

**Epreuve de Spectroscopie**  
20 janvier 2003  
Documents manuscrits autorisés

**Détection à distance de pollution marine par des hydrocarbures**

De nombreux hydrocarbures pétroliers ont la propriété de fluorescer de manière intense lorsqu'ils sont irradiés dans l'ultraviolet. La figure 1 montre ainsi le spectre de fluorescence de pétroles et hydrocarbures de différentes origines éclairés par un rayonnement à 308nm.

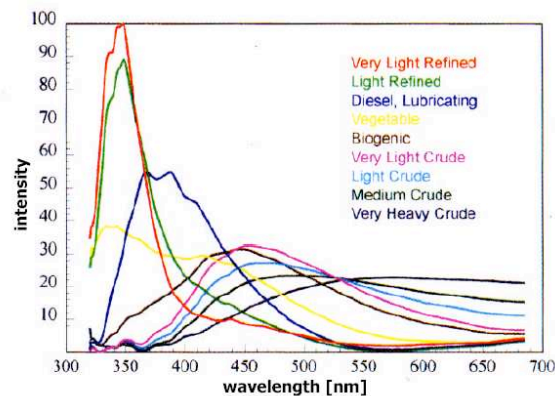


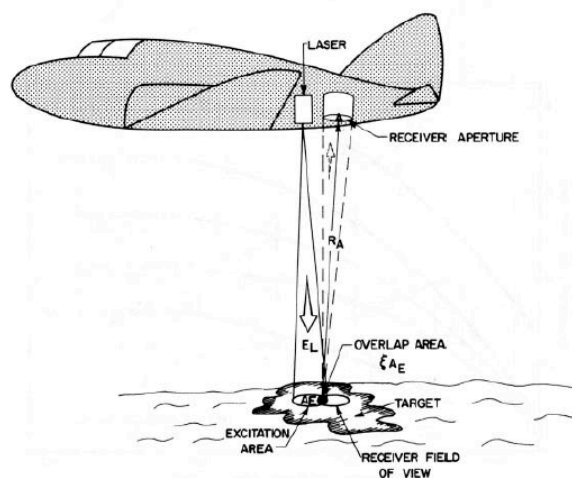
Figure 1 : Spectres de fluorescence de différents produits pétroliers induite par excitation à 308nm

Dans ce problème on va étudier la faisabilité d'un système destiné à être emporté par avion pour détecter la présence, la quantité et la nature d'hydrocarbures d'origines non naturelles flottant à la surface de la mer.

Le cahier des charges est le suivant : l'avion vole à une altitude minimum de 1000m, à une vitesse de 500km/h. On souhaite pouvoir mettre en évidence des nappes d'hydrocarbures de 10m de diamètre.

La source laser choisie est un laser à excimère XeCl fournissant des impulsions à 308nm de 10mJoule, de durée 20ns, à la cadence de 100hz, suivant un faisceau de divergence 10mrad.

La lumière de fluorescence sera recueillie au moyen d'un télescope visant le spot laser se produisant à la surface de la mer. On envisage un appareil de focale de l'ordre du mètre et de diamètre de l'ordre de 30cm. (Fig. 2).



Schematic of the geometrical arrangement associated with a laser fluorosensor.

Figure 2 : Mise en œuvre d'un dispositif de télédétection par fluorescence laser

## Partie spectroscopie théorique

On cherche ici à évaluer les différents paramètres influant sur l'intensité du signal de fluorescence détecté depuis l'avion.

Les propriétés optiques des hydrocarbures comprennent

-un spectre d'absorption, caractérisé par une section efficace d'absorption  $\sigma(\lambda)$

-un spectre de fluorescence caractérisé par une répartition d'intensité  $I_{\text{fluor}}(\lambda)$ , et un rendement de fluorescence  $\eta$  pour une irradiation à la longueur d'onde  $\lambda_0$ .

Dans le cas des hydrocarbures, la section efficace d'absorption dans l'UV est forte, pour  $\lambda=308\text{nm}$  elle atteint environ  $3 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  par atome de carbone. Elle est souvent moins grande dans la gamme du visible.

La figure 3 montre ainsi le spectre d'absorption d'un hydrocarbure aromatique polycyclique présent dans de nombreux pétroles. On admettra dans la suite que ce spectre est typique des hydrocarbure que l'on cherche à détecter. (La réalité est plus complexe...)

