1}$ ). Un exemple de régression sur les signaux filtrés est tracé en figure 4.10. Le résidu associé montre la bonne qualité de la régression.

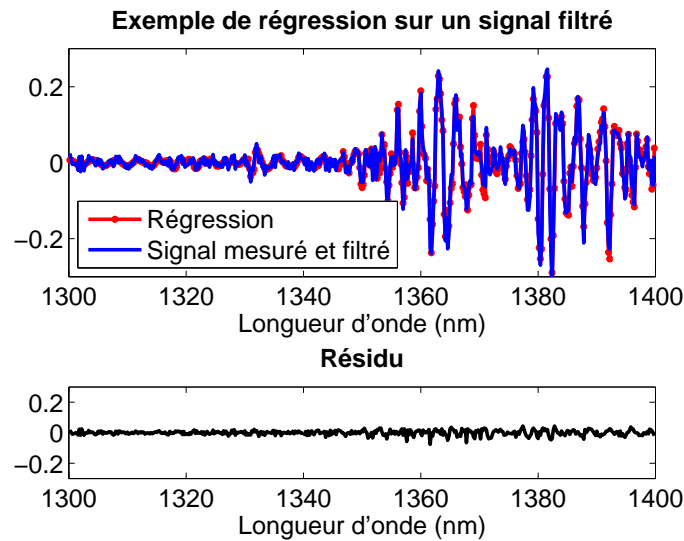


FIGURE 4.10 – Exemple de régression effectuée sur une mesure ainsi que le résidu, la fréquence de coupure du filtre étant de  $0,5 \text{ nm}^{-1}$ .

### Mesure de la concentration atmosphérique en eau en fonction de la distance parcourue dans l'atmosphère

Dans cette première expérience, nous estimons le produit CL en eau pour plusieurs distances de propagation du faisceau dans l'atmosphère. A partir d'une position initiale ( $L = L_0$ ), nous déplaçons le réflecteur par pas de  $2,7 \text{ m}$  et nous estimons le produit CL. Pour chaque position du réflecteur, les conditions d'injection dans la fibre optique monomode de l'analyseur de spectre sont différentes. Par conséquent la ligne de base est différente comme l'illustre la figure 4.11, ce qui justifie l'emploi du filtrage de la ligne de base.

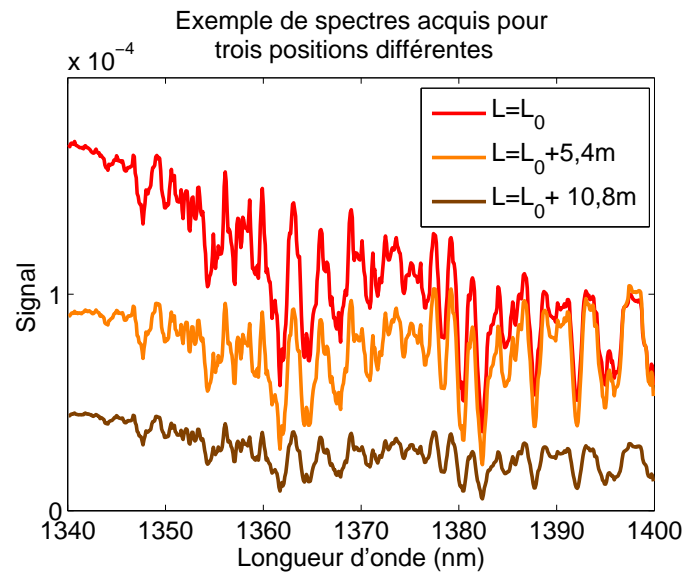


FIGURE 4.11 – Exemple de signaux acquis pour trois positions différentes du réflecteur. Nous observons que la ligne de base change en fonction de la position du réflecteur. Ceci est dû aux changements de conditions d’injection du rayonnement Supercontinuum dans la fibre optique monomode de l’analyseur de spectre.

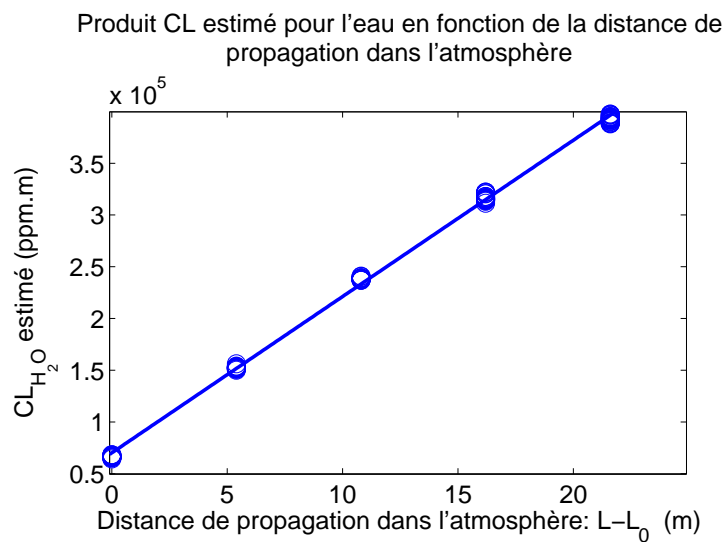


FIGURE 4.12 – Estimation du produit CL en eau en fonction de la distance parcourue par rapport à une position initiale du réflecteur. La pente de cette droite correspond à l’hygrométrie moyenne.

La figure 4.12 représente le produit CL estimé en fonction de la distance de propagation dans l’atmosphère par rapport à la position initiale ( $L - L_0$ ).

Nous observons bien une relation linéaire entre le produit CL et la distance parcourue L. Le coefficient directeur de la droite est de  $15\ 100\ ppm$ . L'hygrométrie moyenne pendant le temps de mesure obtenue à l'aide d'un hygromètre est de  $15\ 200\ ppm \pm 400\ ppm$ , ce qui est bien cohérent.

### Mesure des variations d'hygrométrie sur une journée

En utilisant le même montage expérimental, nous avons mesuré les variations d'hygrométrie dans le laboratoire au cours d'une journée sur un trajet de  $2,5\ m$ , et nous les comparons à un relevé hygrométrique.

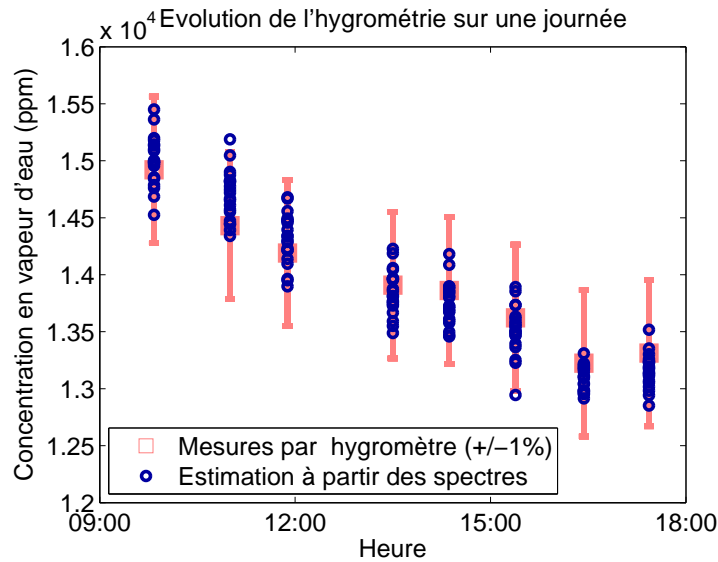


FIGURE 4.13 – Estimation de la mesure de concentration en eau sur une journée et comparaison avec le relevé hygrométrique.

La figure 4.13 montre l'évolution de la concentration en eau. Les points bleus correspondent à 20 estimations par spectroscopie Supercontinuum et les points rouges correspondent aux relevés hygrométriques ( $\pm 1\%$ ). Nous pouvons voir la cohérence des deux méthodes de mesure. La figure 4.14 quant à elle illustre l'estimation de la quantité de méthane dans la cellule. Le produit CL estimé est bien centré sur  $100\ 000\ ppm.m$  ce qui correspond à une pression de  $1\ bar$  de méthane pur dans la cellule.

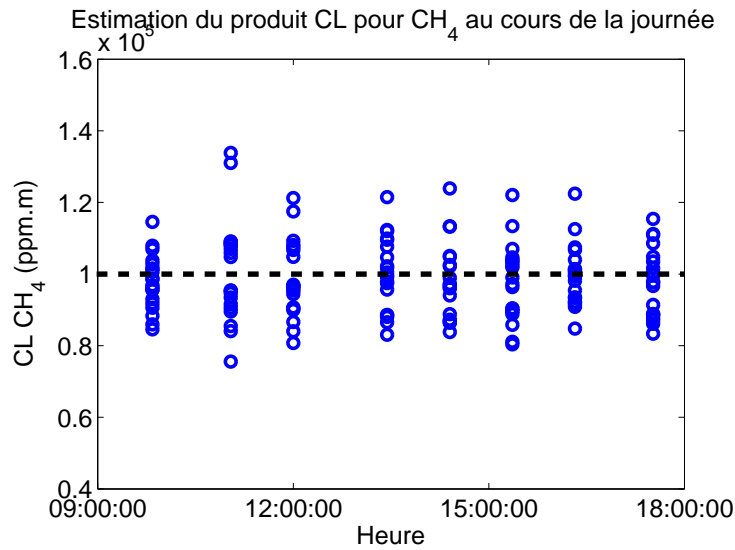


FIGURE 4.14 – Estimation de la quantité de méthane présente dans la cellule. Celle-ci est remplie à 1 bar, le produit CL équivalent est donc de 100 000 *ppm.m*.

#### Estimation simultanée de quantité de $CH_4$ en cellule et de la concentration atmosphérique en eau : comparaison aux BCR

Nous effectuons maintenant des statistiques sur l'estimation en eau et en méthane à partir des 250 spectres acquis précédemment (qui ont servi à mesurer le rapport signal à bruit tracé en figure 4.9). La figure 4.15 représente les histogrammes des estimations. La forme des histogrammes est comparée au cas idéal tracé en rouge, c'est-à-dire une gaussienne d'écart type donné par les BCR. Nous pouvons voir que les écarts types statistiques et théoriques sont cohérents, en particulier pour le méthane où l'écart n'est que de 10%.

En ce qui concerne l'eau, la différence entre l'histogramme et la gaussienne s'explique par la variation d'hygrométrie dans le laboratoire pendant le temps de mesure (1 h). Alors que le produit CL estimé en  $CH_4$  est constant pendant tout le temps de mesure, nous pouvons observer, en figure 4.16, que celui de l'eau décroît lentement de 54 000 *ppm.m* à 52 500 *ppm.m*. Néanmoins, la différence avec les BCR n'est alors que de 30%.

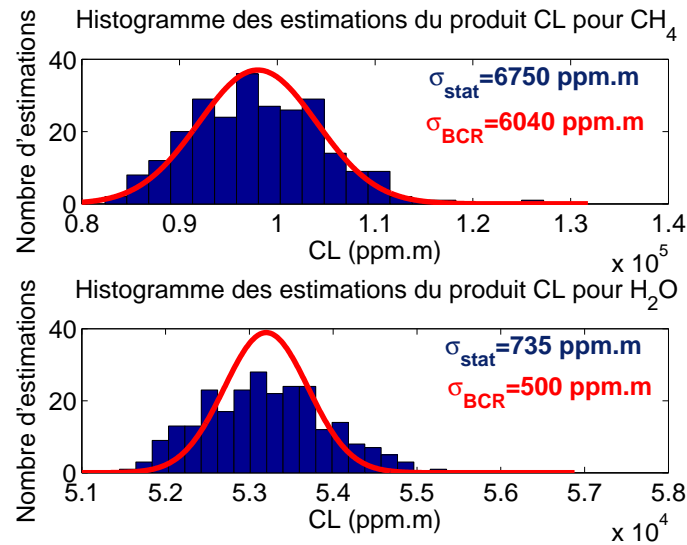


FIGURE 4.15 – Histogramme des estimations et comparaison aux BCR donné par les gaussiennes.

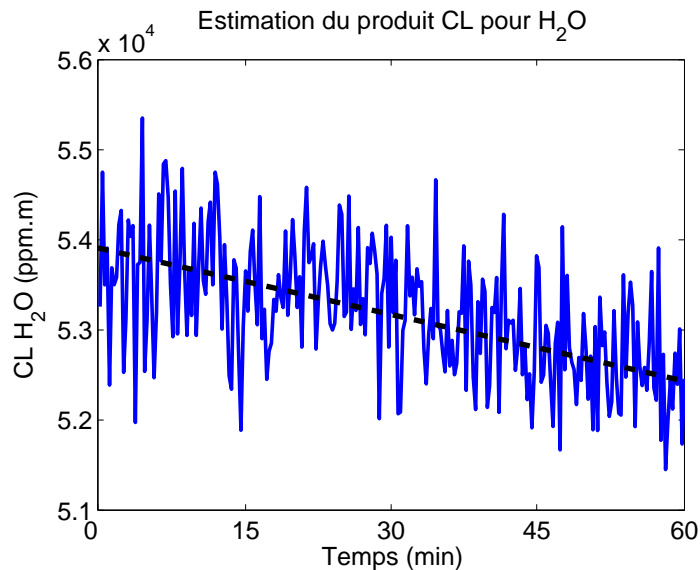


FIGURE 4.16 – Evolution de l'estimation du produit CL pour l'eau en fonction du temps. Nous remarquons l'évolution de l'hygrométrie dans la pièce sur une heure.

Cette expérience valide l'algorithme de traitement des signaux Supercontinuum. On peut dire que ce dernier délivre des estimations non biaisées (biais non décelable par rapport à l'écart type d'estimation) avec une précision proche de celle calculée à l'aide des BCR dans les conditions de cette expérience.

## 4.3 Source Supercontinuum en bande II et choix du système d'analyse spectrale

Comme nous l'avons vu au début de ce mémoire, l'infrarouge moyen est beaucoup mieux adapté à la détection et la quantification de gaz tels que le méthane et d'autres COV que le proche infrarouge. Les sections efficaces d'absorption des ces espèces chimiques y sont en effet bien plus importantes. C'est dans ce but qu'une source Supercontinuum dans l'infrarouge a été développée au laboratoire. Dans ce paragraphe, nous décrivons l'architecture de cette source, nous choisissons un système d'analyse spectrale adaptée à nos besoins et décrivons sa réalisation.

### 4.3.1 Caractéristiques de la source Supercontinuum en bande II

La génération d'un Supercontinuum résulte de l'élargissement spectral d'un laser pompant une fibre optique en régime de dispersion anormale. Pour une fibre en verres fluorés (ZBLAN), ce régime se situe au dessus de  $1,6 \mu m$ . C'est pourquoi une source de pompe basée sur un laser Thulium émettant autour de  $2 \mu m$  a été conçue.

#### Caractéristiques de la source de pompe utilisée

Le laser de pompe à  $2 \mu m$  ( $1995 nm$  précisément) a été développé par William Renard pendant sa thèse [34] spécifiquement pour les applications de génération de Supercontinuum. L'architecture de ce laser est représentée en figure 4.17. Il s'agit d'une architecture type *MOPA* (*Master Oscillator Power Amplifier*).

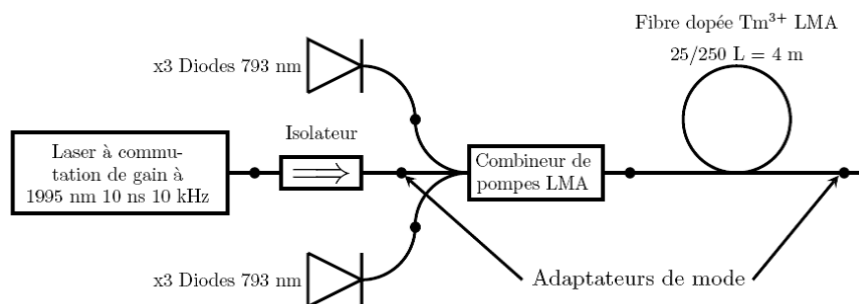


FIGURE 4.17 – Architecture du laser de pompe émettant à  $1995 nm$  [34].

L'oscillateur maître est un laser Thulium à commutation de gain. Ce laser est suivi d'un amplificateur, constitué d'une fibre active large coeur LMA (*Large Mode Area*), dopée Thulium et pompée par six diodes émettant à 793 nm. Le large diamètre de coeur de la fibre LMA (25  $\mu\text{m}$ ) exige d'effectuer une adaptation de mode en entrée et en sortie d'amplificateur. A l'issue de cet étage d'amplification, le laser émet des impulsions de durée comprise entre 16 ns et 18 ns à une cadence de 20 kHz avec une puissance crête maximale de 8 kW, ce qui est suffisant pour la génération d'un Supercontinuum entre 3  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$  dans une fibre ZBLAN [32].

### Fibre ZBLAN et obtention d'un Supercontinuum

Les verres fluorés, encore appelés ZBLAN à cause de leur composition ( $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{AlF}_3 - \text{NaF}$ ) ont été développés à partir des années 1975 et trouvent leurs applications dans différents domaines tels que les télécommunications ou encore les lasers à fibre [81, 82]. Le principal avantage de ce type de fibre est leur transparence dans l'infrarouge jusque 6  $\mu\text{m}$ , contrairement aux fibres en silice qui absorbent le rayonnement au delà de 2,4  $\mu\text{m}$ .

La figure 4.18 présente les spectres Supercontinuum obtenus par pompage d'une fibre de 5,3 m ayant un diamètre de coeur de 10,6  $\mu\text{m}$  [35] et une fibre de 10 m ayant un diamètre de coeur de 9  $\mu\text{m}$ . Pour cette dernière, les spectres obtenus pour plusieurs puissances crêtes injectées sont tracés. Nous pouvons remarquer que les spectres les plus larges sont obtenus avec la fibre de 10 m/9  $\mu\text{m}$ , et pour des puissances injectées moins exigeantes que celle employée avec la fibre de 5,3 m/10,6  $\mu\text{m}$ . Ceci est naturellement le fait d'une longueur d'interaction plus grande et d'un volume de confinement de la lumière plus petit. Dans la suite, nous utiliserons donc cette fibre de 10 m/9  $\mu\text{m}$ . Le spectre de la source Supercontinuum s'étend alors du proche infrarouge jusqu'à plus de 3,8  $\mu\text{m}$ .

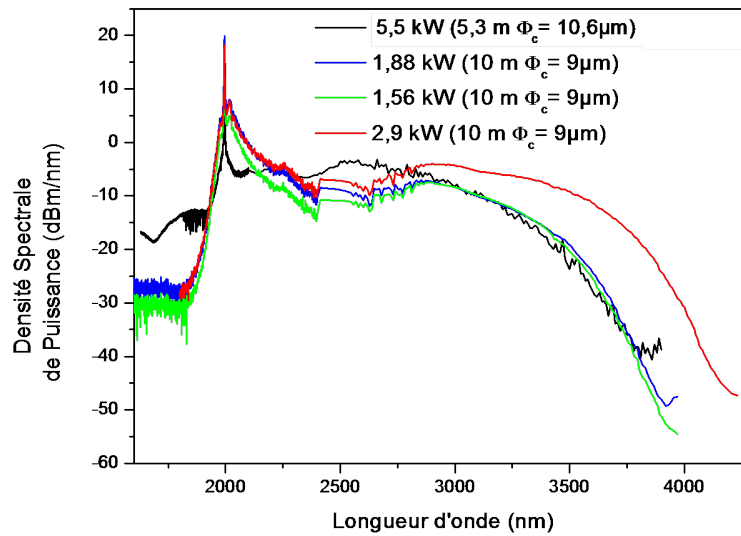


FIGURE 4.18 – Spectres de la source Supercontinuum obtenus pour deux fibres optiques différentes (taille de coeur et longueur). L'élargissement est plus important pour la fibre présentant la plus grande longueur d'interaction et ayant un coeur plus petit ce qui permet un confinement du rayonnement plus important.

#### Couplage silice-ZBLAN : possibilité d'obtenir une source entièrement fibrée ?

Le laser de pompe se propage dans des fibres en silice, tandis que le Supercontinuum est généré dans une fibre en verre fluoré. Ce sont deux matériaux très différents, et la question de la technique à mettre en œuvre pour coupler la lumière de l'un vers l'autre s'est naturellement posée au cours de cette thèse. Nous avons tenté d'apporter quelques éléments de réponse. Tout d'abord, les propriétés thermiques de la silice et du ZBLAN sont bien distinctes. En effet, la température de fusion de la silice est d'environ  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  alors que celle des verres fluorés est de  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  [82]. Il est donc impossible d'effectuer une soudure classique entre ces deux types de fibres. L'obtention d'une source Supercontinuum infrarouge entièrement fibrée présente encore des difficultés.

Pour nos expériences, la technique de base que nous employons pour le couplage est d'effectuer un simple alignement mécanique à l'aide d'une soudeuse. Cependant, cette méthode a plusieurs inconvénients. Elle monopolise un instrument coûteux et relativement encombrant pendant toute la durée des expériences et de plus, au cours d'une expérience, la qualité de l'alignement peut se dégrader.



Par conséquent le taux de couplage diminue, ce qui engendre une modification du spectre Supercontinuum émis par la source.

