



J. HAMEURY

Caractérisation radiative de liquides volatils semi-transparents dans le domaine infrarouge

Characterization of semitransparent volatile liquids in the infrared range

Jacques HAMEURY, Vincent SCOARNEC et Bruno HAY

Laboratoire commun de métrologie LNE-CNAM (LCM), LNE, 29 Avenue Roger Hennequin, 78197 Trappes Cedex, France, jacques.hameury@lne.fr.

Résumé

Le LNE a développé une technique de mesure des propriétés radiatives infrarouges de liquides volatils. Un réflectomètre est utilisé pour la mesure du facteur de réflexion directionnelle hémisphérique spectrale (0,8 μm à 14 μm) et un spectromètre à transformée de Fourier est utilisé pour la mesure de la transmission spectrale régulière (1 μm à 25 μm). Pour les liquides volatils, une cellule étanche avec deux hublots a été construite. Des modèles ont été établis pour calculer l'indice de réfraction complexe du liquide à partir des résultats de mesure de la réflexion et de la transmission spectrale sur la cellule remplie de liquide. Les résultats ont été validés pour l'eau par comparaison à des valeurs trouvées dans la documentation scientifique.

MOTS CLÉS : LIQUIDE, INDICE DE RÉFRACTION COMPLEXE, INFRAROUGE, PROPRIÉTÉ RADIATIVE, INDICE DE RÉFRACTION, COEFFICIENT D'ABSORPTION.

Abstract

The LNE has developed a technique to measure infrared radiative properties of volatile liquids. LNE uses a homemade reflectometer for the measurement of the spectral directional hemispherical reflectance from 0.8 μm to 14 μm and a Fourier transform spectrometer for the measurement of the regular spectral transmittance from 1 μm to 25 μm . For volatile liquids, a tight cell with two infrared windows was constructed. Optical models were developed to calculate the spectral complex refractive index of the liquid from reflectance and transmittance results. Results were validated for water by comparison to data found in literature.

KEY WORDS: LIQUID, COMPLEX REFRACTIVE INDEX, INFRARED, RADIATIVE PROPERTY, REFRACTIVE INDEX, ABSORPTION COEFFICIENT.

1. Introduction

Des mesures des propriétés radiatives infrarouges (émissivité, facteur de réflexion, facteur de transmission)

de matériaux solides pour des applications de modélisation thermique et de mesure de température (pyrométrie, thermographie) sont couramment réalisées au LNE (Laboratoire national de métrologie et d'essais). Le développement des modélisations thermiques de situations d'incendie a fait apparaître récemment le besoin de connaître les propriétés radiatives de liquides inflammables. Certains liquides à caractériser étant très volatils (éthanol, solvants), le LNE a adapté des méthodes de mesure existantes, habituellement utilisées pour caractériser des matériaux solides ; la contrainte principale étant le confinement du liquide volatil dans une cellule étanche durant les mesures.

2. Paramètres mesurés et instrumentation

L'instrumentation existante au LNE pour mesurer les propriétés radiatives spectrales des matériaux à température ambiante est constituée d'un réflectomètre de référence développé par le LNE et d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR). Les paramètres pouvant ainsi être mesurés sont le facteur de réflexion directionnel hémisphérique spectrale et le facteur de transmission spectrale. Le réflectomètre de référence, présenté en 2005 par J. Hameury [1], permet la mesure du facteur de réflexion directionnelle hémisphérique spectrale entre 1 μm et 14 μm . La sélection spectrale est faite par un monochromateur à réseau pour les longueurs d'onde inférieures à 3 μm et par un jeu de vingt filtres interférentiels au-dessus de 3 μm . Les filtres interférentiels utilisés sont relativement larges spectralement afin d'avoir une amplitude de signal suffisante. Le spectromètre FTIR permet la mesure du facteur de transmission spectrale

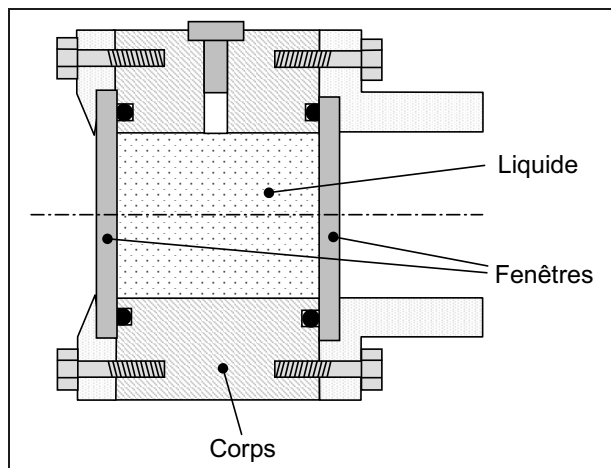


Fig. 1. – Schéma de la cellule étanche.

régulière dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 1 μm et 23 μm , avec une grande finesse spectrale d'analyse.

Les liquides à caractériser pouvant être très volatils (éthanol, solvants), une cellule étanche a été construite pour contenir les liquides pendant les mesures. La cellule (fig. 1) comporte un corps cylindrique, deux brides et deux fenêtres. L'épaisseur de liquide peut être modifiée en changeant le corps. Pour obtenir une faible épaisseur de liquide, les fenêtres sont simplement séparées par un joint mince. Les épaisseurs de liquides qui ont été caractérisées sont 0,16 mm, 0,33 mm, 1,3 mm, 7,0 mm et 21,0 mm. Pour les mesures de réflexion ou de transmission spectrale, la cellule est utilisée avec les fenêtres en position verticale (fig. 1). S'il subsiste une bulle de gaz dans la cellule, celle-ci se trouve, lors des mesures, en haut de la cellule et ne perturbe donc pas les mesures optiques effectuées. Lors du remplissage, la transparence des hublots permet de vérifier visuellement que le volume du gaz est faible et qu'une bulle de gaz n'est pas présente dans le champ de mesure de l'instrument.