Figure 3 : Exemple de spectre d'absorption d'hydrocarbure aromatique polycyclique

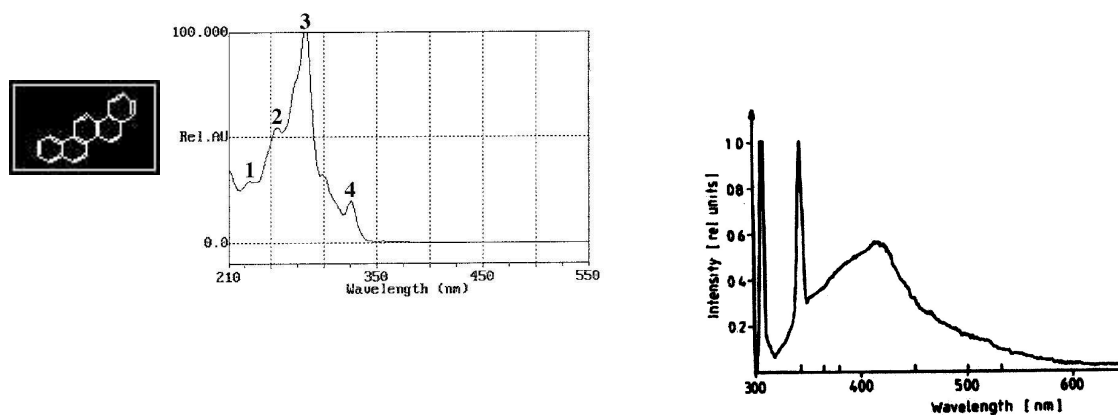


Figure 4 : Spectre de fluorescence induite par excitation à 308nm de la surface de la mer

1. Rappeler sans démonstration la relation entre la section efficace, la distance caractéristique d'atténuation dans un milieu et la concentration des particules absorbantes. En supposant que la section efficace d'absorption du pétrole considéré est  $3 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  par atome de carbone, que sa masse volumique est de  $800\text{kg/m}^3$ , et que la contribution des atomes d'hydrogène à la masse des molécules est négligeable, calculer la distance caractéristique  $l_a$  d'atténuation du rayonnement à 308nm par le pétrole.

2. Donner l'expression de l'intensité de la fluorescence détectée à 400nm (proche du maximum du continu, sur la figure 4), induite par l'irradiation par le laser embarqué en fonction de l'épaisseur  $l$  de la nappe de pétrole (Pour fixer les idées on suppose que l'avion se trouve à la verticale de la zone sondée). Montrer que cette intensité est pratiquement indépendante de l'épaisseur de la nappe dès que  $l$  dépasse quelques  $l_a$ .

3. La nappe de pétrole flotte à la surface de l'eau. En même temps que se produit la fluorescence du pétrole, on observe la diffusion Raman par l'eau sous-jacente du rayonnement UV qui a traversé la nappe de pétrole. Cette diffusion Raman est observée à une longueur d'onde de 344nm.

-En déduire la différence d'énergie, exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ , entre le niveau vibrationnel fondamental des molécules d'eau et le premier niveau excité dans lequel elles aboutissent après diffusion Raman.

-La section efficace de diffusion Raman est des ordres de grandeur plus petite que la section efficace d'absorption du rayonnement par les molécules d'hydrocarbures. Comment se fait-il alors qu'on observe cette diffusion Raman ?

4. Montrer que le rapport entre l'intensité de la fluorescence à 400nm, et celle de la raie Raman à 344nm permet d'estimer l'épaisseur de la nappe de pétrole indépendamment de l'intensité  $I_0$  du laser UV à condition d'identifier les hydrocarbures présents. Pourquoi est-ce qu'on ne peut rien dire si l'on n'a pas identifié au préalable les hydrocarbures ?

5. Quels avantages voyez-vous dans un système utilisant la fluorescence UV par rapport à un système classique basé sur l'utilisation d'une simple caméra photographiant la zone en plein jour ? Quels désavantages ?