C'est pourquoi nous avons tenté de mettre au point une technique plus pérenne pour coupler le rayonnement du laser de pompe dans la fibre ZBLAN, en utilisant pour cela un capillaire en verre. Chacune des fibres est introduite à une extrémité de ce capillaire puis sont guidées par celui-ci. Une fois les fibres mises en place et l'obtention d'un coefficient de couplage correct (de l'ordre de 75 %), les extrémités du connecteur sont scellées par collage comme l'illustre la figure 4.19.

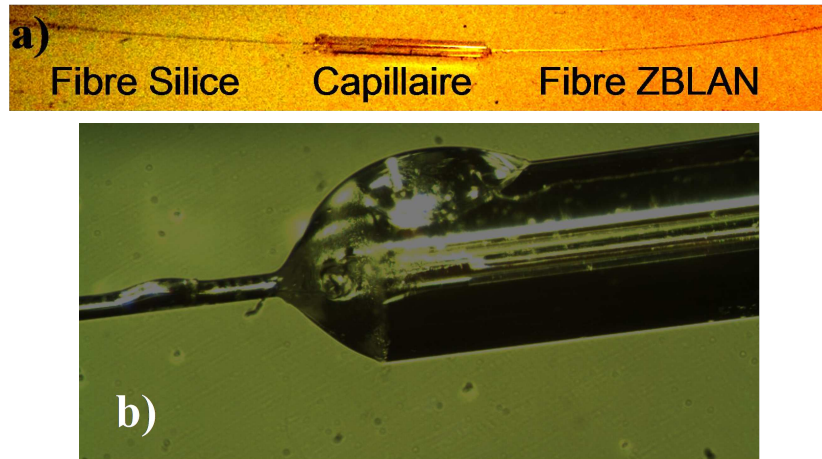


FIGURE 4.19 – Connectique Silice-ZBLAN : a) photographie du connecteur réalisé b) image prise à la loupe binoculaire d'une des extrémités du connecteur.

Au cours des tests que nous avons tenu à effectuer, nous avons pu, grâce à cette technique, obtenir un fonctionnement tout fibré de la source Supercontinuum pendant plusieurs jours, à raison de quelques heures d'utilisation par jour. Après quoi nous avons observé un point de brûlure à l'interface silice/ZBLAN, accompagné d'une dégradation apparente de l'état de surface de la fibre silice (probablement après une lente action corrosive de la colle), rendant le capillaire inopérant. Le travail sur cette connectique est néanmoins encourageant, et pourra être poursuivi afin de parvenir à une bonne robustesse de long terme. Il ouvre la perspective d'une source Supercontinuum entièrement fibrée et facilement déplaçable.

### 4.3.2 Choix du système d'analyse spectrale en bande II

Dans notre première expérience avec la source NKT Photonics en proche infrarouge, nous avons utilisé, pour effectuer l'analyse spectrale des signaux Supercontinuum, un spectromètre commercial à réseau tournant. Ce choix relevait davantage de la facilité, par la disponibilité immédiate du matériel, que d'une optimisation (du reste notre objectif était alors essentiellement de valider le principe de mesure et le traitement de signal développé). En abordant le problème de l'analyse spectrale dans la bande II, nous avons souhaité refaire le point sur les différents choix possibles de système d'analyse spectrale, avec l'objectif de choisir le système le plus efficace pour notre application de spectroscopie d'absorption par Supercontinuum. Différents systèmes peuvent en effet être utilisés afin d'acquérir un spectre dans l'infrarouge. Nous pouvons les regrouper en deux grandes familles : les spectromètres dispersifs et les spectromètres par transformée de Fourier. Nous revenons, tout d'abord, sur leur fonctionnement puis nous justifions notre choix : l'utilisation d'un spectromètre dispersif mais sans élément mobile, c'est-à-dire un spectrographe.

#### Spectromètres dispersifs

Cette catégorie regroupe les spectromètres à réseau tournant, du même type que l'analyseur de spectre que nous avons utilisé en proche infrarouge, ainsi que les spectrographes. Le principe de fonctionnement d'un spectrographe est similaire à celui du spectromètre décrit précédemment, la différence étant qu'une barrette de détecteurs remplace la fente de sortie comme l'illustre le schéma 4.20. De cette manière, on acquiert beaucoup plus rapidement l'ensemble de la plage spectrale échantillonnée par les pixels de la barrette et le montage ne présente plus aucun élément mobile (pas de rotation du réseau). Dans ces conditions, la fonction d'appareil se réduit à l'image de la fente d'entrée sur les pixels du détecteur.

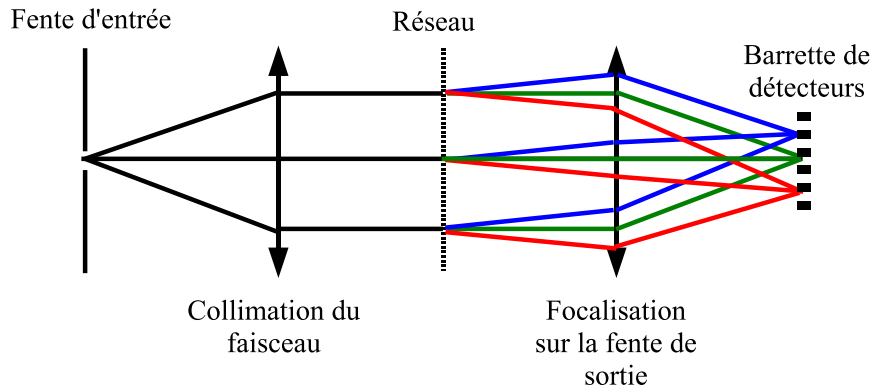


FIGURE 4.20 – Schéma de principe d'un spectrographe.

### Spectromètres à transformée de Fourier : FTIR (*Fourier Transform Infrared spectrometer*)

Les spectromètres à transformée de Fourier se fondent sur le phénomène d'interférences à deux ondes en utilisant en général un interféromètre de Michelson. Un interférogramme est enregistré en fonction de la différence de marche provoquée par le déplacement d'un des miroirs de l'interféromètre. Lorsque la source de lumière est polychromatique, cet interférogramme est formé par la somme des signaux de chacune des composantes monochromatiques de la source. Il est alors lié à la forme du spectre de la source par une relation de transformée de Fourier. Le spectre de la source est alors obtenu en effectuant la transformée de Fourier inverse de cet interférogramme. Ce type de spectromètre est très utilisé dans l'infrarouge. En effet, il permet d'acquérir des spectres larges de plusieurs centaines de nanomètres avec une résolution allant de quelques  $cm^{-1}$  à quelques  $10^{-3} cm^{-1}$  pour les appareils commerciaux [83]. Cette résolution est limitée par la différence de marche maximale (longueur des bras de l'interféromètre). Revers de la médaille, meilleure est la résolution du FTIR et plus ce dernier est encombrant.

### Choix du spectrographe

Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un spectrographe à réseau pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, en terme de bruit de mesure, on cite souvent l'avantage multiplex (ou avantage de Fellgett) pour l'utilisation du FTIR comparé à un spectromètre à réseau tournant. Cet avantage multiplex est dû au fait que, dans un spectromètre à transformée de Fourier, l'ensemble des composantes spectrales contribuent au signal, contrairement à un spectromètre à réseau tournant où

elles sont acquises séquentiellement. Cependant, cet avantage n'en est pas forcément un car il dépend de la statistique de bruit comme le montrent Ferrec *et al.* dans la référence [84]. Lorsque le bruit est limité par celui du détecteur, il est toujours avantageux (d'un point de vue rapport signal à bruit) d'utiliser un FTIR, où l'avantage multiplex s'exprime complètement. Par contre, lorsque le bruit est limité par le bruit de photon (et *a fortiori* par les fluctuations de la source), il devient alors plus avantageux d'utiliser un spectromètre à réseau tournant, en particulier dans le cas de mesures de raies d'absorption dans un spectre continu, ce qui est typiquement le cas qui nous intéresse dans nos travaux.

Par conséquent, dans le domaine d'utilisation que nous avons privilégié, l'usage d'un spectromètre à réseau tournant est déjà plus avantageux qu'un FTIR en terme de rapport signal à bruit. En utilisant maintenant un spectrographe, on bénéficie en plus de l'avantage offert par les multiples pixels. Pour le même nombre de photons mesurés, le temps d'acquisition d'un spectrographe est bien plus faible que celui d'un spectromètre à réseau tournant puisque toutes les composantes spectrales sont acquises de manière simultanée. Il est alors possible d'accumuler un grand nombre de spectres ce qui est, comme nous l'avons vu au chapitre 2, la meilleure stratégie d'amélioration des mesures lorsque le bruit dominant de l'expérience est celui des fluctuations de source.

Enfin, l'objectif étant de développer à terme un instrument facilement transportable, il est intéressant d'utiliser un spectrographe du point de vue de la robustesse puisque qu'aucun élément mobile n'est nécessaire à son utilisation.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de nous orienter vers l'utilisation d'un spectrographe pour nos expériences de spectroscopie Supercontinuum en bande II.

### 4.3.3 Le détecteur du spectrographe : une barrette de détecteurs PbSe

Nous nous intéressons, dans cette section, au détecteur retenu pour la réalisation du spectrographe. Nous présentons, dans un premier temps, le détecteur ainsi que son fonctionnement. Ensuite, nous caractérisons celui-ci en termes de linéarité et d'homogénéité du gain sur l'ensemble des pixels.

#### Caractéristiques du détecteur

Notre choix de détecteur s'est tourné vers une barrette de 256 détecteurs PbSe (Cal Sensors : LMA-15R-Array) [85], représentée en figure 4.21 avec son électronique de contrôle. Cette barrette de détecteurs est spécifiquement conçue pour son intégration dans des systèmes de spectroscopie en bande II comme le montrent ses caractéristiques :

- 256 pixels,
- taille du pixel :  $40 \mu m \times 450 \mu m$ ,
- distance entre pixels :  $50 \mu m$ , d'où une longueur totale de la barrette de  $12,8 mm$ ,
- domaine spectral : de  $1 \mu m$  à  $5 \mu m$ ,
- refroidi thermo-électriquement,
- détectivité  $D^* = 1 \times 10^{10}$ .



FIGURE 4.21 – Barrette de détecteurs PbSe utilisée ainsi que son électronique de contrôle et de refroidissement.

#### Fonctionnement d'un détecteur PbSe

Le phénomène physique à l'oeuvre dans un détecteur PbSe est la photoconduction. Sous l'effet d'un rayonnement, des électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui a pour conséquence de diminuer la résistance du matériau. Il s'agit donc d'un composant opto-électronique dont

la résistance varie en fonction de l'éclairement incident : on parle de capteur résistif [86].

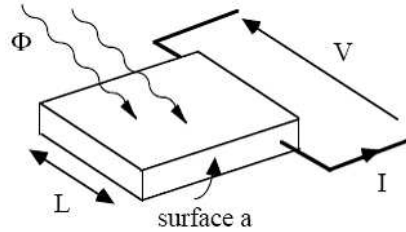


FIGURE 4.22 – Physique du détecteur PbSe

Soumis à une tension  $V$  de polarisation (*bias* en anglais), le détecteur est traversé par un courant  $I$  comme l'illustre la figure 4.22. Ce courant dépend de la résistance du matériau, et par conséquent de l'éclairement  $\Phi$  incident sur le détecteur.

#### Modélisation du signal délivré par un détecteur PbSe

Le détecteur peut être modélisé par un schéma électrique équivalent où deux résistances sont en parallèle. La première est la résistance d'obscurité  $R_O$ , la seconde, notée  $R_P$ , est une résistance dont la valeur dépend du flux incident. Pour le PbSe, cette dépendance est souvent considérée non linéaire, c'est-à-dire que l'on note  $R_P = \alpha \cdot \Phi^{-\gamma}$  (avec  $0,5 < \gamma \leq 1$ ) [86]. L'un de nos objectifs sera bien sûr de déterminer si les détecteurs de la barrette PbSe sont effectivement affectés d'une réponse non linéaire en flux (et le cas échéant, la compenser). Dans le cadre général, la résistance du détecteur sera donc modélisée par l'équation suivante :

$$R(\Phi) = \frac{R_O \cdot \alpha \cdot \Phi^{-\gamma}}{R_O + \alpha \cdot \Phi^{-\gamma}} \quad (4.1)$$

Le courant développé par le détecteur sous le flux lumineux incident est ensuite converti en tension  $V_S$  via un classique montage intégrateur, représenté en figure 4.23. Soumis à sa tension de polarisation  $V_{Bias}$ , le détecteur délivre un courant qui charge une capacité  $C$  pendant une durée  $\tau$ . Les trois paramètres ( $V_{Bias}$ ,  $C$  et  $\tau$ ) peuvent être ajustés par une électronique de contrôle afin de régler le gain du détecteur.

La tension  $V_S(\Phi)$  se calcule de la manière suivante :

$$V_S(\Phi) = \frac{1}{RC} \cdot \int_0^\tau V_{Bias} dt = \frac{V_{Bias} \cdot \tau}{R(\Phi) C} \quad (4.2)$$

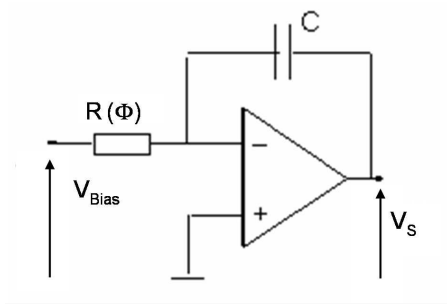


FIGURE 4.23 – Schéma électrique du détecteur PbSe

En remplaçant  $R(\Phi)$  par son expression (équation 4.1), la tension  $V_S$  est directement reliée au flux incident :

$$V_S(\Phi) = \frac{V_{Bias} \cdot \tau}{C} \cdot \frac{R_O + \alpha \cdot \Phi^{-\gamma}}{R_O \cdot \alpha \cdot \Phi^{-\gamma}} \quad (4.3)$$

Enfin, en pratique, nous mesurons la différence entre la tension du détecteur avec et sans flux incident pour obtenir le signal  $S$  tel qu'il a été défini dans le chapitre 2 :

$$S = V_S(\Phi) - V_S(\Phi = 0) = \frac{V_{Bias} \cdot \tau}{C \cdot \alpha} \cdot \Phi^\gamma \quad (4.4)$$

Nous avons maintenant décrit la relation entre le flux incident et la tension fournie par un pixel éclairé.

### Calibration de la barrette de détecteurs

Dans ce paragraphe, nous vérifions expérimentalement la relation obtenue entre le signal  $S$  et le flux incident  $\Phi$ . Pour cela, nous mesurons d'une part la linéarité du détecteur, c'est-à-dire la valeur de  $\gamma$ , d'autre part l'homogénéité de réponse de l'ensemble des pixels de la barrette.

Pour mesurer la **linéarité** de la réponse du détecteur, nous fixons les paramètres  $V_{Bias}$ ,  $C$ ,  $\tau$  et nous faisons varier le flux reçu par un pixel. Nous utilisons la source laser à  $2 \mu m$  décrite au début de ce chapitre afin de se placer dans le même régime temporel d'impulsion que la source Supercontinuum ( $ns$ ). Une partie du rayonnement est focalisée sur un pixel de la barrette tandis qu'une autre partie est injectée dans un analyseur de spectre afin de mesurer de façon simultanée une puissance qui est proportionnelle à celle émise par la source. La figure 4.24 représente la tension mesurée au niveau d'un pixel de la barrette en fonction de la puissance émise. Nous remarquons que le détecteur a une

réponse linéaire, donc que le coefficient  $\gamma$  vaut 1. La linéarité de la réponse est une caractéristique du matériau. Comme tous les pixels sont constitués du même matériau, il est raisonnable d'attribuer une réponse linéaire à l'ensemble des pixels de la barrette.

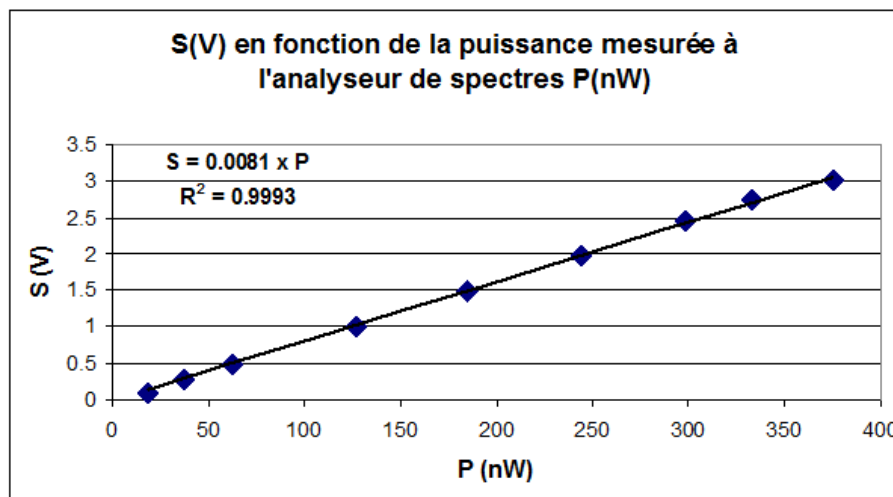


FIGURE 4.24 – Tension  $S$  (V) en fonction de la puissance optique mesurée à l'analyseur de spectres (nW)

Pour mesurer l'**homogénéité de la réponse des détecteurs** sur l'ensemble de la barrette, nous illuminons celle-ci uniformément en plaçant la sortie d'une source laser fibrée et monochromatique (diode DFB) à une grande distance du détecteur (1 m), laissant ainsi le faisceau diverger. Le flux incident est constant et nous faisons varier l'un des trois paramètres  $V_{Bias}$ ,  $C$  ou  $\tau$ , les deux autres restant constants.

La figure 4.25 représente l'évolution de la tension  $S$  en fonction du temps d'intégration pour deux pixels de la barrette (choisis arbitrairement pour l'illustration). Nous pouvons, tout d'abord, remarquer que cette tension est bien proportionnelle au temps d'intégration. Cependant, le coefficient de proportionnalité est différent pour les deux pixels, ce qui traduit la non homogénéité de la réponse des différents pixels. Des courbes similaires sont obtenues en faisant varier la tension  $V_{Bias}$  et la capacité  $C$ .



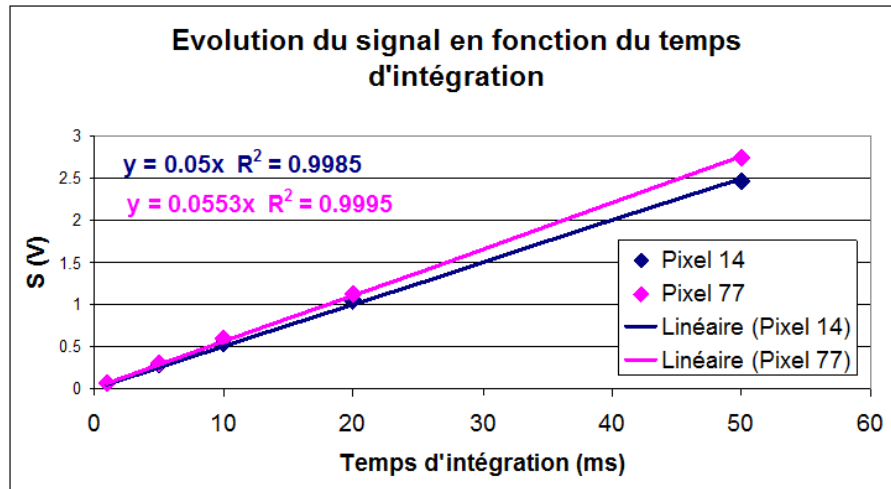


FIGURE 4.25 – Evolution du signal  $S$  (V) pour deux pixels de la barrette choisie arbitrairement en fonction du temps d'intégration  $\tau$  (ms). La différence de coefficient de proportionnalité entre ces deux pixels montre la non homogénéité de la réponse des différents pixels.

Le calcul de la correction à apporter à la réponse des pixels consiste à calculer la pente pour chaque pixel et à la diviser par la pente moyenne sur l'ensemble des pixels. La figure 4.26 représente la correction à apporter à chaque pixel. Les courbes représentées ont été obtenues en faisant varier  $V_{Bias}$ ,  $C$  et  $\tau$ . La correction moyenne est également tracée. Ensuite, il suffit de diviser le signal acquis par cette correction moyenne.