Les fenêtres utilisées doivent avoir une absorption la plus faible possible et être compatibles avec les liquides analysés. La technique de mesure prend en compte le facteur réel d'absorption spectrale des fenêtres mais la technique est d'autant plus sensible pour déterminer les propriétés optiques des liquides que les fenêtres sont transparentes. Deux jeux de deux fenêtres ont été utilisés, un jeu en fluorure de calcium (CaF_2) d'épaisseur 2,0 mm et un jeu en séléniure de zinc (ZnSe) d'épaisseur 3,0 mm. Les courbes de transmission régulière spectrale et de réflexion quasi-normale hémisphérique spectrale des fenêtres sont présentées sur la figure 2. Le facteur d'absorption spectral des fenêtres en CaF_2 est quasiment nul (inférieur à 1 %) pour les longueurs d'onde inférieures à 7,5 μm . Le facteur d'absorption spectral des fenêtres en ZnSe est inférieur à 1 % pour les longueurs d'onde inférieures à 14 μm . Au-delà de 14 μm , le facteur d'absorption croît avec la longueur d'onde (fig. 3). Le facteur d'absorption des fenêtres en ZnSe a été calculé en utilisant des valeurs d'indice d'extinction publiés dans [2].

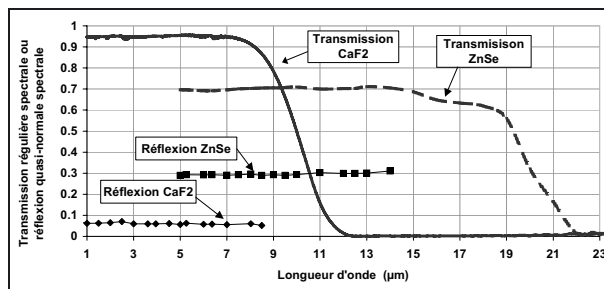


Fig. 2. – Facteurs de transmission spectrale et facteurs de réflexion quasi-normale hémisphérique spectrale mesurés sur les fenêtres de la cellule.

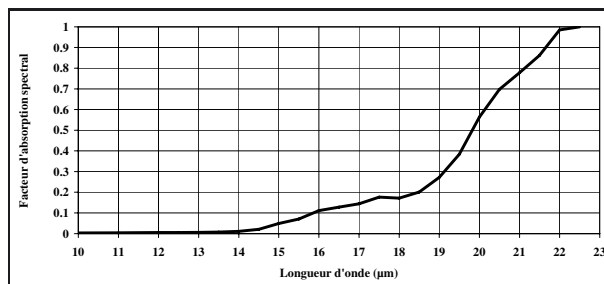


Fig. 3. – Facteur d'absorption spectral d'une fenêtre en ZnSe d'épaisseur 3 mm.

3. Modèles de calcul

Les mesures du facteur de réflexion spectrale et du facteur de transmission spectrale ne peuvent être réalisées que sur le système à trois couches « fenêtre – lame de liquide – fenêtre ». La présence des fenêtres a une influence très significative sur les valeurs des paramètres mesurés. Des modèles de calculs doivent donc être établis pour accéder aux propriétés radiatives du liquide à partir des paramètres mesurés sur le système à trois couches.

L'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un matériau isotrope non diffusant est complètement décrit par les lois de Fresnel, la loi de Snell et la loi de Bouguer [3]. L'indice de réfraction complexe d'un matériau s'écrit :

$$\bar{n} = n - ik, \quad (1)$$

où n est l'indice de réfraction classique, k le coefficient d'extinction et i l'unité imaginaire. Il faut noter que k est généralement appelé « coefficient d'extinction » bien qu'étant sans dimension, la norme NF ISO 80000-7 (Grandeurs et Unités, Partie 7 : Lumière) ne définit pas le nom à utiliser. La connaissance de l'indice complexe permet le calcul du facteur de réflexion d'une interface avec un autre milieu (loi de Snell et lois de Fresnel) et le calcul du facteur d'absorption d'une épaisseur du matériau. Pour les matériaux semi-transparentes le facteur d'absorption est défini par la loi de Bouguer [3] :

$$\tau_{\text{int}} = \exp(-a_\lambda \cdot x), \quad (2)$$

avec a_λ le coefficient d'absorption linéique spectral (unité m^{-1}), τ_{int} le facteur de transmission interne d'une couche du matériau (sans passage d'interface) et x

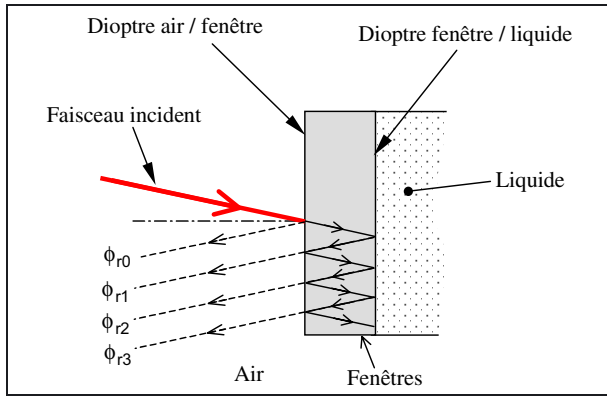


Fig. 4. – Composition du rayonnement réfléchi par le système fenêtre et liquide.

l'épaisseur de la couche. Le coefficient d'absorption est lié au coefficient d'extinction par la relation [3] :

$$a_\lambda = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (3)$$

où λ est la longueur d'onde considérée.