## Partie spectroscopique pratique.

L'identification à distance des hydrocarbures repose sur l'analyse de leur spectre de fluorescence, tels que montrés sur les figures 1 et 4. On se demande quels types de systèmes spectrométriques sont envisageables :

**-Quelle est la résolution spectrale souhaitable ?**

En fonction de cela on pourrait choisir :

-A un mini-spectromètre à fibre optique intégrant un réseau et une barrette CCD silicium. On trouve ainsi sur le marché des systèmes comprenant un réseau à choisir entre 300 et 1800 traits par mm, de focale 50mm, ouverture f/4 et d'une barrette comprenant 2048 pixels espacés de 10µm.

**Quel réseau préconiserez-vous, quelle largeur de fente d'entrée ?**

**Quelle est l'ouverture numérique de la fibre optique à adapter sur l'appareil ?**

Coût 3000 à 4000€.

-B un ensemble de filtres interférentiels, suivis de détecteurs à déterminer.

**Quels filtres trouve-t-on en catalogue, avec quelles performances ?**

**Combien en faudrait-il ?**

Coût par élément (filtre+ détecteur+électronique rapide *Qu'ai-je oublié dans cette liste ?*) : 6000€.

-C un spectromètre conventionnel de focale 20cm, d'ouverture f/2,5, sur lequel on peut adapter une caméra refroidie de haute sensibilité incorporant un système de déclenchement rapide synchronisé avec les impulsions laser. Typiquement ces caméras comprennent 1024 fois 1024 pixels de 20µm de côté

**Quelles spécifications du réseau prendre ?**

Coût du système détecteur compris : 30000 à 40000€.

**Dans le cadre du système envisagé pensez-vous que le coût de ces différentes solutions soit un élément déterminant ?**

## Partie photométrie

- Quelle est la puissance crête émise par le laser pendant l'impulsion ? Quelle est sa puissance moyenne ?
- On suppose que l'énergie rayonnée par les molécules de pétrole par fluorescence est émise indifféremment dans toutes les directions, et on approxime le spectre de la figure 4 à une porte de largeur 100 nm centrée sur  $\lambda_0=400$  nm. En supposant que le rendement de fluorescence soit 10%, quelle est la brillance de la tache de fluorescence pendant l'impulsion dans le cas d'une nappe de pétrole épaisse (le temps déclin de fluorescence est de l'ordre de la ns, inférieur à la durée de l'impulsion laser) ? Quelle est la brillance moyennée dans le temps ?

Comparer avec la brillance de la lumière ambiante dans le même domaine de longueurs d'onde ( $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\mu\text{m}^{-1}$ ), et conclure quant à l'utilité ou non d'utiliser un détecteur muni d'un système de déclenchement s'ouvrant sélectivement pendant la durée de l'impulsion laser.

Quelle est la taille de la surface du plan focal sur laquelle les photons émis par une plaque de 10m se répartissent ?

La détectivité de certains systèmes peut s'exprimer comme un nombre  $N_S$  de photoélectrons (équivalents au bruit) par seconde. Montrer que  $N_S$  peut s'exprimer comme :

$$N_S = (\lambda/hc).\eta.NEP$$

Pour le système A on peut compter sur une efficacité de diffraction de 40%, et un rendement quantique moyen de 30% (pour la détection de l'UV il est nécessaire de spécifier l'option incorporant un revêtement fluorescent sur le détecteur), et une détectivité de 200 photoélectrons/s.

Pour le système B voir le facteur de transmission. On peut utiliser un photomultiplicateur de rendement quantique 10%, et de détectivité 10 photoélectrons/s

Pour le système C, l'efficacité de diffraction est similaire à A, et la détectivité du détecteur est essentiellement limitée par la lecture, de l'ordre de 3 photoélectrons par pixel

• Si l'on veut détecter des nappes de 10m de diamètre en une pose, combien d'impulsions laser recueillera-t-on ? A quel temps de pose cela correspond-il ? Combien de photons recueillera-t-on ainsi par pose ? Quel rapport signal sur bruit S/B obtiendra t-on alors dans le cas A ? Si on suppose que la détection reste valide jusqu'à  $S/B=3$ , jusqu'à combien d'impulsions par plaque pourra t-on descendre ? jusqu'à quelle vitesse pourra accélérer l'avion ?

En déduire la faisabilité de la mesure, et la configuration du système à préconiser.