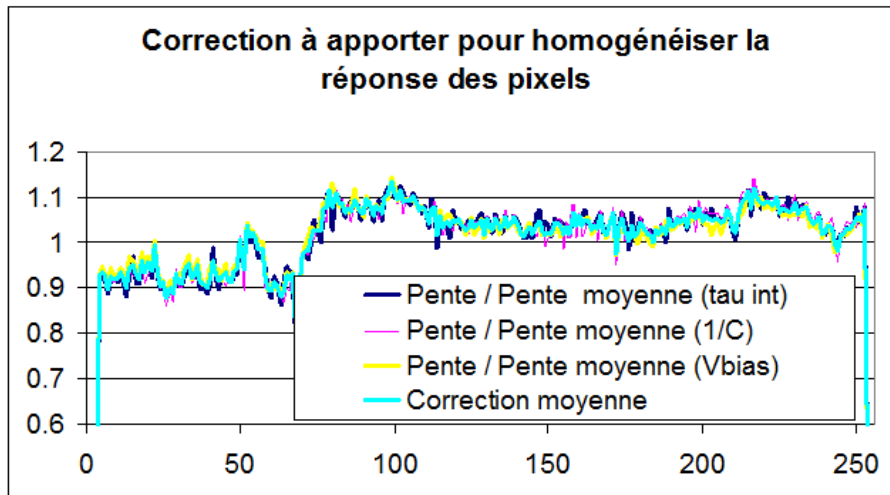


FIGURE 4.26 – Correction à apporter à la réponse de chaque pixel

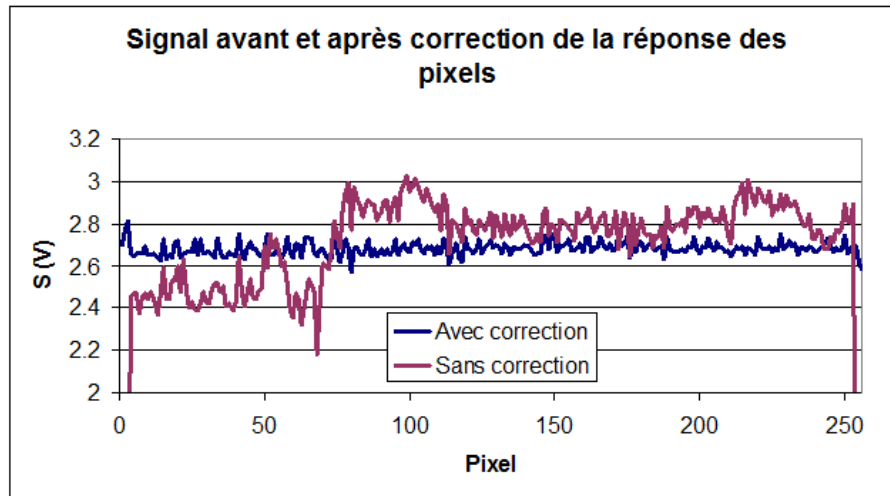


FIGURE 4.27 – Exemple de signal avant et après correction du gain de chaque pixel.

La figure 4.27 représente un signal avant et après correction. Nous pouvons néanmoins remarquer que cette correction n'est pas parfaite et qu'un résidu d'inhomogénéité persiste. Dans de futurs travaux, la précision de mesure de la courbe de correction de gain pourra être améliorée en effectuant des mesures en plus grand nombre.

#### 4.3.4 Caractéristiques du spectrographe en bande II et calibration

Nous avons adapté un spectromètre commercial, disponible au laboratoire, en remplaçant la fente de sortie et le détecteur monoélément par la barrette de détecteurs décrite précédemment. Nous obtenons ainsi un spectrographe. Nous n'utilisons donc que la partie monochromateur du spectromètre.

##### Caractéristiques du spectrographe

Le spectrographe que nous avons réalisé est représenté en figure 4.28.

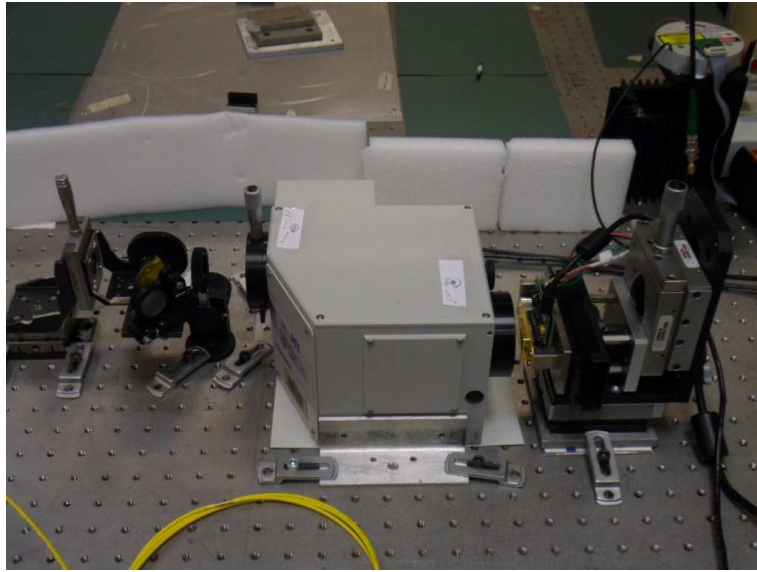


FIGURE 4.28 – Modification d'un spectromètre Micro-HR en un spectrographe à l'aide de la barrette de détecteurs

Le monochromateur est un modèle Micro-HR de Jobin-Yvon [87]. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- focale  $f = 140 \text{ mm}$ ,
- réseau utilisé :  $300 \text{ traits/mm}$ , blazé à  $4 \mu\text{m}$ ,
- la dispersion est donc de  $D = 21 \text{ nm/mm}$ ,
- ouvert à  $f/3,9$ ,
- grandissement de 1,1.

En réalité, ces caractéristiques, en particulier la dispersion, dépendent de la longueur d'onde, et nous ne les mentionnons ici qu'afin de fixer les ordres de grandeurs.

La résolution d'un spectrographe est imposée, dans le cas limite où la fente d'entrée est infiniment fine, par la taille du pixel qui est de  $40 \mu\text{m}$  pour le détecteur utilisé. Connaissant la dispersion, nous en déduisons que la résolution la plus fine accessible est alors de  $0,84 \text{ nm}$ . Cependant, en pratique, c'est l'image de la fente d'entrée qui limitera la résolution. Le grandissement étant de 1,1 et l'écart entre les centres de deux pixels étant de  $50 \mu\text{m}$ , nous avons choisi de fixer la taille de la fente d'entrée à  $50 \mu\text{m}$  ce qui est un compromis entre la finesse de la résolution et le flux entrant dans l'instrument. La résolution est alors de  $1,2 \text{ nm}$  à mi-hauteur. Enfin, la longueur de la barrette étant de  $12,8 \text{ mm}$ , le domaine spectral d'acquisition est d'environ  $270 \text{ nm}$ .

**Relation entre l'indice du pixel et la longueur d'onde (Dispersion)**

Il est primordial d'établir la relation entre la position du pixel dans la barrette et la longueur d'onde correspondante. Pour effectuer cette calibration en longueur d'onde, nous procédons de la manière suivante : nous acquérons un spectre contenant de fortes raies d'absorption, nous repérons la positions des raies d'absorption (en pixel) et nous comparons ces valeurs à la position (en  $nm$ ) des mêmes raies sur un signal spectroscopique simulé. Nous associons ainsi un pixel à une longueur d'onde. La figure 4.29 représente par exemple un spectre acquis à l'aide du spectrographe et une transmission simulée.

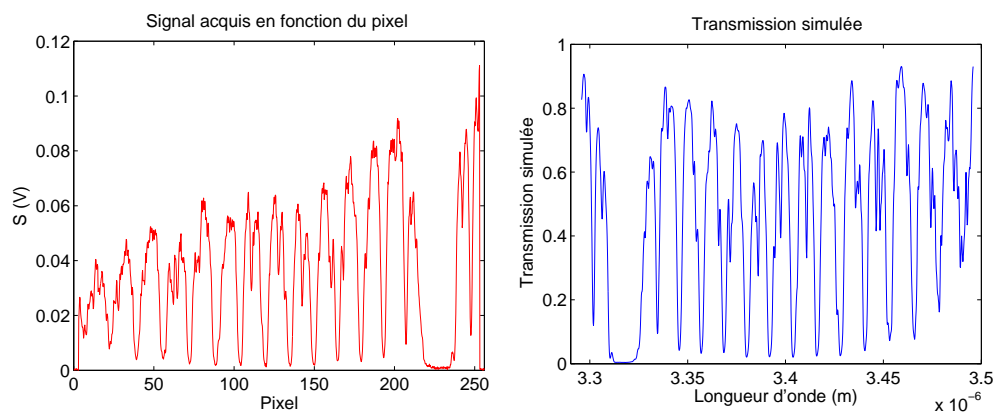


FIGURE 4.29 – Spectre mesuré et transmission simulée permettant de calibrer le spectrographe en longueur d'onde. Sur le signal mesuré, nous pouvons remarquer que les longueurs d'onde croissantes correspondent aux pixels décroissants.

Après avoir repéré la position des pics dans les deux figures, nous traçons, en figure 4.30, la courbe des longueurs d'ondes d'absorption en fonction des pixels. En dépit des apparences linéaires de cette courbe, il est indispensable d'utiliser ici une régression quadratique. Si l'on utilise une simple régression linéaire, nous observons un décalage progressif entre les longueurs d'onde affectées aux raies d'absorption et leurs longueurs d'onde réelles. L'existence d'une dépendance quadratique entre pixel et longueur d'onde peut s'expliquer par la dépendance de la dispersion avec la longueur d'onde, par l'angle d'ouverture relativement important du cône de lumière incident sur le détecteur, ou par un angle entre le plan focal du monochromateur et la position du détecteur [88, 79].

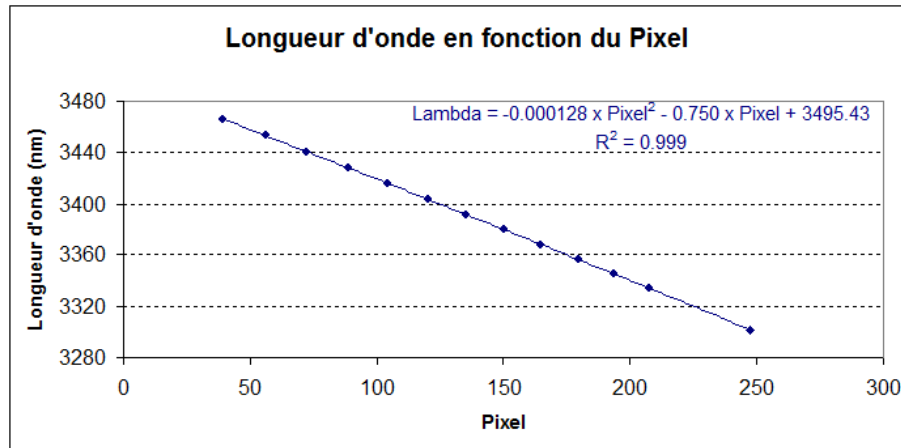


FIGURE 4.30 – Relation Longueur d'onde - Pixel. Nous effectuons une régression quadratique

### Mesure de la fonction d'appareil

La fonction d'appareil est un paramètre important à connaître lorsqu'on veut inverser les spectres d'absorption, quel que soit l'instrument utilisé pour les acquérir. Comme nous l'avons expliqué précédemment, dans un spectrographe la forme de la fonction d'appareil est due à l'image de la fente d'entrée par le monochromateur sur la barrette de détecteurs. Pour mesurer cette fonction d'appareil, nous injectons le rayonnement d'un laser monochromatique dans le spectrographe et nous acquérons le signal reçu par la barrette.

Cependant, la largeur à mi-hauteur de l'image de la fente d'entrée est du même ordre de grandeur que l'écart entre deux pixels. Par conséquent la fonction d'appareil mesurée directement est faiblement échantillonnée. Pour échantillonner plus finement la fonction d'appareil, nous acquérons successivement cinq signaux en décalant à chaque fois le détecteur de  $10 \mu m$ , ce qui correspond à un cinquième de la distance entre les centres de deux pixels consécutifs, puis nous intercalons les cinq acquisitions. La figure 4.31 illustre l'acquisition d'une fonction d'appareil par cette méthode.

Afin de mesurer au mieux la fonction d'appareil, nous injectons le laser monochromatique dans la fibre optique ZBLAN. De cette façon, le montage expérimental n'est pas modifié : le rayonnement monochromatique parcourt exactement le même trajet que le rayonnement Supercontinuum utilisé pour les mesures de spectroscopie. Ainsi, les conditions d'injection dans le spectrographe sont identiques pour la calibration et pour la mesure. Il est également important d'effectuer la calibration en utilisant une source monochromatique émettant à une longueur d'onde proche des raies d'absorption que l'on veut observer.

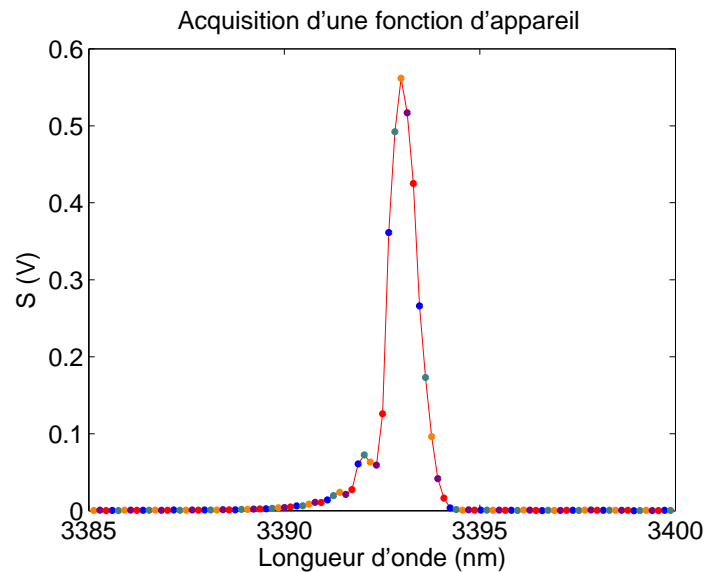


FIGURE 4.31 – Mesure de la fonction d'appareil. Chaque couleur correspond à une position de la barrette de détecteurs. Nous remarquons que l'utilisation d'une seule des positions est insuffisante pour estimer correctement la fonction d'appareil.

C'est pourquoi nous avons utilisé un laser He-Ne, monochromatique, émettant à  $3391 \text{ nm}$  pour effectuer la mesure de la fonction d'appareil.

Nous avons, dans un premier temps, tenté d'utiliser une diode laser émettant à  $1550 \text{ nm}$  en regardant l'ordre 2 du réseau. Cependant, les fonctions d'appareil mesurées dans ces conditions donnaient des estimations de produit CL incorrectes, très probablement à cause des phénomènes de diffusion de la lumière à l'intérieur du monochromateur (*Stray light*) différents à  $1550 \text{ nm}$  et  $3391 \text{ nm}$ , qui influent sur la forme de la fonction d'appareil, en particulier au niveau de sa base.

Nous avons également cherché à mesurer l'homogénéité de la fonction d'appareil sur l'ensemble de la barrette. Pour cela, toujours en utilisant le laser He-Ne, nous avons acquis des fonctions d'appareil centrées sur plusieurs pixels de la barrette en faisant tourner le réseau. Garder une longueur d'onde fixe et faire tourner le réseau crée, du point de vue optique, une situation équivalente à celle consistant à garder le réseau fixe et faire varier la longueur d'onde d'émission de la source. Les fonctions d'appareil acquises tout au long de la barrette sont représentées sur le graphique de gauche de la figure 4.32. Le graphique de droite de la même figure représente quant à lui les mêmes

fonctions d'appareil mais en les superposant. On ne décèle aucune variation tangible de la fonction d'appareil le long de la barrette de pixels. La largeur à mi-hauteur reste constante et égale à  $0,8 \text{ nm}$  (avec un écart type sur les 13 fonctions d'appareil acquises de  $0,05$ , soit  $6\%$ ).

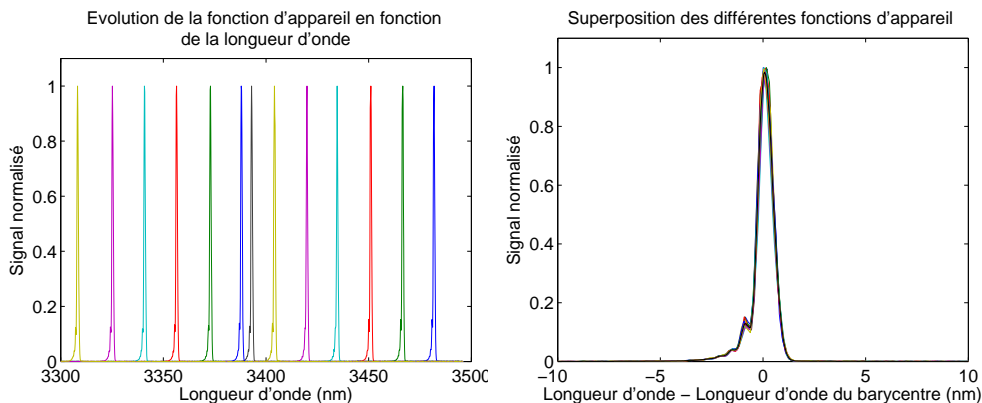


FIGURE 4.32 – Evolution de la fonction d'appareil en fonction de la longueur d'onde (gauche) et superposition des différentes fonctions d'appareil (droite). Nous pouvons constater que celle-ci ne varie pas notablement sur le domaine spectral acquis.

La fonction d'appareil mesurée apparaît dissymétrique. Ceci peut être dû à un éclairage inhomogène de la fente d'entrée. Cette asymétrie de la fonction d'appareil peut également être dû aux aberrations du spectrographe, en particulier la coma [89].

## 4.4 Quantification de gaz par spectroscopie Supercontinuum en bande II

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté les caractéristiques d'un spectrographe en bande II, basé sur l'association d'un monochromateur commercial et d'une barrette de détecteurs PbSe. Cet instrument est maintenant utilisé pour estimer la concentration de méthane dans une cellule. Celle-ci est remplie à 1 bar de  $CH_4$ , ceci afin de pouvoir réaliser en même temps des mesures dans le proche infrarouge et ainsi vérifier la consistance des estimations dans les deux bandes. Dans un premier temps, nous présentons le montage expérimental, puis l'acquisition et le traitement des signaux.

### 4.4.1 Montage expérimental

Le montage expérimental de mesure de la quantité de méthane en cellule est représenté en figure 4.33. Le rayonnement issu de la fibre optique ZBLAN est collimaté par un miroir or, parabolique hors d'axe. Le faisceau traverse deux filtres montés tête-bêche. Le premier permet de couper toutes les longueurs d'ondes inférieures à  $2,4 \mu\text{m}$ , il permet en particulier de couper le laser de pompe (à  $2 \mu\text{m}$ ) afin de ne pas risquer d'endommager le second filtre qui lui coupe toutes les longueurs d'onde inférieures à  $3 \mu\text{m}$ . Le faisceau traverse ensuite la cellule de gaz ( $10 \text{ cm}$  de long), remplie à  $1 \text{ bar}$  de  $\text{CH}_4$ . Le faisceau est alors dirigé vers le spectrographe par des miroirs or et est focalisé dans la fente d'entrée par un second miroir parabolique.

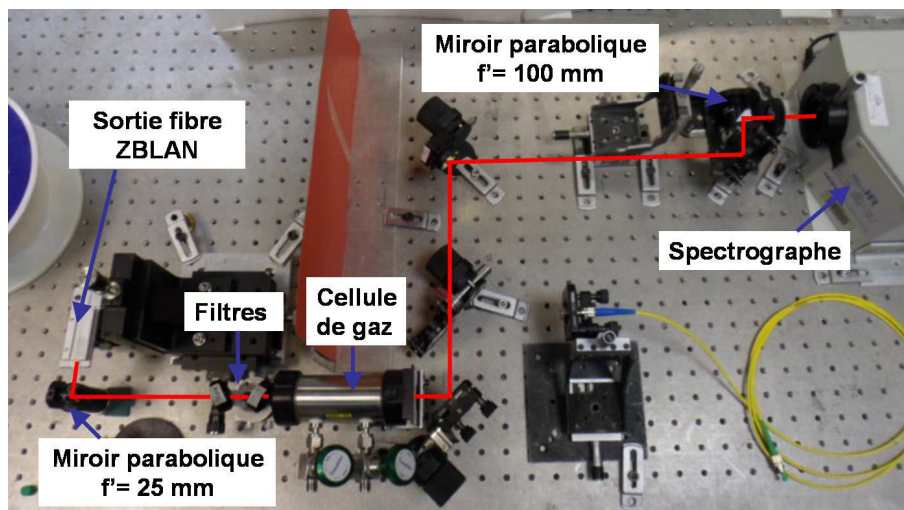


FIGURE 4.33 – Montage expérimental de mesure de quantité de gaz dans une cellule. Le faisceau laser est représenté en rouge : il est collimaté et focalisé dans le spectrographe à l'aide de miroirs paraboliques hors d'axe, il passe à travers deux filtres permettant de ne garder que le rayonnement au delà de  $3 \mu\text{m}$  avant de passer à travers la cellule de gaz.