3.1. Détermination de l'indice de réfraction spectral du liquide

Le facteur de réflexion quasi-normale hémisphérique spectrale a été mesuré sur la cellule avec une épaisseur de liquide de 21 mm. L'angle d'incidence par rapport à la normale est 12° . La forte épaisseur de liquide fait que toute réflexion sur la fenêtre « arrière » est rejetée en dehors du champ de mesure du réflectomètre. Le corps de la cellule étanche est constitué d'aluminium et a été traité par anodisation (couleur noire) afin d'être peu réfléchissant. Le diamètre interne du corps est également relativement grand (15 mm) ; ce qui fait que le faisceau doit traverser au moins deux fois l'épaisseur de liquide avant d'impacter le corps de la cellule. Un trajet optique de l'ordre de 40 mm dans le liquide contribue donc, par absorption dans le liquide, à réduire fortement le rayonnement impactant le corps de la cellule. Les réflexions éventuelles sur le corps de la cellule sont donc supposées être sans effet sur le facteur de réflexion mesuré.

Le rayonnement total réfléchi par le système fenêtre/liquide est la somme du rayonnement ϕ_{r0} réfléchi par le dioptre air/fenêtre et de tous les rayonnements ϕ_{ri} , (i entier supérieur à 0) qui ressortent du système après une ou plusieurs réflexions sur le dioptre fenêtre/liquide (fig. 4).

Le flux réfléchi lors de la première réflexion sur le dioptre air/fenêtre est :

$$\phi_{r0} = \phi_{inc} \cdot \rho_{aw}, \quad (4)$$

avec :

ρ_{aw} : le facteur de réflexion du dioptre « air/fenêtre » ;

ϕ_{inc} : le flux incident.

Le flux réfléchi par le système après une première réflexion sur le dioptre fenêtre/liquide est :

$$\phi_{r1} = \phi_{inc} \left[(1 - \rho_{aw})^2 \rho_{w1} \tau_w^2 \right], \quad (5)$$

avec :

τ_w : le facteur de transmission interne de la fenêtre, donné par la relation (2) ;

ρ_{w1} : le facteur de réflexion du dioptre « fenêtre/liquide ».

Le flux réfléchi par le système après i réflexions (i entier > 1) sur le dioptre « fenêtre/liquide » est :

$$\phi_{ri} = \phi_{inc} \left[(1 - \rho_{aw})^2 \rho_{w1}^i \tau_w^{2i} \rho_{aw}^{i-1} \right]. \quad (6)$$

Le flux total réfléchi par le système est donc :

$$\phi_r = \phi_{r0} + \phi_{r1} + \sum_{i=2}^{\infty} \phi_{ri} \quad (7)$$

soit :

$$\phi_r = \phi_{r0} + \phi_{r1} \left[1 + \sum_{i=2}^{\infty} \rho_{w1}^{i-1} \tau_w^{2(i-1)} \rho_{aw}^{i-1} \right]. \quad (8)$$

Le facteur de réflexion mesuré sur la cellule remplie de liquide est donc :

$$\rho_{cell} = \frac{\phi_r}{\phi_{inc}} = \rho_{aw} + \frac{(1 - \rho_{aw})^2 \rho_{w1} \tau_w^2}{1 - \rho_{aw} \rho_{w1} \tau_w^2} \quad (9)$$

De la relation (9), on déduit que le facteur de réflexion du dioptre « fenêtre/liquide » est donné par la relation (10) :

$$\rho_{w1} = \frac{\rho_{cell} - \rho_{aw}}{\tau_w^2 \left[(1 - \rho_{aw})^2 + \rho_{aw} (\rho_{cell} - \rho_{aw}) \right]}. \quad (10)$$

Le facteur de réflexion d'un dioptre entre deux milieux diélectriques est donné par la relation de Fresnel (11) :

$$\rho_{dioptre} = \frac{1}{2} \left[\frac{(n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_r)^2 + (k_2 \cos \theta_i - k_1 \cos \theta_r)^2}{(n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_r)^2 + (k_2 \cos \theta_i + k_1 \cos \theta_r)^2} + \frac{(n_2 \cos \theta_r - n_1 \cos \theta_i)^2 + (k_2 \cos \theta_r - k_1 \cos \theta_i)^2}{(n_2 \cos \theta_r + n_1 \cos \theta_i)^2 + (k_2 \cos \theta_r + k_1 \cos \theta_i)^2} \right] \quad (11)$$

avec

n_1 et n_2 les indices de réfraction des deux milieux ;

k_1 et k_2 les coefficients d'extinction des deux milieux ;

θ_i l'angle d'incidence dans le milieu 1 ;

θ_r l'angle de réfraction dans le milieu 2.

Les angles sont reliés par la relation de Snell (12) :

$$n_1 \cdot \sin(\theta_i) = n_2 \cdot \sin(\theta_r). \quad (12)$$

Dans le cas présent, deux paramètres sont inconnus : l'indice de réfraction n_2 et le coefficient d'extinction k_2 du liquide. Les indices de réfraction complexe des fenêtres sont connus [2]. Il n'est donc pas possible de calculer rigoureusement n_2 à partir du seul résultat de mesure du

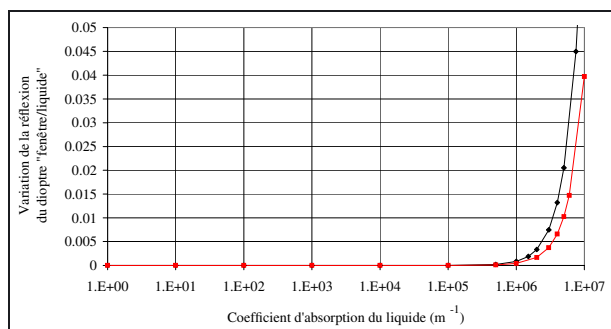


Fig. 5. – Variation du facteur de réflexion du dioptré « fenêtre/liquide » en fonction du coefficient d'absorption du liquide (eau).

facteur de réflexion de la cellule pleine de liquide. En utilisant la relation de Snell (12), on montre que l'angle d'incidence sur le dioptré « fenêtre/liquide » est proche de $8,5^\circ$ et de 5° respectivement pour la fenêtre en CaF_2 et pour celle en ZnSe . Une étude numérique du facteur de réflexion de la cellule, en utilisant la relation (11) pour le calcul des facteurs de réflexion des dioptrés, montre que le fait de considérer des rayons perpendiculaires aux dioptrés ($\theta_i = \theta_r = 0$) engendre une erreur inférieure à 5×10^{-5} sur le facteur de réflexion de la cellule par rapport à un facteur de réflexion calculé avec les angles réels. L'incertitude sur la mesure d'un facteur de réflexion avec le réflectomètre étant de l'ordre de 0,01, il est donc possible d'utiliser, sans ajouter d'erreur significative, la relation (13) pour le calcul des facteurs de réflexion des dioptrés.

$$\rho_{\text{dioptré}} = \frac{(n_2 - n_1)^2 + (k_2 - k_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 + (k_2 + k_1)^2}. \quad (13)$$

La variation du facteur de réflexion du dioptré « fenêtre/liquide », donné par la relation (13), en fonction du coefficient d'absorption du liquide a été quantifiée; la figure 5 montre les variations de ce facteur de réflexion.

Les variations sont inférieures à 0,01 tant que le coefficient d'absorption est compris entre 0 et $3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$. La référence bibliographique [4] montre que le coefficient d'absorption de l'eau est inférieur à $1,4 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ dans le domaine spectral $1 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$. Un matériau qui à un coefficient d'absorption de $3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ présente un facteur d'absorption de 95 % sous une épaisseur de $1 \mu\text{m}$, c'est donc un matériau qui peut être considéré comme opaque à l'échelle des phénomènes thermiques. Les coefficients d'absorption des fenêtres sont quant à eux suffisamment faibles, dans les domaines de transparence des fenêtres, pour être sans influence sur le facteur de réflexion du dioptré « fenêtre/liquide ». La faible dépendance du facteur de réflexion du dioptré « fenêtre/liquide » aux coefficients d'extinction du liquide et de la fenêtre permet de simplifier, sans faire d'erreur significative, la relation (13) qui devient pour le dioptré « fenêtre/liquide » :

$$\rho_{w1} = \frac{(n_{\text{liq}} - n_{\text{fenêtre}})^2}{(n_{\text{liq}} + n_{\text{fenêtre}})^2}. \quad (14)$$

Il en résulte qu'il est possible, en utilisant les relations (10) et (14), de déterminer l'indice de réfraction du liquide à partir du facteur de réflexion mesuré sur la cellule remplie de liquide. Cependant la relation (14) aboutit à une équation du second degré pour calculer l'indice de réfraction du liquide connaissant le facteur de réflexion du dioptré et l'indice de la fenêtre. On obtient donc deux valeurs d'indice du liquide qui peuvent être physiquement plausibles; une des valeurs d'indice solution de l'équation est supérieure à l'indice de la fenêtre et l'autre valeur est inférieure à l'indice de la fenêtre. Le calcul de l'indice du liquide en utilisant des facteurs de réflexion obtenus avec deux types de fenêtres ayant des indices notablement différents (CaF_2 et ZnSe) permet de choisir la bonne solution à l'équation.

3.2. Détermination du coefficient d'absorption du liquide

Le facteur de transmission de la cellule remplie de liquide est donné par la relation

$$\tau_{\text{cell}} = \frac{\tau_{1wa}^2 \tau_{\text{liq}}}{1 - \tau_{\text{liq}}^2 \rho_{1wa}^2}, \quad (15)$$

avec τ_{1wa} le facteur de transmission du liquide vers l'air à travers la fenêtre, τ_{liq} le facteur de transmission de la couche de liquide, ρ_{1wa} le facteur de réflexion d'un rayonnement venant du liquide sur une fenêtre. τ_{1wa} et ρ_{1wa} prennent en compte les réflexions multiples entre les interfaces.

τ_{1wa} est donné par (16) :

$$\tau_{1wa} = \frac{(1 - \rho_{w1})(1 - \rho_{aw}) \tau_w}{1 - \rho_{aw} \rho_{w1} \tau_w^2} \quad (16)$$

où ρ_{w1} est le facteur de réflexion du dioptré « fenêtre/liquide », ρ_{aw} est le facteur de réflexion du dioptré « air/fenêtre » et τ_w est le facteur de transmission interne de la fenêtre.