Nous avons choisi de collimater et focaliser le faisceau à l'aide de miroirs or afin d'éviter le chromatisme que pourrait induire des lentilles. Les focales des miroirs paraboliques sont de  $25 \text{ mm}$  pour la collimation et  $100 \text{ mm}$  pour la focalisation dans le spectrographe, soit un grandissement de 4. Le diamètre du cœur de la fibre étant de  $9 \mu\text{m}$ , son image au niveau de la fente d'entrée est de l'ordre de  $40 \mu\text{m}$ . Le diamètre de mode étant du même ordre de grandeur, il est donc bien adapté à la taille de la fente d'entrée du spectrographe ( $50 \mu\text{m}$ ). La fibre optique monomode que l'on voit également sur l'image (en jaune, en



bas à droite) est utilisée pour effectuer une mesure en proche infrarouge à l'aide du spectromètre Anritsu et contrôler la quantité de méthane dans la cellule (méthode de mesure décrite et validée en section 4.2).

## 4.4.2 Acquisition de spectres et analyse du bruit

### Acquisition de spectres

L'un des avantages de spectrographe est qu'il peut acquérir rapidement des spectres sur une grande plage spectrale. L'acquisition de 100 spectres de 200  $nm$  de large prend seulement quelques secondes (suivant le temps d'intégration utilisé), ce qui permet de moyennner facilement les variations spectre à spectre de la ligne de base. La figure 4.34 représente l'acquisition de 100 spectres (en bleu) ainsi que la moyenne (en rouge) après passage du faisceau à travers la cellule remplie de méthane. Nous pouvons clairement observer les raies d'absorption de ce gaz : à 3315  $nm$  le rayonnement est même totalement absorbé.

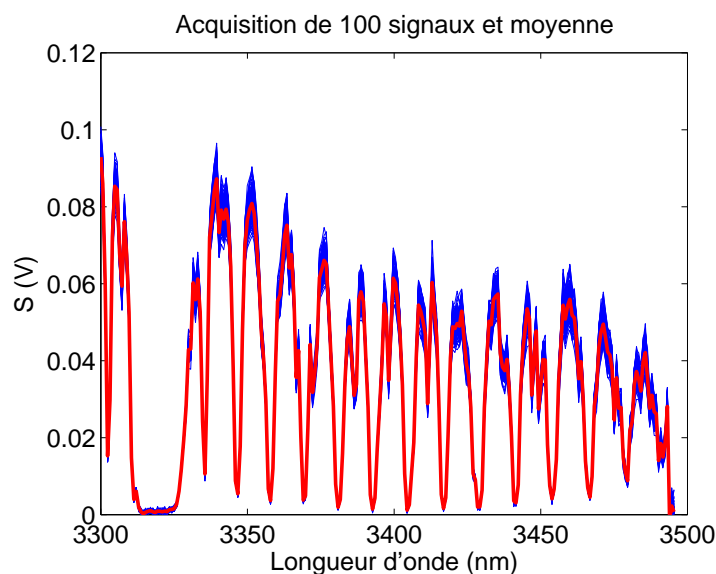


FIGURE 4.34 – Acquisition de 100 spectres (bleu) avec le spectrographe réalisé ainsi que la moyenne (rouge) après passage du faisceau à travers la cellule de gaz.

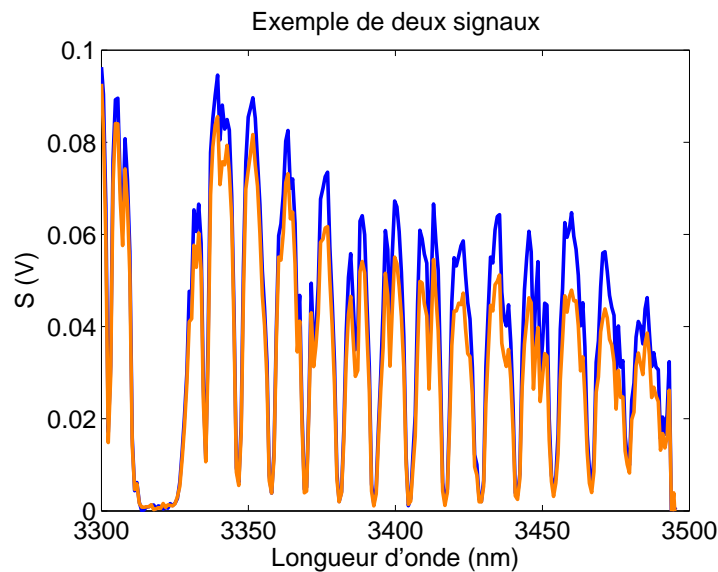


FIGURE 4.35 – Exemple de deux spectres acquis à quelques secondes d'intervalle avec le spectrographe réalisé. Nous observons les variations de niveau de ligne de base d'un spectre à l'autre : le niveau du signal orange est inférieur d'environ 10% par rapport au niveau du signal bleu.

Les variations spectre à spectre de la ligne de base sont visibles par l'épaisseur du trait bleu représentant l'acquisition des 100 spectres. Ces variations sont plus particulièrement visibles sur la figure 4.35 où uniquement deux des spectres, acquis à quelques secondes d'intervalle, sont tracés. Nous pouvons observer que c'est le niveau global de la ligne de base qui varie spectre à spectre.

**Remarque :** Afin d'obtenir un meilleur échantillonnage, nous pouvons acquérir cinq séries de spectres en décalant à chaque fois la barrette de  $10 \mu m$ , de façon identique à ce que nous avons effectué pour la mesure de la fonction d'appareil.

### Analyse du bruit

Afin de calculer les performances théoriques d'estimations (BCR), nous avons besoin de connaître les caractéristiques du bruit. L'écart type estimé sur les signaux est représenté en figure 4.36. Les deux sources principales de bruit dans les conditions expérimentales rencontrées sont le bruit du détecteur (écart type de bruit de  $0,5 \cdot 10^{-3} V$ ), qui est visible au niveau des raies d'absorption ainsi que les variations de niveau de ligne de base spectre à spectre qui sont visibles hors des raies d'absorption (écart type de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-3} V$ ).

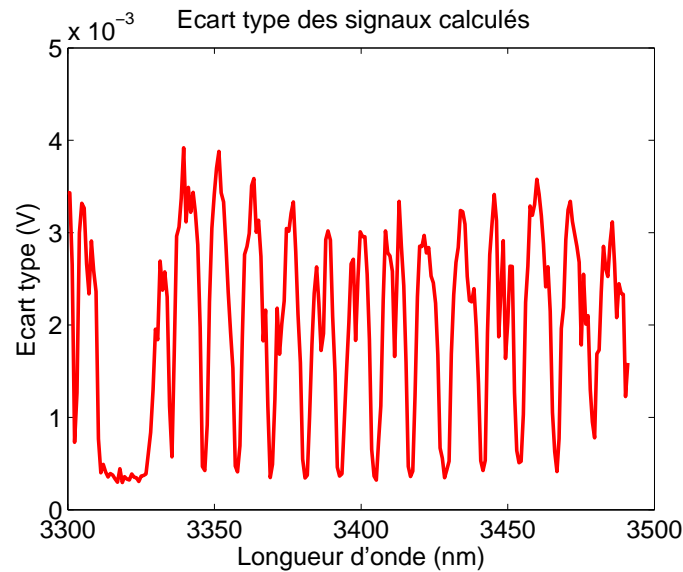


FIGURE 4.36 – Ecart type du bruit calculé sur les 100 signaux.

Cependant, les estimations s'effectuent sur les signaux après une étape de filtrage. Nous rappelons que cette étape consiste à éliminer les basses fréquences du signal (après application du logarithme). Elle permet donc de s'affranchir des variations de niveau de ligne de base mentionnées ci-dessus. La figure 4.37 représente les 100 signaux après l'étape de filtrage entre 3350 nm et 3450 nm. Nous traçons, en figure 4.38, les histogrammes pour les points A, B, C et D. Pour l'ensemble des points du signal (et notamment les points A,B,C,D représentés), on ne remarque pas d'histogrammes très asymétriques, et, compte tenu du faible nombre de points (100 ici) dans chaque histogramme, il ne paraît pas déraisonnable de considérer ces distributions comme gaussiennes en première approche.

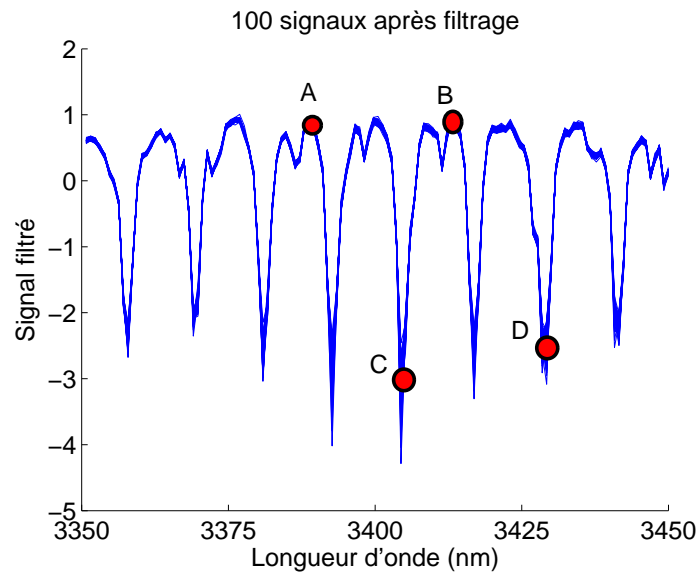


FIGURE 4.37 – 100 spectres après application du filtre (fréquence de coupure  $\nu_C = 1/30 \text{ nm}^{-1}$ ). Les points A, B, C et D correspondent aux longueurs d'onde pour lesquelles on trace l'histogramme.

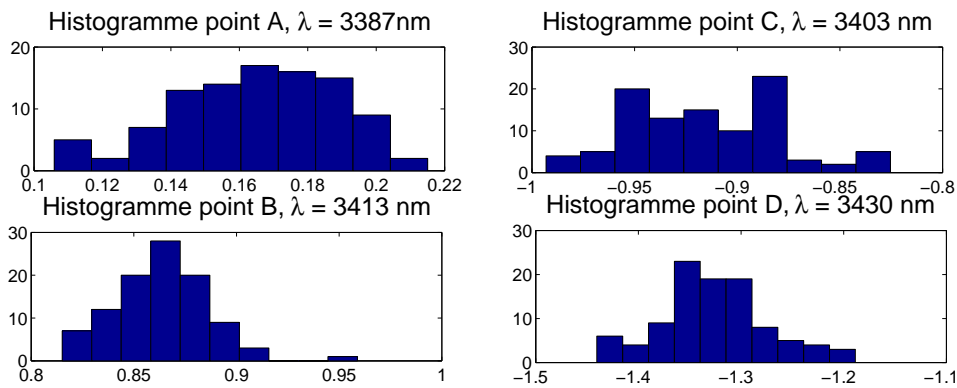


FIGURE 4.38 – Histogrammes pour différentes longueurs d'onde. Les figures de gauche représentent les histogrammes pour des longueurs d'onde en dehors des raies d'absorption, celles de droite des longueurs d'onde au creux des raies d'absorption.

Nous estimons maintenant la matrice de covariance. Dans un premier temps, nous nous intéressons aux corrélations entre les différentes longueurs d'onde des signaux filtrés. Pour cela, nous traçons la matrice du degré de corrélation. Chaque élément de cette matrice représente la corrélation entre deux longueurs d'onde du signal. En effet, l'élément  $(i, j)$  de cette matrice  $\mathbf{C}$  se calcule de la manière suivante :

$$C_{i,j} = \frac{Cov(S'_i, S'_j)}{\sqrt{VarS'_i \cdot VarS'_j}} \quad (4.5)$$

où  $Cov(S'_i, S'_j)$  est la covariance du signal  $S'$  aux longueurs d'onde  $\lambda_i$  et  $\lambda_j$  et  $VarS'_i$  est la variance du signal à la longueur d'onde  $\lambda_i$ .

Les éléments diagonaux de cette matrice sont donc tous égaux à 1 et les éléments non diagonaux représentent le degré de corrélation entre deux longueurs d'onde. La matrice de corrélation estimée à partir des 100 signaux est représentée en figure 4.39. Nous pouvons voir qu'il n'y a que de faibles corrélations entre les différentes longueurs d'onde. Nous considérerons donc que la matrice de covariance du signal est diagonale, bien qu'il s'agisse là encore d'une approximation.

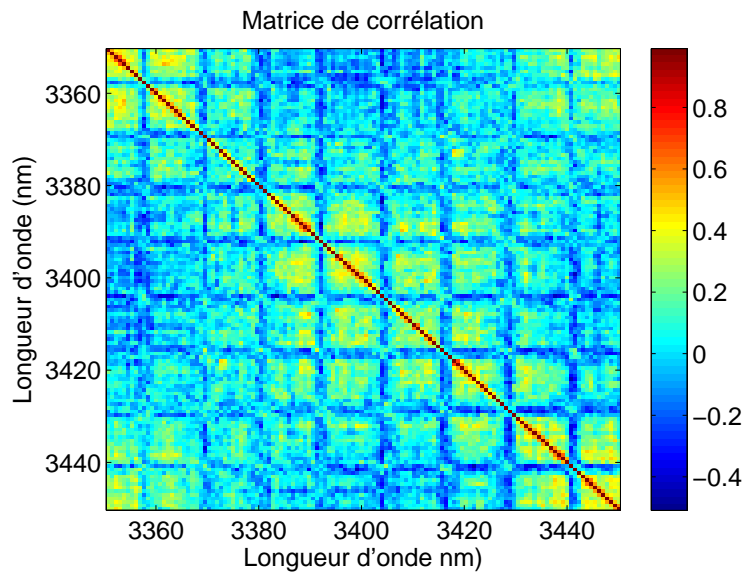


FIGURE 4.39 – Matrice du degré de corrélation estimée à partir des signaux filtrés. Nous pouvons voir qu'il n'y a que de faibles corrélations entre les différentes longueurs d'onde.

Les éléments diagonaux de la matrice de covariance représentent simplement la variance du signal pour chaque longueur d'onde. Cette variance est représentée en figure 4.40.

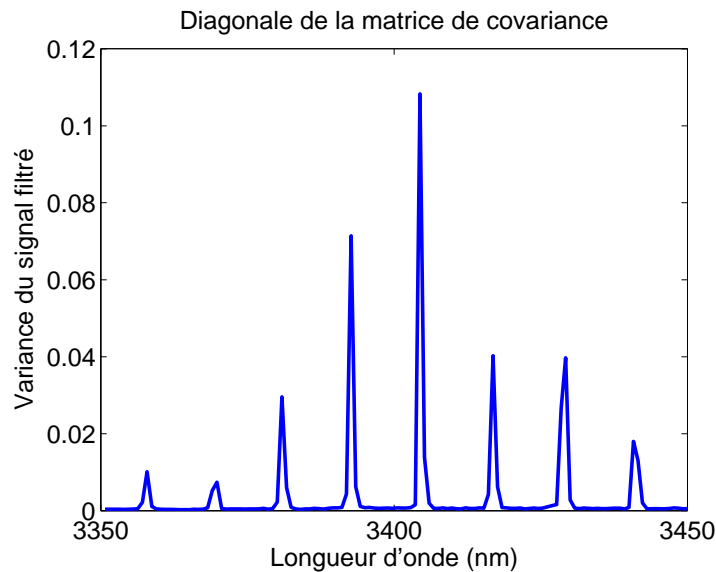


FIGURE 4.40 – Estimation de la diagonale de la matrice de covariance des signaux filtrés.

Nous pouvons remarquer que cette variance est très importante pour certaines longueurs d'onde, qui correspondent aux raies d'absorption. En effet, au niveau des raies d'absorption, le signal (avant filtrage) est proche de zéro. Dans ces conditions, le rapport signal à bruit est très faible. Or, après filtrage, le bruit est intimement lié à l'inverse du RSB comme on a pu le voir dans le chapitre 2 (section 2.4.4)

La présente analyse du bruit nous a donc montré qu'en première approche, concernant les signaux après filtrage :

- le bruit peut être raisonnablement considéré gaussien,
- la matrice de covariance peut être considérée comme diagonale.

Nous pouvons maintenant calculer la BCR, ce qui nous permet de comparer la performance de l'estimateur à la performance optimale.

### 4.4.3 Estimation de la quantité de méthane dans la cellule et comparaison aux performances théoriques

#### Estimateur MCI

A partir des signaux délivrés par le spectrographe, nous pouvons estimer la quantité de gaz présente dans la cellule. Nous utilisons la fonction d'appareil

mesurée dans la section précédente. La fréquence de coupure utilisée est de  $0,03 \text{ nm}^{-1}$  : on coupe toutes les fréquences du signal dont la période est supérieure à  $30 \text{ nm}$ . Un exemple de régression obtenue par l'estimateur MCI (décrit en section 2.4.7) ainsi que le résidu sont représentés en figure 4.41.

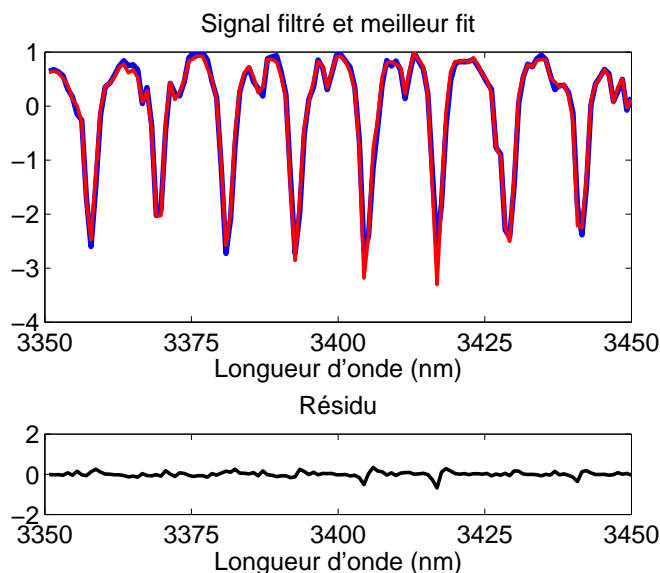


FIGURE 4.41 – Exemple de régression effectuée sur un signal filtré et résidu associé.

La régression a été effectuée entre  $3350 \text{ nm}$  et  $3480 \text{ nm}$  afin de ne pas prendre en compte le pic d'absorption à  $3315 \text{ nm}$ . En effet, l'estimateur converge vers une valeur erronée si on le prend en compte, comme l'illustre la figure 4.42. Ce problème de mauvaise convergence de l'estimateur MCI lorsque des raies d'absorptions sont saturées n'avait pas été identifié lors de la conception de l'estimateur (chapitre 2) car nous nous étions alors placés dans des conditions d'études impliquant des faibles raies d'absorption, ce qui est, du point de vue opérationnel, le scénario d'utilisation le plus recherché a priori (détection de faibles quantités de gaz). Lorsque les raies sont saturées et proche de zéro, il apparaît donc que le MCI ne fonctionne pas de manière satisfaisante. Néanmoins, il demeure possible de ne pas prendre en compte les raies d'absorption saturées lors de l'inversion des signaux, ce que nous avons fait en figure 4.41 et également par la suite.

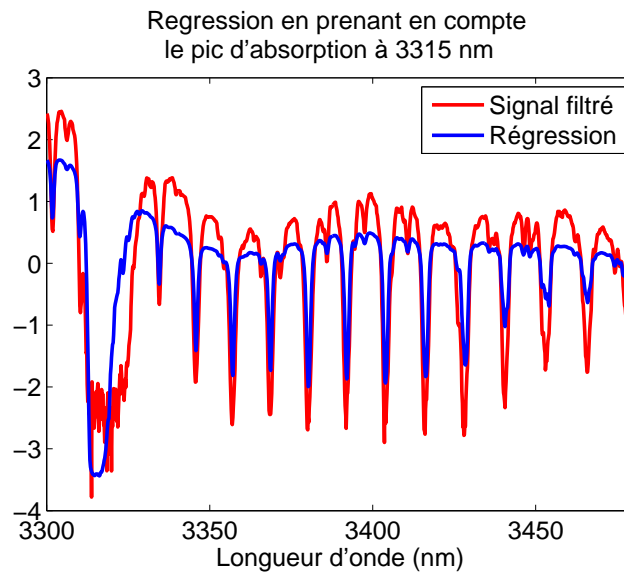


FIGURE 4.42 – Régression effectuée sur le signal en gardant le pic d’absorption saturé à 3315 nm.

Nous avons effectué l’estimation du méthane par MCI sur les 100 signaux tracés en figure 4.34. L’histogramme des estimations est représenté en figure 4.43. Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que l’histogramme est centré sur 104 000 *ppm.m*, ce qui montre un léger biais (4%) par rapport au remplissage de la cellule à 1 bar, soit 100 000 *ppm.m*. Ce biais pourrait s’expliquer par un manque de précision dans la mesure préalable de la fonction d’appareil. L’écart type statistique des estimations est de 9 000 *ppm.m* alors que l’écart type calculé par les BCR est de 760 *ppm.m*. L’estimateur MCI est donc loin d’atteindre les performances théoriques dans ces conditions de mesure, c’est-à-dire pour de fortes raies d’absorption quand le bruit de détecteur est limitant.

En conclusion, lorsqu’on évite de prendre en compte pour l’inversion les zones d’absorption très saturées, l’estimateur MCI est capable de délivrer rapidement des mesures avec un biais faible. Néanmoins, il demeure peu efficace dans la mesure où l’écart-type d’estimation est bien plus grand que les BCR. Lorsque les raies d’absorption sont profondes, et que le bruit au niveau de ces raies d’absorption est dominé par le bruit du détecteur, l’utilisation du MCI semble donc sous optimale. C’est pourquoi nous avons tenté d’utiliser, spécifiquement pour ces mesures en conditions de forte absorption, un autre estimateur.