ρ_{1wa} est donné par la relation (17) :

$$\rho_{1wa} = \rho_{w1} + \frac{(1 - \rho_{w1})^2 \rho_{aw} \tau_w^2}{1 - \tau_w^2 \rho_{aw} \rho_{w1}}. \quad (17)$$

La relation (15) prend en compte les multiples réflexions entre les quatre dioptrés du système avec les hypothèses de non-diffusion aux interfaces et dans les matériaux. En insérant les relations (16) et (17) dans la relation (15), le facteur de transmission interne de la couche de liquide est déterminé par la relation (18) :

$$\tau_{\text{liq}} = \frac{-\tau_{1wa}^2 + \sqrt{\tau_{1wa}^4 + 4 \tau_{\text{cell}}^2 \rho_{1wa}^2}}{2 \tau_{\text{cell}} \rho_{1wa}^2}. \quad (18)$$

Le coefficient d'absorption du liquide est alors :

$$a_\lambda = -\frac{\ln(\tau_{\text{liq}})}{x}, \quad (19)$$

où x est l'épaisseur de la couche de liquide.

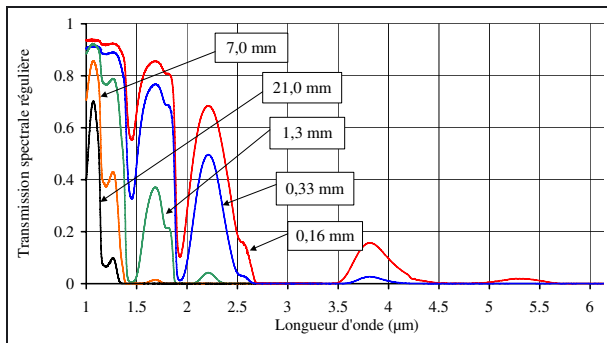


Fig. 6. – Facteur de transmission spectrale régulière mesurée sur de l'eau pure (fenêtres en CaF_2).

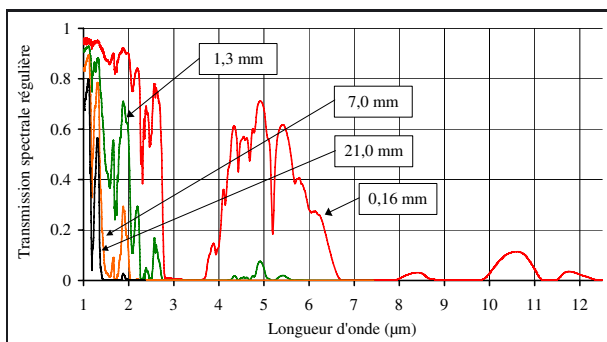


Fig. 7. – Facteur de transmission spectrale régulière mesurée sur de l'éthanol pur (fenêtres en CaF_2 pour les longueurs d'onde inférieures à 8 μm et fenêtres en ZnSe pour les longueurs d'onde supérieures à 8 μm).

4. Résultats

4.1. Mesure du facteur de transmission spectrale régulière

Les figures 6 et 7 présentent les courbes de transmission spectrale régulière obtenues pour de l'eau pure et pour de l'éthanol. Pour les longueurs d'onde supérieures à, respectivement, 6 μm pour l'eau et 13 μm pour l'éthanol, le facteur de transmission spectrale mesuré est égal à la limite basse mesurable par le spectromètre pour l'épaisseur la plus petite (0,16 mm) de liquide.

4.2. Mesure du facteur de réflexion quasi-normale hémisphérique spectrale

La figure 8 présente les courbes de réflexion spectrale obtenues pour l'eau pure, les résultats pour l'éthanol sont similaires à ceux de l'eau. Les différences importantes des valeurs des facteurs de réflexion sont dues aux différences d'indice de réfraction des deux fenêtres.

4.3. Calcul de l'indice de réfraction spectrale

Les figures 9 et 10 présentent les valeurs des indices de réfraction obtenus pour l'eau pure et pour l'éthanol pur. Sur la figure 9, la courbe continue de couleur noire est issue d'un manuel scientifique [4]; les intervalles d'incertitude sont également présentés.

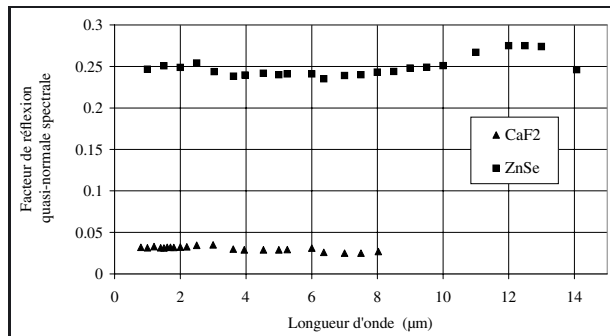


Fig. 8. – Facteur de réflexion quasi-normale hémisphérique spectrale mesuré sur la cellule remplie d'eau pure.

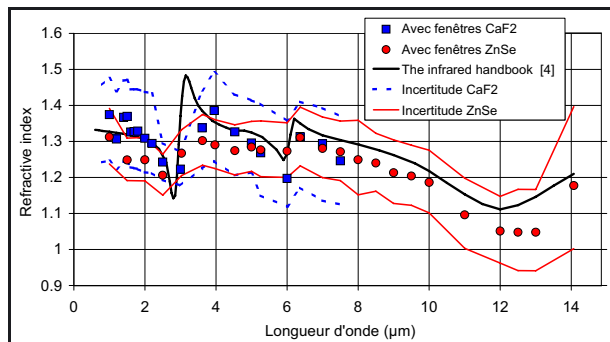


Fig. 9. – Indices de réfraction obtenus pour l'eau pure.

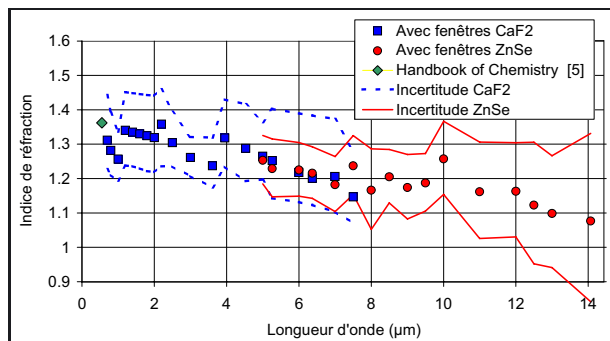


Fig. 10. – Indices de réfraction obtenus pour l'éthanol pur.

En considérant les incertitudes, on constate que les écarts entre les indices de réfraction obtenus avec les deux types de fenêtre ne sont pas significatifs. Les valeurs d'indice obtenues sont également en accord avec des données trouvées dans la bibliographie; pour l'éthanol, des valeurs d'indice de réfraction ont été trouvées seulement pour des longueurs d'onde du domaine visible [5].

4.4. Calcul du coefficient d'absorption spectrale

Les courbes de coefficient d'absorption spectrale de l'eau et de l'éthanol sont présentées sur les figures 11 et 12. Les points sur la figure 11 représentent des valeurs publiées pour l'eau dans un article scientifique [6].

Pour déterminer, dans les bandes spectrales de faible absorption, une valeur correcte du coefficient d'absorption du liquide en utilisant les relations (18) et (19), il faut

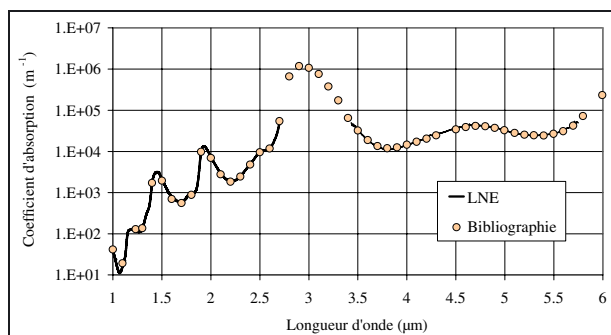


Fig. 11. – Coefficient d'absorption spectrale de l'eau pure.

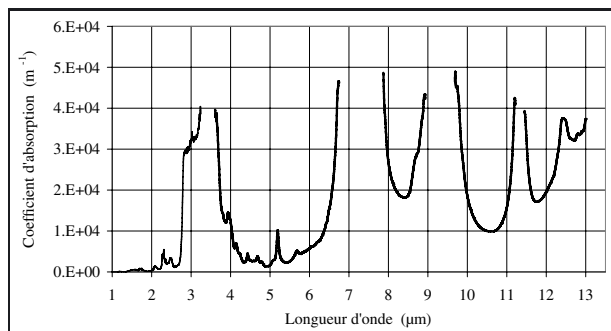


Fig. 12. – Coefficient d'absorption spectrale de l'éthanol pur.

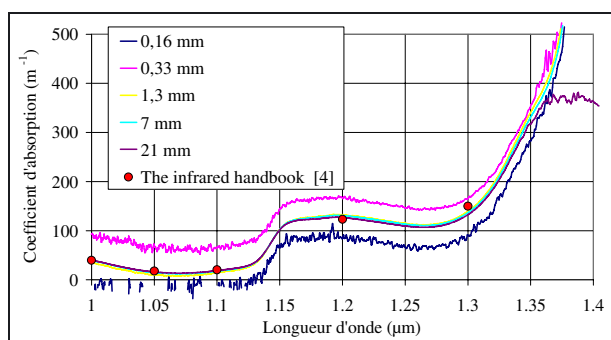


Fig. 13. – Coefficients d'absorption de l'eau calculés à partir des transmissions mesurées pour les différentes épaisseurs.

que l'épaisseur de liquide soit suffisante pour générer une absorption mesurable. La figure 13 présente un exemple de coefficient d'absorption calculé à partir des facteurs de transmission mesurés sur l'eau pour les différentes épaisseurs. On constate que les coefficients d'absorption obtenus à partir des transmissions mesurées pour les épaisseurs 0,16 mm et 0,33 mm sont différents de ceux obtenus à partir des transmissions mesurées pour les trois autres épaisseurs. Pour les épaisseurs 1,3 mm, 7 mm et 21 mm les résultats sont cohérents.

Dans les bandes spectrales de forte absorption, la détermination du coefficient d'absorption n'est pas possible. La seule chose qui est alors constatée est l'opacité du liquide pour l'épaisseur la plus petite qui a été étudiée (0,16 mm). Etant donné l'épaisseur la plus petite analysée, la valeur maximum de coefficient d'absorption mesurable est de $4,5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$. L'absence de portions de courbes sur les figures 11 et 12 est due à cette limite

de mesures. Dans les bandes spectrales non représentées, le coefficient d'absorption du liquide est supérieur à $4,5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$. Pour les grandes longueurs d'onde non représentées sur les figures 11 et 12, les coefficients d'absorption de l'eau et de l'éthanol sont également supérieurs à la limite mesurable.

5. Evaluation des incertitudes

5.1. Indice spectral de réfraction

L'indice de réfraction du liquide est calculé en utilisant la relation (10) pour calculer le facteur de réflexion du dioptre fenêtre/liquide en en résolvant l'équation (14) pour obtenir l'indice du liquide. Les sources d'incertitude sur l'indice calculé sont donc l'incertitude sur le facteur de réflexion mesuré sur la cellule pleine de liquide, l'incertitude sur le facteur de réflexion du dioptre air/fenêtre, l'incertitude sur la transmission interne de la fenêtre et l'incertitude sur le modèle utilisé pour calculer l'indice du liquide.