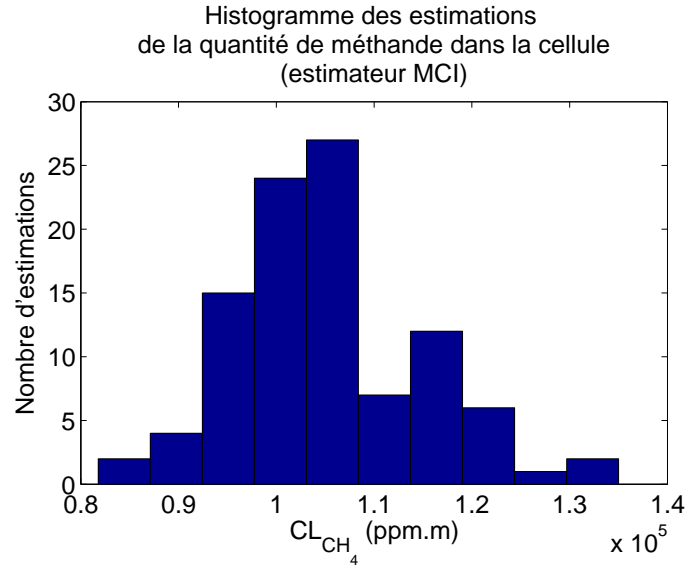


FIGURE 4.43 – Histogramme des 100 estimations de quantité de méthane présente dans la cellule. La valeur moyenne est de 104 000 *ppm.m*, l'écart type statistique est de 9 000 *ppm.m* alors que l'écart type calculé à partir de la BCR est de 760 *ppm.m*.

### Estimateur du maximum de vraisemblance

Comme l'estimateur MCI n'atteint pas les performances optimales dans nos conditions expérimentales, nous développons un autre estimateur, de type maximum de vraisemblance. Nous choisissons ce type d'estimateur car il atteint asymptotiquement les BCR (cf section 2.2.2)

Nous avons vu que le bruit sur les signaux filtrés peut être considéré comme gaussien. Dans ces conditions, la vraisemblance du signal s'écrit de la façon suivante (cf section 2.4.6) :

$$L^{filtre}(\mathbf{CL}) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2} \cdot \sqrt{\det \Gamma_{S'}}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} (\mathbf{S}' - \mathbf{T}'(\mathbf{CL}))^t \cdot \Gamma_{S'}^{-1} \cdot (\mathbf{S}' - \mathbf{T}'(\mathbf{CL}))\right) \quad (4.6)$$

Maximiser la vraisemblance revient donc à minimiser l'expression suivante :

$$(\mathbf{S}' - \mathbf{T}'(\mathbf{CL}))^t \cdot \Gamma_{S'}^{-1} \cdot (\mathbf{S}' - \mathbf{T}'(\mathbf{CL})) \quad (4.7)$$

où  $\mathbf{S}'$  est le signal filtré,  $\mathbf{T}'$  est la transmission simulée et filtrée (dépend du CL)  $\Gamma_{S'}$  est la matrice de covariance du signal filtré estimée à partir des 100 acquisitions (supposée diagonale).

Afin de minimiser l'expression 4.7, nous utilisons une fonction de minimisation fondée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Les qualités de régression sont similaires à celles obtenues avec l'estimateur MCI, cependant, l'écart type statistique d'estimation est plus proche de l'écart type optimal donné par la BCR. La figure 4.44 représente l'histogramme des estimations pour le même jeu de données. L'écart type statistique est de 1860 *ppm.m* ce qui correspond à 2,5 fois la BCR (760 *ppm.m*). Dans ces conditions de signal et de bruit, cet estimateur est plus performant en terme d'écart type d'estimation. De plus, il demeure centré sur la même moyenne même en prenant en compte la zone d'absorption très saturée à 3315 *nm*. Cet estimateur présente donc un comportement à la fois plus précis et plus régulier que le MCI dans ce cas de figure.

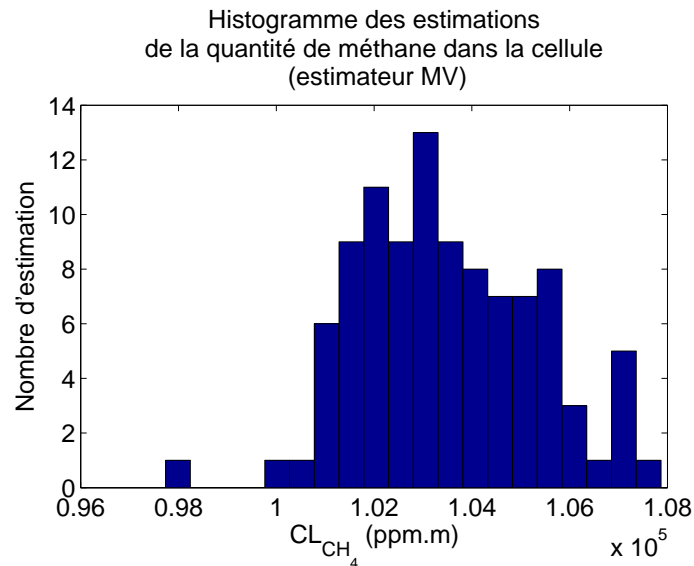


FIGURE 4.44 – Histogramme des 100 estimations de quantité de méthane présente dans la cellule par maximum de vraisemblance. La valeur moyenne est de 103 000 *ppm.m*, l'écart type statistique est de 1 860 *ppm.m* alors que l'écart type calculé à partir de la BCR est de 760 *ppm.m*.

Notons enfin qu'en réalité, la BCR calculée ici n'est pas tout à fait exacte pour nos conditions d'estimation. En effet, l'estimateur MV nécessite d'entrer la matrice de covariance dans l'algorithme. Or cette dernière est ici estimée à partir des signaux eux-mêmes, et l'on commet donc forcément une erreur en l'estimant puisque les signaux sont bruités. Le calcul de BCR que nous effectuons ne prend pas en compte cet aspect : il suppose que nous connaissons exactement la matrice de covariance, et non pas que nous l'estimons. Il n'est donc pas surprenant que l'écart-type d'estimation obtenu soit supérieur à la

BCR, car celle que nous calculons ici est un minorant de celle correspondant à nos conditions d'estimation réelles. Il sera donc certainement intéressant de chercher à calculer précisément la BCR exacte dans le cadre de futurs travaux, afin de savoir si l'estimateur MV atteint bien les performances optimales.

#### 4.4.4 Bilan

Dans cette section, nous avons tout d'abord décrit de manière plus précise le fonctionnement et les performances de la source Supercontinuum développée au laboratoire et qui émet au delà de  $3.8 \mu m$ . Ensuite, après avoir justifié notre choix, nous avons détaillé la calibration d'un spectrographe que nous avons réalisé à partir d'un spectromètre commercial et d'une barrette de détecteurs. Enfin, nous avons acquis des signaux Supercontinuum que nous avons inversé pour déterminer la quantité de méthane présente dans une cellule. L'estimation converge vers la valeur attendue. Cependant, l'écart type d'estimation en utilisant l'estimateur MCI est bien plus élevé que celle prédite par les BCR, ce qui est dû principalement au fait que la transmission est trop faible au niveau des raies d'absorption, et que le bruit dominant dans ces conditions de mesure est celui du détecteur. Nous avons montré que dans ce cas de figure particulier, un estimateur au maximum de vraisemblance pouvait être utilisé avec plus de succès. Il faut noter néanmoins que le cas spécifique de spectres avec des raies d'absorption très fortes est à l'opposé du cas que nous avons considéré pour la mise au point du MCI (objectif de quantifier des quantités de gaz faibles), et qu'il est plus que probable que les estimateurs MV et MCI se rejoignent, en termes de performances dans le cas d'un gaz ayant de faibles signatures d'absorption. L'estimateur MCI avait d'ailleurs été correctement validé dans le proche infrarouge. Dans de futures expériences, il faudrait d'une part diminuer la quantité de gaz dans la cellule, afin de déterminer expérimentalement la limite de détection du système, et d'autre part travailler au calcul de la borne exacte de Cramer-Rao pour les conditions d'estimations employées.

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit deux expériences de spectroscopie Supercontinuum.

Dans la première, nous avons utilisé une source dans le proche IR ainsi qu'un analyseur de spectre du commerce. Un montage simple nous a permis de mesu-

rer avec succès simultanément la concentration atmosphérique en eau ainsi que la quantité de méthane présente dans une cellule. Cette expérience a également permis de montrer que l'estimateur MCI développé au chapitre 2 avait des performances proches des performances théoriques, dans les conditions de cette mesure.

Pour la seconde expérience, nous avons utilisé la source Supercontinuum bande II développée au laboratoire. Celle-ci émet un rayonnement continu au delà de  $3,8 \mu m$ . En ce qui concerne le système d'analyse spectrale, nous avons fait le choix d'utiliser un spectrographe. Nous avons réalisé cet instrument à partir d'un spectromètre commercial et d'une barrette de détecteurs infrarouge. Nous avons utilisé cet instrument afin d'estimer, à partir de spectres d'absorption autour de  $3,3 \mu m$ , la quantité de méthane présente dans une cellule remplie à  $1 bar$ . Avec quelques restrictions d'emploi, l'estimateur MCI converge vers la valeur attendue, mais l'écart type d'estimation est important. L'estimateur MCI n'est en effet pas adapté à l'inversion des signaux contenant des raies d'absorption trop importantes, en particulier lorsque le bruit dominant est celui du détecteur. Un estimateur de type maximum de vraisemblance montre de meilleures performances d'estimation dans ces conditions particulières

Les perspectives de ce travail sont multiples. Dans un premier temps, un spectrographe plus large bande pourrait être utilisé. Par exemple, en utilisant le même type de réseau ( $300 \text{ traits/mm}$ ) et des miroirs de  $50 mm$  de focale, on pourrait acquérir un spectre sur un domaine spectral de  $800 nm$  avec une résolution limite de l'ordre de  $3 nm$  autour de  $3,3 \mu m$ . Ensuite, on pourrait envisager des mesures à longue distance (plusieurs dizaines de mètres) en utilisant un réflecteur de type coin de cube, afin de mesurer, par exemple, la concentration atmosphérique en eau et en méthane. Enfin, des mesures du même type que celles réalisées avec l'OPO pourraient être envisagées en utilisant une cible moins coopérative mais à une distance réduite.



# Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse est l'étude et la mise en œuvre de nouvelles techniques actives de spectroscopie d'absorption infrarouge, utilisant des sources laser innovantes de type OPO Doublement Résonnant (DROPO) et laser fibré Supercontinuum, pour la détection à distance de multiples gaz. Pour donner un cadre global à cette étude, qui embrasse deux technologies distinctes visant une même application, nous avons entrepris de suivre pour chacune la même démarche d'analyse, permettant de relever les points communs ou les points de distinction.

La démarche entreprise a été la suivante. Dans un premier temps, il s'agissait de développer des outils permettant, d'une part, de calculer les performances théoriques d'estimation et, d'autre part, d'estimer les concentrations des espèces chimiques. Dans un second temps, il s'agissait de démontrer la faisabilité de mesures simultanées (et si possible à distance) de concentrations de plusieurs gaz par la réalisation de dispositifs expérimentaux puis de comparer les statistiques d'estimation aux performances théoriques.

Nous avons tout d'abord élaboré des modèles de signal et de bruit pour les signaux de spectroscopie DROPO et Supercontinuum. Nous avons pu constater l'évidente parenté entre les deux modèles de signal, avec seulement deux différences notables :

- la résolution spectrale des mesures est imposée par la fonction d'appareil du système d'analyse dans le cas du Supercontinuum, alors que le DROPO émet un rayonnement monochromatique pouvant être considéré comme infiniment fin devant les largeurs de raies sondées,

- la ligne de base est généralement non mesurable et non répétable dans le cas du Supercontinuum, tandis qu'elle est a priori mesurée et compensée à l'aide

d'une voie de référence, de manière à obtenir une ligne de base constante dans le cas du DROPO. Les modèles de bruit considérés pour les deux techniques sont également très proches, tous deux étant gaussiens, non corrélés, et de variance dépendant par un polynôme d'ordre 2 de la moyenne du signal. Ce modèle de variance tient ainsi compte des sources de bruit les plus courantes : bruit multiplicatif (speckle, fluctuations de puissance laser) proportionnel au carré du signal, bruit de photon proportionnel au signal, et bruit du détecteur constant. La seule différence est que les fluctuations de puissance de la source laser n'apparaissent pas dans le bilan de bruit du signal DROPO, la puissance émise par le DROPO étant mesurée en permanence à l'aide de la voie de référence.

Ces similitudes des modèles de signal et de bruit entraînent naturellement une parenté forte dans les expressions des performances théoriques données par les Bornes de Cramer-Rao (BCR) en spectroscopie DROPO et Supercontinuum. Les conditions d'optimisation des mesures (c'est-à-dire minimisant les BCR) sont donc identiques : dans le cas où le bruit de détecteur domine, il est plus efficace d'augmenter la puissance de la source que d'accumuler un grand nombre de réalisations du signal alors que c'est le contraire dans le cas où un bruit multiplicatif domine. Ce type d'indication peut être précieux : si l'on veut optimiser une source pour une application donnée, il convient de savoir quel est le régime de bruit dominant pour agir sur les bons paramètres. Par exemple, pour une durée d'acquisition des signaux identique, augmenter l'énergie d'une source lorsque le bruit est dominé par un bruit multiplicatif est un effort perdu : mieux vaut augmenter la cadence du laser.

La spectroscopie par DROPO se distingue également de la spectroscopie Supercontinuum en ce qu'elle dispose d'un degré de liberté supplémentaire qui est le choix des longueurs d'onde émises. Ce degré de liberté ne va pas sans difficulté technique et il reste délicat à l'heure actuelle d'effectuer une émission des longueurs d'onde "à la demande". Nous avons vu qu'un compromis intéressant pour la détection multi-gaz était d'effectuer un balayage spectral par sauts de mode. Ce type de balayage permet d'émettre une suite de longueurs d'onde (les fréquences optiques correspondantes étant régulièrement espacées d'un intervalle spectral libre). En pratique, plusieurs suites de longueurs d'onde,

légèrement décalées les unes par rapport aux autres, ont été acquises en quelques minutes, en agissant successivement sur les commandes de deux miroirs de la cavité du DROPO. En prenant en compte cette potentialité, nous avons pu définir, par le calcul des bornes de Cramer-Rao, une méthodologie permettant de choisir la position spectrale la plus judicieuse à donner à une suite de longueurs d'onde pour répondre à un besoin de mesures mono-gaz, d'un gaz en présence d'espèces interférentes ou de mesures multi-gaz. Ce point particulier permet également d'illustrer la souplesse d'utilisation de l'outil de dimensionnement instrumental que nous avons développé.

Les différences entre les modèles de signal DROPO et Supercontinuum ont néanmoins des impacts importants à plusieurs niveaux, et principalement pour la mise au point d'estimateurs de concentrations de multiples gaz.

Dans le cas du DROPO, la résolution spectrale est telle que le signal correspond directement à la loi de Beer-Lambert bruitée. Dans ces conditions, pour estimer les concentrations des multiples gaz, on peut appliquer, soit un estimateur non linéaire sur le signal direct (typiquement un estimateur du maximum de vraisemblance), soit un estimateur linéaire sur le signal après application du logarithme. Nous avons montré, par simulations, qu'un simple estimateur linéaire, de type moindre carrés pondérés appliqué sur le logarithme du signal, était optimal (c'est-à-dire non biaisé et atteignant les bornes de Cramer-Rao) lorsque les transmissions optiques restent supérieures à 0,3 et pour un rapport signal à bruit supérieur à 50. L'expérience du chapitre 3 nous a néanmoins permis de constater qu'un modèle de signal à ligne de base rigoureusement constante était inexact. Au contraire, une ligne de base linéaire, voire quadratique a clairement été identifiée dans les conditions de l'expérience réalisée. Les paramètres de cette ligne de base étant inconnus, il est nécessaire de les estimer. Cela ne pose pas de problème particulier pour les estimateurs, dont on a montré qu'ils pouvaient parfaitement estimer quelques paramètres supplémentaires (du moment qu'ils disposent de suffisamment d'information); la conséquence étant une augmentation des BCR pour l'estimation des concentrations de gaz.

Dans le cas du Supercontinuum, deux problèmes supplémentaires se posent par rapport au DROPO. D'une part, dans le modèle de signal, l'opération



de convolution par la fonction d'appareil de l'instrument d'analyse spectrale interdit le succès d'un estimateur linéaire appliqué au logarithme du signal. Le modèle demeurant non linéaire même après application du logarithme (sauf cas spécifique des faibles concentrations ou des faibles largeurs de fonction d'appareil), l'application d'un estimateur linéaire fournit une estimation biaisée. D'autre part le signal est affecté d'une ligne de base généralement inconnue, non répétable, et difficilement modélisable par un polynôme. Cette difficulté supplémentaire nous a amené à effectuer une opération de filtrage sur le logarithme des signaux. Ce filtrage se fonde sur la séparation, dans l'espace de Fourier, des fréquences composant la ligne de base (basses fréquences) et celles des transmissions dues aux raies d'absorption (hautes fréquences). L'étape de filtrage consiste alors à supprimer les basses fréquences par application d'un filtre passe-haut au logarithme du signal en ne gardant que l'information utile présente dans les hautes fréquences. Cette opération de filtrage s'est révélée être une technique tout à fait appropriée et efficace. Son revers est qu'elle supprime également une partie de l'information utile (de fait nous avons montré que les BCR augmentent si l'on prend en compte le filtrage), et peut rendre difficile la détection de gaz dont les signatures spectrales sont peu structurées. Elle nécessite également un choix de la fréquence de coupure du filtre. Pour le moment, ce choix relève de l'expérimentateur, qui doit analyser les conditions d'obtention de son signal. Dans de futurs travaux, on pourrait travailler à la mise au point d'une procédure de réglage automatique de ce paramètre. A partir des signaux filtrés, il devient aisé de développer un estimateur non linéaire (de type maximum de vraisemblance) des concentrations de gaz. Nous avons également proposé et testé un autre estimateur, nommé MCI (Moindre Carrés Itératifs). Cet estimateur effectue des estimations linéaires successives des concentrations de gaz, corrigeant à chaque itération le biais de l'estimation linéaire précédente et ceci jusqu'à convergence. Nous avons montré au cours du chapitre 2 que cet estimateur MCI, qui a le mérite d'être rapide, était non biaisé et atteignait les Bornes de Cramer-Rao, en particulier dans le cas où un bruit multiplicatif domine. L'expérience mentionnée au chapitre 4 nous a néanmoins appris que ceci n'était vrai que pour des faibles concentrations de gaz. L'estimateur MCI est au contraire biaisé et loin d'atteindre les bornes lorsque les raies d'absorption sont très marquées voire saturées. Dans ce cas,

nous avons montré qu'un estimateur au maximum de vraisemblance était préférable.

L'un des objectifs de ce travail était aussi de démontrer la faisabilité de mesures multi-gaz à distance, quantitativement exactes, par spectroscopie DROPO et Supercontinuum, et de vérifier la compatibilité des statistiques d'estimation avec les performances prédites par les Bornes de Cramer-Rao. Nous pensons en avoir fait ici la démonstration, même si celle-ci demande à être complétée par des travaux ultérieurs.

Dans le cas de la spectroscopie par DROPO, des mesures simultanées de la concentration atmosphérique de vapeur d'eau et de méthane, intégrées sur un trajet de près de 30 *m* (60 *m* aller-retour), et après diffusion sur une cible non coopérative, ont été réalisées en collaboration avec Jessica Barrientos-Barria. Les estimations se sont révélées tout à fait cohérentes avec les valeurs attendues. Les signaux, acquis sur une plage de 15 *nm* autour de 3315 *nm*, ont été obtenus en effectuant un balayage spectral par sauts de mode. Nous avons constaté la présence d'une ligne de base non horizontale, et nous avons adapté le traitement du signal afin qu'il estime les paramètres modélisant cette ligne de base sous la forme d'un polynôme. Malgré l'obtention dans ce cas d'un résidu de régression bien centré, l'écart type de celui-ci demeure trois fois plus important que prévu, sans que nous parvenions à isoler la source de bruit supplémentaire. Ce surcroît de bruit a néanmoins été pris en compte dans le calcul de la précision de mesure. Cela nous a permis d'effectuer une évaluation réaliste de l'erreur commise pendant la mesure, mais nous en concluons qu'il sera nécessaire d'améliorer la modélisation du signal DROPO afin de comprendre l'origine de la ligne de base et du bruit supplémentaire. Une autre limite de ces expériences est que nous n'avons pas pu disposer de suffisamment de jeux de données pour confronter un écart type statistique d'estimation obtenu sur des données expérimentales avec les performances théoriques prévues, point important pour valider le calcul prévisionnel des performances.

En terme de perspectives d'utilisation du DROPO, des expériences préliminaires ont montré que la portée de l'instrument peut potentiellement être augmentée jusqu'au-delà de 100 *m*. L'augmentation de la portée constitue un enjeu important pour de futurs travaux, même si, pour une application exté-

rière de longue portée, de nouveaux facteurs d'influence seront certainement à prendre en compte, comme la turbulence atmosphérique par exemple. Il sera également nécessaire de choisir une autre zone spectrale avec des sections efficaces d'absorption plus faibles que celles des raies sondées dans l'expérience réalisée pendant cette thèse.

Dans le cas de la spectroscopie Supercontinuum, deux expériences ont été réalisées. Tout d'abord, en utilisant une source proche infrarouge, un analyseur de spectre commercial, et une réflexion sur une cible coopérative (coin de cube), nous avons réalisé des mesures à distance (supérieure à 10 *m*) de la concentration atmosphérique en vapeur d'eau, et de la quantité de méthane contenue dans une cellule. Nous avons observé des variations de la forme de la ligne de base en fonction des conditions d'injection du rayonnement Supercontinuum dans la fibre optique monomode de l'analyseur de spectre, ce qui justifie l'utilisation de la technique de filtrage de la ligne de base. Les mesures simultanées en  $H_2O - CH_4$  sont bien cohérentes avec les valeurs attendues, et l'écart type des estimations calculé sur un grand nombre de jeu de données montre que l'estimateur employé est proche des performances théoriques (inférieur à 1,5 fois la BCR), ce qui valide complètement le calcul de performances dans cette configuration de mesure.

Nous avons également effectué une expérience de spectroscopie en bande II en utilisant la source développée au sein du laboratoire, qui émet un rayonnement du proche infrarouge jusqu'au-delà de 3,8  $\mu m$ . Pour acquérir les signaux, nous avons choisi d'utiliser un spectrographe qui est un instrument bien adapté aux caractéristiques de la source Supercontinuum, en particulier grâce à la rapidité d'acquisition de spectres sur un large domaine spectral. L'instrument que nous avons réalisé et calibré permet d'acquérir 100 spectres sur un domaine spectral de 200 *nm* avec une résolution inférieure au nanomètre en seulement quelques secondes. Dénué d'éléments mobiles, ce montage pourra constituer un instrument de choix pour de futures expériences transportables. L'instrument a été utilisé pour estimer la quantité de méthane présente dans une cellule remplie à la pression atmosphérique, entre 3300 *nm* et 3500 *nm*. Nous avons pu constater que l'estimateur MCI n'était pas bien adapté à cette configuration de mesure, produisant des estimations peu précises. Nous avons, dès lors,

implémenté un estimateur au maximum de vraisemblance, qui lui fournit des estimations quantitativement quasi-exactes (3% de biais constaté). L'écart type statistique est toutefois 2,5 fois plus élevé que les BCR calculées. Cependant, nous avons vu qu'en fait c'est probablement le calcul des BCR lui-même qui est erroné dans ce cas. En effet, notre calcul des BCR ne prend pas en compte l'éventuelle nécessité que l'on pourrait avoir (et c'est le cas ici) d'estimer la matrice de covariance du signal pour pouvoir implémenter l'estimateur. Or cette estimation "coûte" nécessairement de l'information. Un calcul exact de la borne, prenant en compte nos véritables conditions d'estimation, sera un des points à approfondir en priorité dans le futur, afin de savoir s'il faut travailler encore sur l'estimateur, ou si celui-ci est déjà au maximum de ses capacités.

Dans un proche avenir, la source Supercontinuum en bande II sera couplée à un spectrographe plus large bande pour démontrer la capacité de détection multi-gaz. D'autre part, des expériences en cellule sur de faibles quantités de méthane seront mises en œuvre afin d'évaluer la limite de détection atteinte avec cette source, ainsi que des mesures à distance.



## Annexe A

# Calcul des Bornes de Cramer-Rao dans le cas d'un signal normal multivarié

Nous détaillons ici le calcul des Bornes de Cramer-Rao dans le cas d'un signal normal multivarié.

Nous rappelons que les Bornes de Cramer-Rao (BCR) permettent de calculer la variance minimale d'un estimateur non biaisé. Ces bornes sont calculées à partir de la matrice d'information de Fisher (MIF) [64]. Nous nous attachons donc ici au calcul des coefficients de cette matrice dans le cas d'un signal normal multivarié.

### Model de signal

Dans le cas d'un signal normal multivarié, le signal mesuré  $\mathbf{S}$  est un vecteur colonne composé de  $N$  éléments, noté :

$$\mathbf{S} = \langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta}) + \mathbf{b} \quad (\text{A.1})$$

où :

- les notations en gras correspondent aux vecteurs et matrices,
- $\langle \mathbf{S} \rangle (\boldsymbol{\theta})$  est la moyenne du signal au sens de l'espérance mathématique de sa densité de probabilité. Elle dépend de manière déterministe des divers paramètres à estimer que nous regroupons dans un vecteur  $\boldsymbol{\theta}$
- $\mathbf{b}$  représente le bruit de mesure, il s'agit d'un vecteur gaussien et centré.

### Vraisemblance

La vraisemblance du signal se calcule alors grâce à l'équation suivante (loi de probabilité d'un signal normal multivarié) :

$$L(\boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2} \cdot \sqrt{\det \boldsymbol{\Gamma}}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))\right) \quad (\text{A.2})$$

où  $\boldsymbol{\Gamma}$  est la matrice de covariance du signal et où  $^t$  représente la transposée d'une matrice.

La log-vraisemblance est donc donnée par l'expression suivante :

$$l(\boldsymbol{\theta}) = -\frac{N}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \ln \det \boldsymbol{\Gamma} - \frac{1}{2} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \quad (\text{A.3})$$

Le dernier terme de cette expression étant un scalaire, on peut le remplacer par sa trace. Nous notons  $Tr(\mathbf{A})$  l'opérateur permettant de calculer la trace de la matrice  $\mathbf{A}$ . Nous utilisons également une propriété de la trace :  $Tr(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{C}) = Tr(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{A}) = Tr(\mathbf{C} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$ . L'expression de la log-vraisemblance devient donc :

$$l(\boldsymbol{\theta}) = -\frac{N}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \ln \det \boldsymbol{\Gamma} - \frac{1}{2} \cdot Tr\left((\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1}\right) \quad (\text{A.4})$$

### Calcul des coefficients de la matrice de Fisher dans le cas général

Les BCR sont calculées à partir de la matrice d'information de Fisher (MIF). L'élément  $(k, l)$  de cette matrice est défini de la manière suivante :

$$\mathbf{MIF}_{k,l} = - \left\langle \frac{\partial^2 (l(\boldsymbol{\theta}))}{\partial \theta_k \partial \theta_l} \right\rangle \quad (\text{A.5})$$

avec  $\theta_k$  et  $\theta_l$  deux paramètres à estimer (deux éléments du vecteur  $\boldsymbol{\theta}$ ), et où les crochets représentent l'espérance mathématique.

Pour calculer les éléments constituant la matrice d'information de Fisher, il faut donc calculer la dérivée seconde de la log-vraisemblance par rapport à chaque élément du vecteur  $\boldsymbol{\theta}$ . Dans un premier temps, pour rester dans un cadre général, nous gardons les notations matricielles. Le calcul des dérivées

s'effectue alors en utilisant les formules de dérivation appliquées aux matrices [90], en particulier :  $\partial Tr(\mathbf{X}) = Tr(\partial \mathbf{X})$ ,  $\partial \ln(\det \mathbf{X}) = Tr(\mathbf{X}^{-1} \partial \mathbf{X})$  et  $\partial(\mathbf{X}^{-1}) = -\mathbf{X}^{-1} \cdot (\partial \mathbf{X}) \cdot \mathbf{X}^{-1}$ .

La dérivée première de la log-vraisemblance est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial l(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_k} = & -\frac{1}{2} Tr \left( \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_k} \right) \\ & -\frac{1}{2} Tr \left( -\frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle}{\partial \theta_k} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \right. \\ & - (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle^t}{\partial \theta_k} \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \\ & \left. - (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_k} \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

En utilisant les propriétés de la trace et transposée suivantes :  $Tr(A.B.C) = Tr(B.C.A) = Tr(C.A.B)$  et  $(A.B.C)^t = C^t.B^t.A^t$  et le fait que la matrice de covariance  $\boldsymbol{\Gamma}$  est symétrique, cette expression devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial l(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_k} = & -\frac{1}{2} Tr \left( \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{I} - (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1}) \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_k} \right) \\ & + Tr \left( \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \theta_k} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

où  $\mathbf{I}$  est la matrice identité.

Nous calculons ensuite la dérivée de cette dernière expression par rapport à un autre paramètre à estimer :  $\theta_i$ . La dérivée seconde de la log-vraisemblance est donnée par l'expression suivante.



$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 l(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_k \partial \theta_l} = & -\frac{1}{2} Tr \left( \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}^{-1}}{\partial \theta_l} \cdot (\mathbf{I} - (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1}) \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_k} \right. \\
 & - \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \left( (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \right)}{\partial \theta_l} \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_k} \\
 & - \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}^{-1}}{\partial \theta_l} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_k} \\
 & + \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \left( \mathbf{I} - (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \right) \cdot \frac{\partial^2 \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_k \partial \theta_l} \Big) \\
 & + Tr \left( \frac{\boldsymbol{\Gamma}^{-1}}{\partial \theta_l} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \theta_k} \right. \\
 & - \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \theta_k} \\
 & \left. + \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot \frac{\partial^2 \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \theta_k \partial \theta_l} \right)
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

En calculant la moyenne, cette expression se simplifie en utilisant les relations suivantes :

$$\langle \mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}) \rangle = 0 \tag{A.9}$$

Les cinquième et septième termes de l'équation A.8 sont donc nuls.

$$\langle (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \rangle = \boldsymbol{\Gamma} \tag{A.10}$$

donc tous les termes en  $\mathbf{I} - (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1}$  s'annulent également (premier et quatrième termes de l'équation A.8).

Enfin, le deuxième terme de l'équation A.8 s'annule puisque :

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{\partial (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \cdot (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t}{\partial \theta_l} \right\rangle &= -\frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \cdot \langle (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta}))^t \rangle \\
 & - \langle (\mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})) \rangle \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \theta_l} \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

Ne restent donc que les troisième et sixième termes de l'équation A.8. Après simplification, la moyenne de la dérivée seconde de la vraisemblance s'écrit :

$$\left\langle \frac{\partial^2 l(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_k \partial \theta_k} \right\rangle = -\frac{1}{2} \cdot \text{Tr} \left( -\frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}^{-1}}{\partial \theta_l} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_k} \right) + \text{Tr} \left( -\boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \theta_k} \right) \quad (\text{A.12})$$

Enfin, en utilisant de nouveau la relation  $\partial(\mathbf{X}^{-1}) = -\mathbf{X}^{-1} \cdot (\partial \mathbf{X}) \cdot \mathbf{X}^{-1}$ , nous obtenons l'expression suivante pour le coefficient  $(k, l)$  de la matrice de Fisher :

$$\mathbf{MIF}_{k,l} = -\left\langle \frac{\partial^2 l(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_k \partial \theta_k} \right\rangle = \frac{1}{2} \cdot \text{Tr} \left( \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_l} \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial \theta_k} \right) + \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \theta_k} \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \quad (\text{A.13})$$

Dans le cas où la matrice de covariance du signal  $\boldsymbol{\Gamma}$  est indépendante des paramètres à estimer, l'expression du coefficient  $(k, l)$  de la matrice de Fisher se réduit à :

$$\mathbf{MIF}_{k,l} = \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \theta_k} \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \quad (\text{A.14})$$

Dans le cas de signaux de spectroscopie d'absorption, la variance du signal peut dépendre du niveau de signal (comme nous le montrons dans le manuscrit), et donc des paramètres à estimer. La variance d'un élément  $S_i$  du signal  $\mathbf{S}$  peut se décomposer en trois termes :

$$\sigma_i^2 = \alpha \cdot \langle \mathbf{S} \rangle_i^2 + \beta \cdot \langle \mathbf{S} \rangle_i + \gamma \quad (\text{A.15})$$

Le premier terme est un bruit multiplicatif pouvant provenir des fluctuations de la source ou du phénomène de speckle par exemple. Le deuxième terme correspond au bruit de photon, et le troisième terme, indépendant du signal, correspond au bruit du détecteur.

**Remarque :** Nous définissons le Rapport Signal à Bruit de la manière suivante :

$$RSB = \frac{\langle \mathbf{S} \rangle_i}{\sigma_i} \quad (\text{A.16})$$

En considérant qu'il n'y a pas de corrélation entre les différents éléments constituant le vecteur  $\mathbf{S}$ , l'expression de l'élément  $(k, l)$  de la matrice de Fisher s'écrit :

$$\mathbf{MIF}_{k,l} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot \frac{\partial \sigma_i^2}{\partial \theta_l} \cdot \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot \frac{\partial \sigma_i^2}{\partial \theta_k} \right) + \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_k} \cdot \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \quad (\text{A.17})$$

Or, la dérivée de la variance par rapport à un élément  $\theta_k$  à estimer est la suivante :

$$\frac{\partial \sigma_i^2}{\partial \theta_k} = (2 \cdot \alpha \cdot \langle \mathbf{S} \rangle_i + \beta) \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle_i}{\partial \theta_k} \quad (\text{A.18})$$

En combinant ces deux dernières équations, l'expression du coefficient de la matrice de Fisher est la suivante :

$$\mathbf{MIF}_{k,l} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot \left( \frac{(2 \cdot \alpha \cdot \langle \mathbf{S} \rangle_i + \beta)^2}{2 \cdot \sigma_i^2} + 1 \right) \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_k} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \quad (\text{A.19})$$

Dans le cas où le bruit de photon domine ( $\sigma_i^2 = \beta \langle \mathbf{S} \rangle_i$ ), cette expression se réduit à :

$$\mathbf{MIF}_{k,l} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot \left( \frac{\beta}{2 \cdot \langle \mathbf{S} \rangle_i} + 1 \right) \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_k} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \quad (\text{A.20})$$

Or,  $\frac{\beta}{\langle \mathbf{S} \rangle_i} = \frac{1}{RSB^2}$ . Donc, pour un RSB de 10, le terme  $\frac{\beta}{2 \cdot \langle \mathbf{S} \rangle_i} = 1/200$ . il est donc négligeable devant 1.

Dans le cas où le bruit multiplicatif domine ( $\sigma_i^2 = \alpha \langle \mathbf{S} \rangle_i^2$ ), l'expression du coefficient ( $k, l$ ) de la matrice de Fisher est la suivante :

$$\mathbf{MIF}_{k,l} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot (2 \cdot \alpha + 1) \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_k} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \quad (\text{A.21})$$

Or,  $\alpha = \frac{1}{RSB^2}$ . Donc, pour un RSB de 10, le terme  $2 \cdot \alpha = 2/100$ . il est donc négligeable devant 1.

Au final, dans tous les régimes de bruit, il est justifié de négliger la dépendance de la matrice de covariance aux paramètres à estimer tant que le rapport signal à bruit est supérieur à 10. Le coefficient ( $k, l$ ) de la matrice de Fisher peut donc être approximé par :

$$\mathbf{MIF}_{k,l} = \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})^t}{\partial \theta_k} \cdot \boldsymbol{\Gamma}^{-1} \cdot \frac{\partial \langle \mathbf{S} \rangle(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_l} \quad (\text{A.22})$$

# Table des figures

1.1	Modes de vibration de la molécule d'eau . . . . .	8
1.2	Bandes de transmission de l'atmosphère sur 2 km au sol [6]. . . . .	14
1.3	Transmission atmosphérique simulée pour une propagation de 100 m dans l'atmosphère. La transmission est limitée par l'absorption de l'eau (10 000 ppm) sur les extrémités de la fenêtre et le pic d'absorption autour de 4,2 μm est dû à l'absorption du CO <sub>2</sub> (380 ppm). 14	
1.4	Sections efficaces d'absorption de différents gaz entre 3 μm et 5 μm	15
1.5	Principe de fonctionnement d'un OPO doublement résonnant à cavités séparées . . . . .	20
1.6	Détermination du point de fonctionnement d'un DROPO à partir d'un diagramme de Giordmaine et Miller [8]. Dans ce diagramme, les axes vert et rouge représentent les fréquences Signal et Complémentaire. Ceux-ci sont orientés dans des sens opposés afin de satisfaire à la conservation de l'énergie, à chaque position de l'axe la relation $\omega_P = \omega_S + \omega_C$ est vérifiée. Les pics représentent les modes des caivités Signal et Complémentaire. Les cavités ayant des longueurs légèrement différentes, l'écart entre deux modes consécutifs (Intervalle Spectral Libre, ISL) est différent pour chaque cavité. Les rectangles jaunes surlignent les couples de fréquences $\omega_S$ et $\omega_C$ pour lesquelles les deux cavités seront résonnantes simultanément. La zone bleue correspond à la bande de gain paramétrique et l'on voit que l'OPO sera monomode s'il n'y a qu'une coïncidence dans la bande de gain. . . . .	21
1.7	Schéma de principe d'un DROPO à cavités imbriquées [11] . . . . .	22
1.8	Montage expérimental de la mesure de transmission d'une cellule de gaz [11], spectre de transmission de N <sub>2</sub> O et comparaison avec une modélisation HITRAN . . . . .	23

1.9	Modification de la longueur d'onde d'émission par saut de mode. La modification de la longueur d'une des deux cavité translate les résonnances de celle-ci et les coïncidences se déplacent vers le mode suivant. . . . .	24
1.10	Suite de fréquences émises par le DROPO par modification successive de la longueur des deux cavités. Chacune des lignes représente les fréquences émises par saut de mode lors de la modification de la longueur d'une cavité, le passage d'une ligne à l'autre s'effectue en modifiant finement la longueur de l'autre cavité. La dernière ligne correspond à la concaténation de toutes les fréquences émises. . . .	24
1.11	Montage expérimental de la mesure des raies d'absorption de $CO_2$ atmosphérique sur une distance de 10 m [12]. La figure de droite représente la transmission mesurée (bleu) ainsi que la transmission simulée à l'aide des données HITRAN (rouge). . . . .	25
1.12	Schéma de principe de l'OPO utilisé pendant la thèse (qui sera détaillé dans la suite du manuscrit). . . . .	26
1.13	Sources monochromatiques accordables dans l'Infrarouge utilisées pour la spectroscopie [9] . . . . .	27
1.14	Spectre d'émission d'une source Supercontinuum commerciale dans le visible et proche infrarouge et comparaison avec une lampe à incandescence et une LED infrarouge [29]. . . . .	30
1.15	Architecture de la source Supercontinuum bande II développée au laboratoire. Le rayonnement issu d'un oscillateur Thulium est amplifié dans une fibre LMA ( <i>Large Mode Area</i> ) et est ensuite injecté dans la fibre en verre fluoré ZBLAN afin de générer un Supercontinuum. . . . .	31
1.16	Supercontinuum obtenus apres propagation dans 5,3 m de fibre en verre fluoré (diamètre de cœur : 10,6 $\mu m$ , Ouverture Numérique : 0,2) pour différentes puissances crêtes du laser de pompe en régime de dispersion anormale [35] . . . . .	33
1.17	Spectre d'émission d'une source Supercontinuum ZBLAN pompée en régime de dispersion normale [37] . . . . .	34
1.18	Mélange 4 ondes a) interprétation en terme d'échange de photons, b) impact sur le spectre émis . . . . .	35
1.19	Effet Raman a) interprétation en terme d'échange de photons, b) impact sur le spectre émis . . . . .	36

1.20	Simulation de la génération d'un Supercontinuum dans une fibre en ZBLAN [32] . . . . .	37
1.21	Etude du bruit des spectres par simulations de la génération d'un Supercontinuum proche infrarouge [43]. Les histogrammes représentent les statistiques des bruits dans les différentes zones du spectre Supercontinuum. . . . .	38
1.22	Schéma de principe d'un spectromètre par dispersion temporelle dans une fibre à compensation de dispersion, appliqué à la mesure de concentration en $CH_4$ [52]. Les fibres SMF sont des fibres monomodes standard, la fibre DCM correspond à un module de compensation de dispersion utilisé dans les télécom, les instruments OSA et Osc. sont respectivement un analyseur de spectre optique et un oscilloscope. . . . .	40
1.23	Montage expérimental permettant la mesure de la concentration atmosphérique en eau sur plusieurs centaines de mètres [57] . . . . .	41
1.24	Schéma du montage expérimental de détection d'explosif à distance utilisant une source Supercontinuum en bande II [37] . . . . .	42
1.25	Spectre d'émission de LED infrarouge [59] . . . . .	43
1.26	Conversion vers l'infrarouge moyen d'une source femtoseconde. Les puissances indiquées correspondent aux puissances totales émises. [60] . . . . .	44
2.1	Interprétation des Bornes de Cramer-Rao . . . . .	52
2.2	Schéma de principe d'une mesure de concentration de gaz spectroscopie d'absorption OPO . . . . .	55
2.3	Statistique du rapport de deux variables aléatoires gaussiennes pour deux valeurs $RSB_y = \langle y \rangle / \sigma_y$ différentes et gaussiennes de même écart-type . . . . .	60
2.4	Position optimale du peigne pour l'estimation de 500 000 ppm.m de $H_2O$ . . . . .	65
2.5	Evolution de la BCR relative (%) en fonction de la position de la première fréquence de la suite pour l'estimation de 500 000 ppm.m de $H_2O$ . . . . .	65
2.6	Évolution de la BCR relative (%) en fonction de la position de la première longueur d'onde du peigne pour l'estimation des produits CL des différents gaz . . . . .	67