Les sources d'incertitude considérées pour une mesure de réflexion quasi-normale hémisphérique spectrale sont présentées par J. Hameury [1]. L'incertitude sur le facteur de réflexion spectral mesuré sur la cellule équipée des fenêtres en CaF2 (facteur de réflexion de l'ordre de 0,03) varie de 0,0025 pour les courtes longueurs d'onde à 0,012 μm à 8 μm . La source d'incertitude principale pour la mesure d'un facteur de réflexion de l'ordre de 0,03 est le bruit de mesure du réflectomètre. Pour la cellule équipée des fenêtres en ZnSe, le facteur de réflexion mesuré est de l'ordre de 0,25 et l'incertitude sur le facteur de réflexion mesuré est alors comprise entre 0,01 et 0,012 entre 1 μm et 10 μm et augmente ensuite avec la longueur d'onde pour atteindre 0,036 à 14 μm .

L'incertitude sur le facteur de réflexion du dioptre « air/fenêtre », relation (13), est due à l'incertitude sur l'indice de réfraction du matériau qui constitue la fenêtre. Les indices d'extinction du CaF2 et du ZnSe sont suffisamment faibles pour être sans influence sur le facteur de réflexion du dioptre « air/fenêtre ». Les valeurs numériques des indices de réfraction du CaF2 et du ZnSe ont été trouvées dans le document de thèse de G.J. Hawkins [2] mais les incertitudes sur les valeurs ne sont pas indiquées. Une incertitude relative de 1 % ($k = 2$) a donc été prise pour les indices de réfraction des fenêtres.

L'incertitude sur la transmission interne de la fenêtre est due à l'incertitude sur le coefficient d'extinction du matériau et à l'incertitude sur l'épaisseur des fenêtres. Les valeurs numériques des coefficients d'extinction ont été trouvées dans le document de G.J. Hawkins [2] mais les incertitudes sur les valeurs ne sont pas données. Une incertitude relative globale de 1 % ($k = 2$) a donc été prise pour le facteur de transmission interne des fenêtres.

Les hypothèses simplificatrices faites pour établir le modèle de calcul de l'indice de réfraction du liquide sont que l'indice d'extinction du liquide est suffisamment

faible pour ne pas influencer le facteur de réflexion du dioptre fenêtre/liquide et que la mesure du facteur de réflexion de la cellule remplie de liquide n'est pas faussée par des rayonnements parasites non pris en compte par le modèle. La figure 11 ainsi que la référence [9] montrent que les coefficients d'absorption spectrale de l'eau sont inférieurs à $4 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ pour pratiquement tout le domaine spectral du rayonnement thermique (visible jusqu'à $50 \mu\text{m}$). Le facteur de réflexion du dioptre fenêtre/liquide, donné par la relation (13), ne dépend donc pratiquement pas du coefficient d'extinction du liquide. L'utilisation de la relation (14) simplifiée au lieu de la relation (13) pour calculer l'indice de réfraction du liquide n'engendre donc pas d'incertitude significative. Le modèle de calcul du facteur de réflexion de la cellule remplie de liquide, relation (9), est établi en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de réflexion parasite sur le hublot « arrière » ou sur le corps de la cellule. Pour que ces réflexions faussent le facteur de réflexion mesuré sur la cellule, il faudrait que le liquide soit transparent pour une épaisseur de plusieurs millimètres qui est l'ordre de grandeur de la distance que le rayonnement « parasite » devrait parcourir dans le liquide pour être détecté par le réflectomètre. Les figures 6 et 7 montrent que les liquides étudiés ne sont transparents sous une épaisseur de plusieurs millimètres que pour des longueurs d'onde inférieures à $2 \mu\text{m}$. Pour le cas particulier de l'eau, pour laquelle des valeurs d'indice de réfraction « de référence » ont été trouvées dans la bibliographie, la figure 9 montre que pour les longueurs d'onde inférieures à $2 \mu\text{m}$, les indices obtenus sont en accord avec les valeurs de référence compte tenu des autres sources d'incertitude. Cela montre que les réflexions parasites n'ont pas un impact significatif sur la mesure de l'indice de réfraction du liquide.

L'incertitude composée élargie ($k = 2$) est comprise entre 0,08 et 0,16 pour l'indice de réfraction du liquide calculé à partir des mesures de réflexion faites avec les fenêtres en CaF_2 . En utilisant les fenêtres en ZnSe , les incertitudes sur l'indice de réfraction du liquide sont comprises entre 0,06 et 0,15. Les incertitudes pour les mesures des faibles facteurs de réflexion avec le réflectomètre de référence sont principalement dues aux bruits de mesure [1]. Cela explique en grande partie les « bruits » sur les courbes spectrales obtenues (fig. 9 et 10). L'utilisation de filtres interférentiels ne permet pas d'accéder aux détails spectraux des courbes d'indice (fig. 9).