2.7	Transmission pour chaque espèce (gauche) et position optimale des suites de fréquences pour l'estimation des produits CL des différents gaz (droite) . . . . .	67
2.8	Transmission simulée pour épaisseur optique ( $\rho.CL$ ) maximale de 1 au niveau des pics . . . . .	73
2.9	Comparaison des trois estimateurs dans le cas d'un bruit de variance constante . . . . .	74
2.10	Comparaison des trois estimateurs dans le cas d'un bruit de variance proportionnelle au signal (bruit de photon) . . . . .	75
2.11	Comparaison des trois estimateurs dans le cas d'un bruit de variance proportionnelle au carré du signal (bruit multiplicatif) . . . . .	76
2.12	Transmission et fréquences utilisées . . . . .	78
2.13	Comparaison des estimations aux performances théoriques, estimateur MCP . . . . .	78
2.14	Comparaison des estimations aux performances théoriques, estimateur MCP en retirant les points où la transmission est trop faible . . . . .	79
2.15	Schéma de principe d'une mesure de concentration de gaz à distance par spectroscopie d'absorption Supercontinuum . . . . .	80
2.16	Estimation polynômiale de la ligne de base [57] . . . . .	86
2.17	Estimation itérative de la ligne de base par un polynôme [69] . . . . .	87
2.18	Comparaison des estimations de ligne de base par les méthodes utilisés par Lieber [69] et Brown [57] à la vraie ligne de base. Cette dernière est simulée par une fonction affine plus un cosinus de période 100 nm. Le mélange de gaz est composé d'eau (50 000 ppm.m) et de $CH_4$ (100 000 ppm.m). . . . .	88
2.19	Illustration de l'étape de filtrage sur un signal modélisé : $CL_{CH_4} = 100\ 000\ ppm.m$ , $CL_{H_2O} = 50\ 000\ ppm.m$ , échantillonnage sur 1001 points, résolution 1 nm, fréquence de coupure $\nu_c = 0,2\ nm^{-1}$ .	90
2.20	Transmission calculée avec une résolution de 2 nm pour deux produits CL (2 000 ppm.m et 20 000 ppm.m) avec et sans approximation autour de 1360 nm. On remarque que les courbes bleues (en trait plein et en pointillés) se superposent, ce qui montre la validité de l'approximation dans ces conditions, ce qui n'est pas le cas pour les courbes rouges. . . . .	95
2.21	Biais relatif d'estimation de l'eau entre 1300 nm et 1500 nm pour différentes résolutions en fonction du produit CL . . . . .	96

2.22	Transmission haute résolution des quatres espèces chimiques du mélange et signal simulé . . . . .	98
2.23	Histogrammes des 5000 estimations . . . . .	100
2.24	Section efficace d'absorption simulée . . . . .	101
2.25	Fonctions d'appareil utilisées et transmissions simulées . . . . .	102
2.26	Fonctions d'appareil utilisées pour estimer les produits CL . . . . .	103
2.27	Biais relatif d'estimation des produits CL en fonction de la transmission au niveau des pics d'absorption et transmissions simulées avec les différentes fonctions d'appareil . . . . .	103
3.1	Transmission atmosphérique pour une distance de propagation de 60 m, une hygrométrie de 40 % à 22 °C, et une concentration en méthane de 1,8 ppm. Les interférences entre les raies d'absorption de ces deux espèces sont particulièrement visibles sur la figure de droite. Celle-ci représente le domaine spectral choisi pour les expériences.	108
3.2	Schéma de principe du DROPO utilisé pendant la thèse ainsi que de l'amplificateur. Les rayonnements Complémentaire ( <i>Idler</i> ), Signal et Pompe, sont représentés respectivement en rouge, vert et bleu. L'action des cales piézoélectrique (PZT) est représentée par les flèches rouge et verte. . . . .	109
3.3	Montage expérimental de mesure de concentration atmosphérique en eau et en méthane. Les faisceaux vert et rouge correspondent respectivement aux longueurs d'onde Signal et Complémentaire. La photo illustre la propagation du faisceau dans le couloir. La cible est une feuille blanche à l'extrémité du couloir. . . . .	111
3.4	Evolution de la longueur d'onde Complémentaire en fonction du temps (la longueur des cavités variant en fonction du temps) après retrait des points aberrants. . . . .	113
3.5	Signaux acquis sur chacune des voies. Chaque point représente une tension issue de l'intégration de plusieurs centaines d'impulsions. . .	114
3.6	Rapport des deux voies et signal moyen. . . . .	115
3.7	Meilleure régression en supposant la ligne de base constante. . . . .	116
3.8	Résidu associé à la meilleure régression par utilisation d'une ligne de base constante. Le résidu n'est pas une variable aléatoire centrée sur zéro. L'hypothèse d'une ligne de base constante n'est pas valide.	117
3.9	Exemple de régression sur une réalisation du signal. . . . .	120
3.10	Histogramme des estimations sur 2000 réalisations de bruit. Nous constatons que l'estimateur atteint les BCR (gaussienne rouge). . .	121



3.11	Exemple de résidu sur un signal simulé. . . . .	121
3.12	Exemple d'estimation sur des données expérimentales . . . . .	122
3.13	Exemple du résidu d'estimation sur des données expérimentales . . .	123
3.14	Ecart type associé au calcul du signal moyen. . . . .	124
3.15	Estimation de la concentration en méthane. . . . .	126
3.16	Estimation de la concentration en eau (bleu) et comparaison avec les relevés hygrométriques (rose). La zone spectrale utilisée pour les régressions est $3308 \text{ nm} - 3318 \text{ nm}$ . . . . .	127
3.17	Exemple d'estimation utilisant un nombre restreint de points, la conséquence étant une augmentation de l'incertitude. . . . .	127
4.1	Montage expérimental utilisé pour la mesure simultanée de la concen- tration atmosphérique en eau et de la quantité de méthane présente dans une cellule de gaz. . . . .	133
4.2	Schéma de principe d'un spectromètre à réseau . . . . .	134
4.3	Fonction d'appareil d'un spectromètre à fentes : les rectangles blanc correspondent à la fente de sortie, les rectangles colorés représentent les images de la fente d'entrée à différentes longueurs d'ondes. . . .	134
4.4	Fonction d'appareil mesurée (rouge) et régression par une fonction trapèze (bleu). La diode laser utilisée est une diode DFB ( <i>Distributed Feedback</i> ) ayant une largeur à mi-hauteur de l'ordre du MHz. . . . .	135
4.5	Spectre d'émission de la source NKT SuperK Compact (courbe rouge) [29] . . . . .	136
4.6	Histogramme de la puissance optique mesurée sur sa moyenne autour de $1300 \text{ nm}$ , avec une résolution de $1 \text{ nm}$ . Cet histogramme montre les fluctuations d'amplitude du spectre du laser Supercontinuum. L'écart type est de $1,4 \%$ , ce qui correspond à un rapport signal à bruit de $RSB \approx 70$ . . . . .	137
4.7	Variance en fonction de la puissance optique moyenne mesurée autour de $1300 \text{ nm}$ avec une résolution de $1 \text{ nm}$ . Lorsque le bruit multiplicatif domine, le rapport signal à bruit est de $RSB = P/\sigma =$ $1/\sqrt{\alpha} \approx 70$ . . . . .	138
4.8	Exemple de signal acquis : échantillonnage sur $501 \text{ points}$ , résolution de $1 \text{ nm FWHM}$ . . . . .	139
4.9	Rapport signal à bruit évalué sur les 250 spectres en fonction de la longueur d'onde. . . . .	139
4.10	Exemple de régression effectuée sur une mesure ainsi que le résidu, la fréquence de coupure du filtre étant de $0,5 \text{ nm}^{-1}$ . . . . .	140

4.11 Exemple de signaux acquis pour trois positions différentes du réflecteur. Nous observons que la ligne de base change en fonction de la position du réflecteur. Ceci est dû aux changements de conditions d'injection du rayonnement Supercontinuum dans la fibre optique monomode de l'analyseur de spectre. . . . .	141
4.12 Estimation du produit CL en eau en fonction de la distance parcourue par rapport à une position initiale du réflecteur. La pente de cette droite correspond à l'hygrométrie moyenne. . . . .	141
4.13 Estimation de la mesure de concentration en eau sur une journée et comparaison avec le relevé hygrométrique. . . . .	142
4.14 Estimation de la quantité de méthane présente dans la cellule. Celle-ci est remplie à 1 bar, le produit CL équivalent est donc de 100 000 ppm.m. . . . .	143
4.15 Histogramme des estimations et comparaison aux BCR donné par les gaussiennes. . . . .	144
4.16 Evolution de l'estimation du produit CL pour l'eau en fonction du temps. Nous remarquons l'évolution de l'hygrométrie dans la pièce sur une heure. . . . .	144
4.17 Architecture du laser de pompe émettant à 1995 nm [34]. . . . .	145
4.18 Spectres de la source Supercontinuum obtenus pour deux fibres optiques différentes (taille de coeur et longueur). L'élargissement est plus important pour la fibre présentant la plus grande longueur d'interaction et ayant un coeur plus petit ce qui permet un confinement du rayonnement plus important. . . . .	147
4.19 Connectique Silice-ZBLAN : a) photographie du connecteur réalisé b) image prise à la loupe binoculaire d'une des extrémités du connecteur. . . . .	148
4.20 Schéma de principe d'un spectrographe. . . . .	150
4.21 Barrette de détecteurs PbSe utilisée ainsi que son électronique de contrôle et de refroidissement. . . . .	152
4.22 Physique du détecteur PbSe . . . . .	153
4.23 Schéma électrique du détecteur PbSe . . . . .	154
4.24 Tension S (V) en fonction de la puissance optique mesurée à l'analyseur de spectres (nW) . . . . .	155

4.25	Evolution du signal S (V) pour deux pixels de la barrette choisie arbitrairement en fonction du temps d'intégration $\tau$ (ms). La différence de coefficient de proportionnalité entre ces deux pixels montre la non homogénéité de la réponse des différents pixels. . . . .	156
4.26	Correction à apporter à la réponse de chaque pixel . . . . .	156
4.27	Exemple de signal avant et après correction du gain de chaque pixel.	157
4.28	Modification d'un spectromètre Micro-HR en un spectrographe à l'aide de la barrette de détecteurs . . . . .	158
4.29	Spectre mesuré et transmission simulée permettant de calibrer le spectrographe en longueur d'onde. Sur le signal mesuré, nous pouvons remarquer que les longueurs d'onde croissantes correspondent aux pixels décroissants. . . . .	159
4.30	Relation Longueur d'onde - Pixel. Nous effectuons une régression quadratique . . . . .	160
4.31	Mesure de la fonction d'appareil. Chaque couleur correspond à une position de la barrette de détecteurs. Nous remarquons que l'utilisation d'une seule des positions est insuffisante pour estimer correctement la fonction d'appareil. . . . .	161
4.32	Evolution de la fonction d'appareil en fonction de la longueur d'onde (gauche) et superposition des différentes fonctions d'appareil (droite). Nous pouvons constater que celle-ci ne varie pas notablement sur le domaine spectral acquis. . . . .	162
4.33	Montage expérimental de mesure de quantité de gaz dans une cellule. Le faisceau laser est représenté en rouge : il est collimaté et focalisé dans le spectrographe à l'aide de miroirs paraboliques hors d'axe, il passe à travers deux filtres permettant de ne garder que le rayonnement au delà de $3 \mu m$ avant de passer à travers la cellule de gaz. . . . .	163
4.34	Acquisition de 100 spectres (bleu) avec le spectrographe réalisé ainsi que la moyenne (rouge) après passage du faisceau à travers la cellule de gaz. . . . .	164
4.35	Exemple de deux spectres acquis à quelques secondes d'intervalle avec le spectrographe réalisé. Nous observons les variations de niveau de ligne de base d'un spectre à l'autre : le niveau du signal orange est inférieur d'environ 10% par rapport au niveau du signal bleu. . .	165
4.36	Ecart type du bruit calculé sur les 100 signaux. . . . .	166

---

4.37	100 spectres après application du filtre (fréquence de coupure $\nu_C = 1/30 \text{ nm}^{-1}$ . Les points A, B, C et D correspondent aux longueurs d'onde pour lesquelles on trace l'histogramme. . . . .	167
4.38	Histogrammes pour différentes longueurs d'onde. Les figures de gauche représentent les histogrammes pour des longueurs d'onde en dehors des raies d'absorption, celles de droite des longueurs d'onde au creux des raies d'absorption. . . . .	167
4.39	Matrice du degré de corrélation estimée à partir des signaux filtrés. Nous pouvons voir qu'il n'y a que de faibles corrélations entre les différentes longueurs d'onde. . . . .	168
4.40	Estimation de la diagonale de la matrice de covariance des signaux filtrés. . . . .	169
4.41	Exemple de régression effectuée sur un signal filtré et résidu associé.	170
4.42	Régression effectuée sur le signal en gardant le pic d'absorption saturé à $3315 \text{ nm}$ . . . . .	171
4.43	Histogramme des 100 estimations de quantité de méthane présente dans la cellule. La valeur moyenne est de $104\,000 \text{ ppm.m}$ , l'écart type statistique est de $9\,000 \text{ ppm.m}$ alors que l'écart type calculé à partir de la BCR est de $760 \text{ ppm.m}$ . . . . .	172
4.44	Histogramme des 100 estimations de quantité de méthane présente dans la cellule par maximum de vraisemblance. La valeur moyenne est de $103\,000 \text{ ppm.m}$ , l'écart type statistique est de $1\,860 \text{ ppm.m}$ alors que l'écart type calculé à partir de la BCR est de $760 \text{ ppm.m}$ .	173



# Liste des tableaux

1.1	Fréquences de vibration des modes fondamentaux de $CH_4$ et de $H_2O$ . Les fréquences en gris sont inactives dans l'infrarouge. [1] . . .	8
1.2	Liste des principaux processus non linéaires d'ordre 2 et 3. Par convention, on note $\chi^{(2)}(\omega_s; \omega_1, \omega_2)$ le terme non linéaire d'ordre 2 pour lequel $\omega_1$ et $\omega_2$ sont les fréquences des photons incidents et $\omega_s = \omega_1 + \omega_2$ la fréquence du photon issu du processus non linéaire. Pour l'ordre 3 on note $\chi^{(3)}(\omega_s; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ avec $\omega_s = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ [7].	17
2.1	BCR relatives de chaque estimation de gaz pour les différentes optimisations . . . . .	68
2.2	Estimateur à utiliser en fonction du régime de bruit et de l'épaisseur optique maximale . . . . .	77
2.3	Moyennes et écarts types statistiques (ppm.m) des 5000 estimations.	99
2.4	Produits CL pour chaque espèce, écarts types minimaux avec et sans étape de filtrage. . . . .	99



# Bibliographie

- [1] “HITRAN DATABASE.” <http://ether.ipsl.jussieu.fr/etherTypo/?id=950>. (Cité en pages 7, 8, 11 et 201.)
- [2] M. DALIBART and L. SERVANT, “Spectroscopie dans l’infrarouge,” *Techniques de l’ingénieur Spectrométries*, 2013. (Cité en page 7.)
- [3] “GEISA : spectroscopic database.” <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>. (Cité en page 8.)
- [4] E. Whiting, “An empirical approximation to the voigt profile,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 8, no. 6, pp. 1379 – 1384, 1968. (Cité en page 11.)
- [5] E. Mlawer, S. Clough, P. Brown, and D. Tobin, “Collusion-induced effects and the water vapor continuum,” *Proceedings of the Atmospheric Radiation Measurement (ARM) Science Team Meeting*, pp. 503–511, 1998. (Cité en page 11.)
- [6] Y. COJAN, “Propagation du rayonnement dans l’atmosphère,” *Techniques de l’ingénieur*, no. ref. article : e4030, 2013. (Cité en pages 14 et 191.)
- [7] A. Boutier and M. Lefebvre, *Méetrologie laser pour la mécanique des fluides, Chapitre 5, Sources et techniques non linéaires appliquées au diagnostic optique*. Ed. Lavoisier, 2012. (Cité en pages 17 et 201.)
- [8] J. Giordmaine and R. Miller, *Optical Parametric Oscillation in LiNbO<sub>3</sub>, in P.L. Kelly, B. Lax, P.E. Tannenwald, Physics of Quantum Electronics*. McGraw-Hill, New-York, 1966. (Cité en pages 21 et 191.)
- [9] I. Sorokina, *Solid-States Mid-Infrared Laser Sources*. Springer Verlag, 2003. (Cité en pages 21, 27 et 192.)



- [10] S. Persijn, F. Harren, and A. Veen, “Quantitative gas measurements using a versatile opo-based cavity ringdown spectrometer and the comparison with spectroscopic databases,” *Applied Physics B*, vol. 100, no. 2, pp. 383–390, 2010. (Cité en page 22.)
- [11] A. Berrou, M. Raybaut, A. Godard, and M. Lefebvre, “High-resolution photoacoustic and direct absorption spectroscopy of main greenhouse gases by use of a pulsed entangled cavity doubly resonant opo,” *Applied Physics B*, vol. 98, no. 1, pp. 217–230, 2010. (Cité en pages 22, 23 et 191.)
- [12] B. Hardy, M. Raybaut, J. Dherbecourt, J. Melkonian, A. Godard, A. Mohamed, and M. Lefebvre, “Vernier frequency sampling : a new tuning approach in spectroscopy application to multi-wavelength integrated path dial,” *Applied Physics B*, vol. 107, no. 3, pp. 643–647, 2012. (Cité en pages 25 et 192.)
- [13] P. Maddaloni, P. Malara, G. Gagliardi, and P. De Natale, “Two-tone frequency modulation spectroscopy for ambient-air trace gas detection using a portable difference-frequency source around  $3 \mu\text{m}$ ,” *Applied Physics B*, vol. 85, no. 2-3, pp. 219–222, 2006. (Cité en page 27.)
- [14] A. Bauer, K. Rößner, T. Lehnhardt, M. Kamp, S. Höfling, L. Worschech, and A. Forchel, “Mid-infrared semiconductor heterostructure lasers for gas sensing applications,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, no. 1, p. 014032, 2011. (Cité en page 28.)
- [15] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, “Quantum cascade laser,” *Science*, vol. 264, no. 5158, pp. 553–556, 1994. (Cité en page 28.)
- [16] G. N. Rao and A. Karpf, “External cavity tunable quantum cascade lasers and their applications to trace gas monitoring,” *Appl. Opt.*, vol. 50, pp. A100–A115, Feb 2011. (Cité en page 28.)
- [17] M. Troccoli, L. Diehl, D. Bour, S. Corzine, N. Yu, C. Wang, M. Belkin, G. Hoffer, R. Lewicki, G. Wysocki, F. Tittel, and F. Capasso, “High-performance quantum cascade lasers grown by metal-organic vapor phase epitaxy and their applications to trace gas sensing,” *Lightwave Technology, Journal of*, vol. 26, no. 21, pp. 3534–3555, 2008. (Cité en page 28.)

- [18] A. Mohamed, *Méetrologie laser pour la mécanique des fluides, Chapitre 4, Spectroscopie d'absorption par diode laser*. Ed. Lavoisier, 2012. (Cité en page 28.)
- [19] R. Vallon, J. Soutadé, J.-L. Vérant, J. Meyers, S. Paris, and A. Mohamed, "A compact tunable diode laser absorption spectrometer to monitor co2 at 2.7  $\mu\text{m}$  wavelength in hypersonic flows," *Sensors*, vol. 10, no. 6, pp. 6081–6091, 2010. (Cité en page 28.)
- [20] A. Kosterev, G. Wysocki, Y. Bakhirkin, S. So, R. Lewicki, M. Fraser, F. Tittel, and R. Curl, "Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis," *Applied Physics B*, vol. 90, no. 2, pp. 165–176, 2008. (Cité en page 28.)
- [21] L. Tao, K. Sun, M. A. Khan, D. J. Miller, and M. A. Zondlo, "Compact and portable open-path sensor for simultaneous measurements of atmospheric n2o and co using a quantum cascade laser," *Opt. Express*, vol. 20, pp. 28106–28118, Dec 2012. (Cité en page 28.)
- [22] J. McManus, J. Shorter, D. Nelson, M. Zahniser, D. Glenn, and R. McGovern, "Pulsed quantum cascade laser instrument with compact design for rapid, high sensitivity measurements of trace gases in air," *Applied Physics B*, vol. 92, no. 3, pp. 387–392, 2008. (Cité en page 28.)
- [23] A. Grossel, V. Zeninari, L. Joly, B. Parvitte, D. Courtois, and G. Durry, "New improvements in methane detection using a helmholtz resonant photoacoustic laser sensor : A comparison between near-ir diode lasers and mid-ir quantum cascade lasers," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 63, no. 5, pp. 1021 – 1028, 2006. 5th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, 2005 {TDLS} 2005 5th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, 2005. (Cité en page 28.)
- [24] "PSI." <http://www.psicorp.com/>. (Cité en page 28.)
- [25] "PKL Technologies." <http://www.pkltechnologies.com/>. (Cité en page 28.)
- [26] W. Harper, P. Aker, J. Stranburg, and J. Schultz, *Remote Chemical Sensing Using Quantum Cascade Lasers*. PNNL, 2004. (Cité en page 28.)

- [27] M. Taslakov, V. Simeonov, M. Froidevaux, and H. van den Bergh, “Open-path ozone detection by quantum-cascade laser,” *Applied Physics B*, vol. 82, no. 3, pp. 501–506, 2006. (Cité en page 28.)
- [28] M. Kim, C. Canedy, W. Bewley, C. Kim, J. R. Lindle, J. Abell, I. Vurgaftman, and J. Meyer, “Interband cascade laser emitting at  $\lambda = 3.75 \mu\text{m}$  in continuous wave above room temperature,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 191110–191110–3, May 2008. (Cité en page 29.)
- [29] “NKT Photonics.” <http://www.nktphotonics.com/side5224.html>. (Cité en pages 30, 136, 192 et 196.)
- [30] “Fianium.” <http://www.fianium.com/index.htm>. (Cité en page 30.)
- [31] “Leukos.” <http://www.leukos-systems.com/spip.php?rubrique1>. (Cité en page 30.)
- [32] M. Duhant, *Etude des sources supercontinuum à fibres transparentes dans le moyen infrarouge*. Thèse de doctorat, 2012. (Cité en pages 31, 37, 146 et 193.)
- [33] J. Dudley and R. Taylor, *Supercontinuum generation in optical fibers*. Cambridge, 2001. (Cité en pages 32, 36 et 37.)
- [34] W. Renard, *Etude et réalisation de sources lasers fibrées impulsionnelles de forte puissance autour de  $2 \mu\text{m}$* . Thèse de doctorat, 2012. (Cité en pages 32, 145 et 197.)
- [35] M. Duhant, W. Renard, G. Canat, C. Planchat, F. Smektala, J. Troles, and P. Bourdon, “Improving mid-infrared supercontinuum generation efficiency by pumping a fluoride fiber directly into the anomalous regime at 1995 nm,” in *Lasers and Electro-Optics Europe (CLEO EUROPE/EQEC), 2011 Conference on and 12th European Quantum Electronics Conference*, pp. 1–1, 2011. (Cité en pages 33, 146 et 192.)
- [36] J. Swiderski, M. Michalska, and G. Maze, “Mid-ir supercontinuum generation in a zblan fiber pumped by a gain-switched mode-locked tm-doped fiber laser and amplifier system,” *Opt. Express*, vol. 21, pp. 7851–7857, Apr 2013. (Cité en page 33.)
- [37] M. Kumar, M. N. Islam, F. L. Terry, M. J. Freeman, A. Chan, M. Neelakandan, and T. Manzur, “Stand-off detection of solid targets with diffuse

- reflection spectroscopy using a high-power mid-infrared supercontinuum source,” *Appl. Opt.*, vol. 51, pp. 2794–2807, May 2012. (Cité en pages 33, 34, 41, 42, 192 et 193.)
- [38] J. Swiderski and M. Michalska, “Over three-octave spanning supercontinuum generated in a fluoride fiber pumped by er amp ; er :yb-doped and tm-doped fiber amplifiers,” *Optics Laser Technology*, vol. 52, no. 0, pp. 75 – 80, 2013. (Cité en page 33.)
- [39] A. Marandi, C. W. Rudy, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov, K. L. Vodopyanov, and R. L. Byer, “Mid-infrared supercontinuum generation in tapered chalcogenide fiber for producing octave-spanning frequency comb around 3  $\mu\text{m}$ ,” *Optics Express*, vol. 20, p. 24218, Oct. 2012. (Cité en page 34.)
- [40] W. Gao, M. E. Amraoui, M. Liao, H. Kawashima, Z. Duan, D. Deng, T. Cheng, T. Suzuki, Y. Messaddeq, and Y. Ohishi, “Mid-infrared supercontinuum generation in a suspended-core as<sub>2</sub>s<sub>3</sub> chalcogenide microstructured optical fiber,” *Opt. Express*, vol. 21, pp. 9573–9583, Apr 2013. (Cité en page 34.)
- [41] “NP Photonics.” <http://www.npphotonics.com/>. (Cité en page 34.)
- [42] “COVERAGE IR, Alphanov.” <http://www.alphanov.com>. (Cité en page 34.)
- [43] B. Wetzell, K. J. Blow, S. K. Turitsyn, G. Millot, L. Larger, and J. M. Dudley, “Random walks and random numbers from supercontinuum generation,” *Opt. Express*, vol. 20, pp. 11143–11152, May 2012. (Cité en pages 38 et 193.)
- [44] A. Kudlinski, B. Barviau, A. Leray, C. Spriet, L. Hélot, and A. Mussot, “Control of pulse-to-pulse fluctuations in visible supercontinuum,” *Opt. Express*, vol. 18, pp. 27445–27454, Dec 2010. (Cité en page 38.)
- [45] J. M. Dudley, G. Genty, and B. J. Eggleton, “Harnessing and control of optical rogue waves insupercontinuum generation,” *Opt. Express*, vol. 16, pp. 3644–3651, Mar 2008. (Cité en page 38.)
- [46] K. L. Corwin, N. R. Newbury, J. M. Dudley, S. Coen, S. A. Diddams, K. Weber, and R. S. Windeler, “Fundamental noise limitations to super-

- continuum generation in microstructure fiber,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 113904, Mar 2003. (Cité en page 38.)
- [47] S. T. Sorensen, C. Larsen, U. Moller, P. M. Moselund, C. L. Thomsen, and O. Bang, “Influence of pump power and modulation instability gain spectrum on seeded supercontinuum and rogue wave generation,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 29, pp. 2875–2885, Oct 2012. (Cité en page 38.)
- [48] C. Kaminski, R. Watt, A. Elder, J. Frank, and J. Hult, “Supercontinuum radiation for applications in chemical sensing and microscopy,” *Applied Physics B*, vol. 92, no. 3, pp. 367–378, 2008. (Cité en page 39.)
- [49] C. A. Michaels, T. Masiello, and P. M. Chu, “Fourier transform spectrometry with a near-infrared supercontinuum source,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 63, pp. 538–543, May 2009. (Cité en page 39.)
- [50] J. Mandon, E. Sorokin, I. T. Sorokina, G. Guelachvili, and N. Picqué, “Supercontinua for high-resolution absorption multiplex infrared spectroscopy,” *Opt. Lett.*, vol. 33, pp. 285–287, Feb 2008. (Cité en page 39.)
- [51] Y. Ferrec, *Spectro-imagerie aéroportée par transformation de Fourier avec un interféromètre statique à décalage latéral : réalisation et mise en oeuvre*. Thèse de doctorat, 2008. (Cité en page 39.)
- [52] J. Hult, R. S. Watt, and C. F. Kaminski, “High bandwidth absorption spectroscopy with a dispersed supercontinuum source,” *Opt. Express*, vol. 15, pp. 11385–11395, Sep 2007. (Cité en pages 39, 40 et 193.)
- [53] R. Watt, C. Kaminski, and J. Hult, “High bandwidth h<sub>2</sub>o absorption spectroscopy in a flame using a dispersed supercontinuum source,” in *Lasers and Electro-Optics, 2008 and 2008 Conference on Quantum Electronics and Laser Science. CLEO/QELS 2008. Conference on*, pp. 1–2, 2008. (Cité en page 40.)
- [54] Y. Sych, R. Engelbrecht, B. Schmauss, D. Kozlov, T. Seeger, and A. Leipertz, “Broadband time-domain absorption spectroscopy with a ns-pulse supercontinuum source,” *Opt. Express*, vol. 18, pp. 22762–22771, Oct 2010. (Cité en page 40.)
- [55] T. Werblinski, S. R. Engel, R. Engelbrecht, L. Zigan, and S. Will, “Temperature and multi-species measurements by supercontinuum absorption

- spectroscopy for ic engine applications,” *Opt. Express*, vol. 21, pp. 13656–13667, Jun 2013. (Cité en page 40.)
- [56] T. Somekawa, N. Manago, H. Kuze, and M. Fujita, “Differential optical absorption spectroscopy measurement of co<sub>2</sub> using a nanosecond white light continuum,” *Opt. Lett.*, vol. 36, pp. 4782–4784, Dec 2011. (Cité en page 40.)
- [57] D. M. Brown, A. Willitsford, K. Shi, Z. Liu, and C. R. Philbrick, “Advanced optical techniques for measurements of atmospheric constituents,” in *28th Review of Atmospheric Transmission Models*, 2006. (Cité en pages 40, 41, 86, 88, 193 et 194.)
- [58] D. M. Brown, K. Shi, Z. Liu, and C. R. Philbrick, “Long-path supercontinuum absorption spectroscopy for measurement of atmospheric constituents,” *Opt. Express*, vol. 16, pp. 8457–8471, Jun 2008. (Cité en pages 40 et 86.)
- [59] A. Krier, M. Yin, V. Smirnov, P. Batty, P. J. Carrington, V. Solovev, and V. Sherstnev, “The development of room temperature leds and lasers for the mid-infrared spectral range,” *physica status solidi (a)*, vol. 205, no. 1, pp. 129–143, 2008. (Cité en pages 43 et 193.)
- [60] T. W. Neely, T. A. Johnson, and S. A. Diddams, “High-power broadband laser source tunable from 3.0 $\mu$ m to 4.4 $\mu$ m based on a femtosecond yb :fiber oscillator,” *Opt. Lett.*, vol. 36, pp. 4020–4022, Oct 2011. (Cité en pages 43, 44 et 193.)
- [61] N. Leindecker, A. Marandi, R. L. Byer, and K. L. Vodopyanov, “Broadband degenerate opo for mid-infrared frequency comb generation,” *Opt. Express*, vol. 19, pp. 6296–6302, Mar 2011. (Cité en page 43.)
- [62] F. Adler, P. Masłowski, A. Foltynowicz, K. C. Cossel, T. C. Briles, I. Hartl, and J. Ye, “Mid-infrared fourier transform spectroscopy with a broadband frequency comb,” *Opt. Express*, vol. 18, pp. 21861–21872, Oct 2010. (Cité en page 43.)
- [63] T. W. Neely, L. Nugent-Glandorf, and S. Diddams, “Broadband mid-ir standoff spectroscopy of explosives with a femtosecond optical parametric oscillator,” in *Lasers, Sources, and Related Photonic Devices*, p. LT2B.3, Optical Society of America, 2012. (Cité en page 43.)

- [64] H. L. V. Trees, *Detection, Estimation and Modulation Theory*. Ed. John Wiley & Sons, 1968. (Cité en pages 50, 53 et 185.)
- [65] T. Fujii, T. Fukuchi, N. Cao, K. Nemoto, and N. Takeuchi, "Trace atmospheric so2 measurement by multiwavelength curve-fitting and wavelength-optimized dual differential absorption lidar," *Appl. Opt.*, vol. 41, pp. 524–531, Jan 2002. (Cité en page 63.)
- [66] P. F. Ambrico, A. Amodeo, P. D. Girolamo, and N. Spinelli, "Sensitivity analysis of differential absorption lidar measurements in the mid-infrared region," *Appl. Opt.*, vol. 39, pp. 6847–6865, Dec 2000. (Cité en page 63.)
- [67] P. Weibring, C. Abrahamsson, M. Sj holm, J. Smith, EdnerH., and S. Svanberg, "Multi-component chemical analysis of gas mixtures using a continuously tuneable lidar system," *Applied Physics B*, vol. 79, no. 4, pp. 525–530, 2004. (Cité en page 69.)
- [68] R. E. Warren, "Optimum detection of multiple vapor materials with frequency-agile lidar," *Appl. Opt.*, vol. 35, pp. 4180–4193, Jul 1996. (Cité en page 70.)
- [69] C. A. Lieber and A. Mahadevan-Jansen, "Automated method for subtraction of fluorescence from biological raman spectra," *Appl. Spectrosc.*, vol. 57, pp. 1363–1367, Nov 2003. (Cité en pages 86, 87, 88 et 194.)
- [70] U. Platt and J. Stutz, *Differential Optical absorption Spectroscopy, Physics of Earth and Space Environments, Chapitre 8 : Evaluation of DOAS Spectra, Sensitivity, and Detection Limits*. Springer, 2008. (Cité en page 88.)
- [71] D. BERTRAND, " talonnage multidimensionnel : application aux données spectrales," *Techniques de l'ingénieur Qualité au laboratoire*, vol. base documentaire : TIB497DUO., no. ref. article : p264, 2013. fr. (Cité en page 105.)
- [72] M. Tenenhaus, J. Gauchi, and C. M nardo, "Régression pls et ses applications," *Revue de statistiques appliquées*, vol. 43, no. 1, 1995. fr. (Cité en page 105.)
- [73] J. Fade, S. Lefebvre, and N. Cézard, "Minimum description length approach for unsupervised spectral unmixing of multiple interfering gas species," *Opt. Express*, vol. 19, pp. 13862–13872, Jul 2011. (Cité en page 105.)

- [74] N. Cézard, A. Dobroc, G. Canat, M. Duhant, S. Lefebvre, and J. Fade, “Supercontinuum laser absorption spectroscopy in the mid-infrared range for remote identification and concentration estimation of a multi-component atmospheric gas mixture,” in *Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)*, vol. 8182, (Prague, Tchèque, République), p. 81820V, Sept. 2011. (Cité en page 105.)
- [75] B. CRETINON, “Hygromètres guide de choix Étalonnage utilisation,” *Techniques de l’ingénieur Mesure des grandeurs thermophysiques*, 2013. (Cité en page 122.)
- [76] AFNOR, “Métrologie et applications de la statistique,” *Normalisation française*, 1999. (Cité en page 123.)
- [77] M. Z. Jacobson, *Fundamentals of atmospheric modeling*. Ed. Cambridge, 2005. (Cité en page 126.)
- [78] P. BOUCHARÉINE, “Spectrométrie optique,” *Techniques de l’ingénieur Métrologie optique et photonique*, 2013. (Cité en page 135.)
- [79] J. M. Lerner, “Imaging spectrometer fundamentals for researchers in the biosciences a tutorial,” *Cytometry Part A*, vol. 69A, no. 8, pp. 712–734, 2006. (Cité en pages 135 et 159.)
- [80] J. James and R. Sternberg, *The design of Optical spectrometer*. Chapman, 1969. (Cité en page 135.)
- [81] J.-L. Adam, “Fluoride glass research in france : fundamentals and applications,” *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 107, no. 2, pp. 265 – 270, 2001. (Cité en page 146.)
- [82] X. Zhu and N. Peyghambarian, “High-power zblan glass fiber lasers : Review and prospect,” *Advances in OptoElectronics*, 2010. (Cité en pages 146 et 147.)
- [83] “Bruker.” <http://www.bruker.com/>. (Cité en page 150.)
- [84] Y. Ferrec, N. Ayari-Matallah, P. Chavel, F. Goudail, H. Sauer, J. Taboury, J. Fontanella, C. Coudrain, and J. Primot, “Noise sources in imaging static fourier transform spectrometers,” *Optical Engineering*, 2008. (Cité en page 151.)
- [85] “Calsensors.” <http://www.calsensors.com>. (Cité en page 152.)



- [86] G. Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*. Dunod, 1999. (Cité en page 153.)
- [87] “Documentation technique, horiba jobin-yvon, spectromètre micro-hr.”  
<http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Mono/MicroHR.pdf>.  
(Cité en page 158.)
- [88] “Optics tutorial, horiba jobin-yvon, spectrograph : The relationship between wavelength and pixel position on an array.”  
<http://www.horiba.com/scientific/products/optics-tutorial/wavelength-pixel-position/>. (Cité en page 159.)
- [89] “Optics tutorial, horiba jobin-yvon, spectrograph : Monochromators spectrographs.” <http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/optics-tutorial/monochromators-spectrographs/>. (Cité en page 162.)
- [90] K. Petersen and M. Pedersen, “The matrix cookbook.”  
<http://www.orion.uwaterloo.ca/~hwoikowi/matrixcookbook.pdf>. (Cité en page 187.)



## Étude et réalisation de dispositifs optiques à large couverture spectrale pour la détection multi-gaz à distance

**Résumé :** Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont pour objectifs l'étude et la mise en œuvre de nouvelles techniques actives de spectroscopie d'absorption infrarouge pour la détection multi-gaz à distance. Pour cette application, nous avons étudié le potentiel de deux sources laser innovantes : un Oscillateur Paramétrique Optique Doublement Résonnant (DROPO), émettant un rayonnement monochromatique accordable entre  $3,3 \mu\text{m}$  et  $3,7 \mu\text{m}$  et un laser fibré Supercontinuum, émettant un spectre continu s'étendant de  $1 \mu\text{m}$  jusqu'au-delà de  $3,8 \mu\text{m}$ . Après avoir modélisé les signaux ainsi que le bruit, nous avons calculé les performances théoriques d'estimation de concentration à l'aide des Bornes de Cramer-Rao (BCR). Puis, nous avons développé des estimateurs de concentrations multi-gaz adaptés aux caractéristiques des signaux DROPO et Supercontinuum. Ces estimateurs ont été appliqués à des signaux expérimentaux dans le but de valider le calcul des prévisions de performances. Dans le cas de la spectroscopie par DROPO, des mesures simultanées des concentrations en vapeur d'eau et en méthane, intégrées sur un trajet de  $30 \text{ m}$  dans l'atmosphère ont été réalisées (après diffusion sur une cible non coopérative). Dans le cas de la spectroscopie Supercontinuum, nous avons réalisé un premier montage basé sur une source proche infrarouge et un analyseur de spectre commerciaux afin de valider le traitement du signal ainsi que la prédiction de performances. Nous avons réalisé des mesures simultanées de la quantité de méthane présente dans une cellule et la concentration atmosphérique en vapeur d'eau intégrée sur une distance de plus de  $10 \text{ m}$  (par réflexion sur une cible coopérative). L'estimation est non biaisée et l'écart type calculé sur un grand nombre d'estimations est inférieur à 1,5 fois les BCR. Pour les expériences de spectroscopie réalisées autour de  $3,3 \mu\text{m}$ , nous avons adapté, implémenté et calibré un spectrographe permettant d'acquérir en quelques secondes une centaine de spectres sur un domaine spectral de  $200 \text{ nm}$ , avec une résolution inférieure au nanomètre. Un estimateur du maximum de vraisemblance a fourni une estimation peu biaisée (3%) avec un écart type égal à 2,5 fois la BCR. Nous avons ainsi montré expérimentalement la faisabilité de mesures rapides et précises par spectroscopie Supercontinuum infrarouge.

**Mots clés :** OPO, laser Supercontinuum, spectroscopie infrarouge.

## Study and realization of optical devices with a wide spectral coverage for remote detection of multiple-gas species

**Abstract :** The aim of this work is to study and validate new active methods based on infrared absorption spectroscopy for remote detection of multiple-gas species. For this application, we studied the potentiality of two innovative laser sources : a Doubly Resonant Optical Parametric Oscillator (DROPO) and a fiber Supercontinuum laser, emitting either a monochromatic radiation, tunable in the  $3.3 - 3.7 \mu\text{m}$  range or a continuous spectrum from  $1 \mu\text{m}$  to beyond  $3.8 \mu\text{m}$ , respectively. In order to determine the precision of concentration measurements, the Cramer-Rao Bounds (CRB) have been computed after modelling the signal and the noise for both sources. Next, multiple-gas species concentration estimators, adapted to the DROPO and Supercontinuum signals, have been developed. These estimators were applied to experimental data in order to validate the calculation of the performance prediction. In the case of DROPO spectroscopy, the mean concentrations of atmospheric water vapour and methane have been demonstrated over a  $30 \text{ m}$  range (using backscattering onto a non-cooperative target). In the case of Supercontinuum spectroscopy, a near infrared source and a commercial grating optical spectrometer have been used to validate the signal processing and the predicted precision. Simultaneous measurements of methane quantity in a gas cell and atmospheric water vapour concentration have been performed over a  $10 \text{ m}$  range (after reflection onto a cooperative target). The estimations are unbiased and their standard deviations remain lower than 1.5 times the CRB. For infrared spectroscopy around  $3.3 \mu\text{m}$ , a spectrograph was adapted, mounted and calibrated. This instrument is able to acquire in a few seconds 100 spectra, over a  $200 \text{ nm}$  spectral range, with a resolution below  $1 \text{ nm}$ . A maximum likelihood estimator retrieves little biased estimations (below 3%) and a standard deviation equal to 2.5 times the BCR. We thus have experimentally demonstrated the feasibility of fast and precise infrared Supercontinuum spectroscopy measurements.

**Keywords :** OPO, Supercontinuum laser, infrared spectroscopy.