5.2. Coefficient d'absorption spectrale

Le coefficient d'absorption spectrale du liquide est calculé à partir du facteur de transmission spectrale mesuré sur la cellule remplie de liquide en utilisant les relations 18 et 19. Pour le calcul, il est nécessaire de connaître l'épaisseur de la couche de liquide et le facteur de réflexion du dioptre « fenêtre/liquide ». Les sources d'incertitude sur le coefficient d'absorption spectrale sont donc l'incertitude sur le facteur de transmission mesuré sur la cellule remplie de liquide, l'incertitude sur l'indice de réfraction du matériau constituant les deux fenêtres, l'incertitude sur le facteur de transmission interne

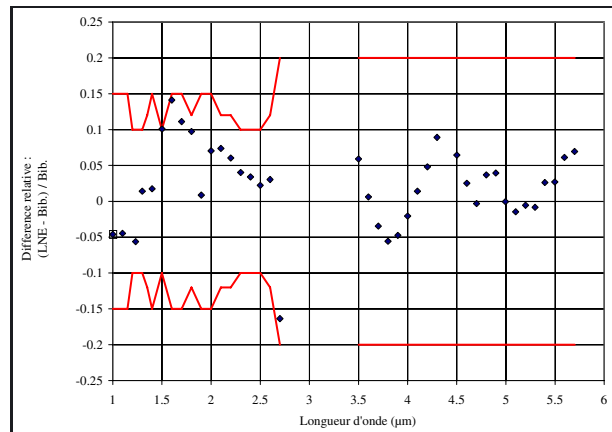


Fig. 14. – Différence relative entre le coefficient d'absorption mesuré par le LNE sur l'eau pure et les données publiées.

des fenêtres, l'incertitude sur l'indice de réfraction du liquide et l'incertitude sur le modèle de calcul du coefficient d'absorption spectrale.

L'incertitude globale ($k = 2$) sur le facteur de transmission mesuré sur la cellule remplie de liquide est considérée égale à 2 % du facteur de transmission mesuré plus 3×10^{-4} . Les incertitudes relatives sur l'indice de réfraction du matériau constituant les fenêtres et sur la transmission interne des fenêtres sont considérées égales à 1 %. L'incertitude sur l'indice de réfraction du liquide est celle déterminée précédemment (fig. 9 et 10). L'incertitude liée au modèle global de calcul du coefficient d'absorption spectrale est difficile à quantifier sans données de référence pour tous les liquides. La technique utilisée pour quantifier cette incertitude a consisté à calculer et analyser les écarts entre les coefficients d'absorption spectrale obtenus pour les différentes épaisseurs de liquides, sous réserve que les épaisseurs prises en compte permettent d'obtenir un coefficient d'absorption vraisemblable. La figure 13 illustre cela ; les coefficients d'absorption obtenus pour l'eau dans le domaine spectral $1 \mu\text{m}$ à $1,35 \mu\text{m}$ sont cohérents entre eux pour les épaisseurs 1,3 mm, 7 mm et 21 mm. Par contre pour les petites épaisseurs 0,16 mm et 0,33 mm les absorptions sont trop faibles pour permettre une évaluation correcte du coefficient d'absorption, les courbes sont très écartées des celles obtenues pour les grandes épaisseurs. Les dispersions des coefficients d'absorption obtenus pour les différentes épaisseurs dépendent fortement de la longueur d'onde pour les longueurs d'onde inférieures à $3 \mu\text{m}$ en raison des fortes variations spectrales de l'absorption (fig. 6 et 7). Les résultats obtenus pour deux épaisseurs sont considérés cohérents lorsque les différences relatives sont inférieures à 15 %. Lorsque l'absorption est importante et que seuls les résultats obtenus pour l'épaisseur 0,16 mm ont été utilisés pour calculer le coefficient d'absorption spectrale, l'incertitude relative ($k = 2$) due à la technique de calcul est considérée égale à 20 %. L'incertitude sur le coefficient d'absorption spectrale du liquide a été calculée en composant quadratiquement les incertitudes dues à chacune des sources d'incertitude considérées. La figure 14 montre les différences relatives entre

les résultats du LNE et ceux trouvés dans la référence bibliographique [6] pour l'eau pure ; les différences relatives sont inférieures à 15 %. Les incertitudes relatives élargies ($k = 2$) sont représentées sur le graphique. Les écarts entre les résultats du LNE et des données publiées [6] sont inférieurs aux incertitudes évaluées ; cela valide la technique de mesure utilisée.

5.3. Performance de la technique de mesure utilisée par rapport à d'autres techniques existantes

Pour la mesure de l'indice de réfraction spectral de liquides, il existe des techniques de mesures qui donnent des incertitudes nettement plus petites que la technique utilisant une mesure de réflexion spectrale. La référence [7] présente une technique interférométrique qui permet la mesure directe du rapport entre l'indice de réfraction du liquide et l'indice de l'air. La mesure ne peut toutefois être réalisée que sur des liquides suffisamment transparents et en utilisant des sources produisant un rayonnement cohérent et spectralement fin (lasers ou lampes à raies spectrales). L'incertitude sur l'indice annoncé dans l'article de Ph. Marteau [7] est 3×10^{-4} à la longueur d'onde $3,39 \mu\text{m}$. G.J.H.W. den Boer [8] présente une technique de mesure ellipsométrique en configuration de réflexion totale atténuée à l'interface entre un prisme et le liquide. La technique permet un balayage spectral continu en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier pour générer le faisceau incident et traiter le signal. L'incertitude évaluée pour l'indice de réfraction entre $1 \mu\text{m}$ et $2,5 \mu\text{m}$ est 0,005 et l'incertitude relative évaluée pour le coefficient d'absorption spectrale est 10 %. L'avantage de la technique présentée dans la référence [8] est la possibilité de faire les mesures du coefficient d'absorption dans les bandes spectrales de très forte absorption. Les techniques interférométriques et ellipsométriques sont des techniques optiques qui demanderaient des travaux de développement relativement importants pour être maîtrisées dans le domaine infrarouge pour caractériser des liquides. Elles permettraient un gain très important en terme d'incertitude pour la mesure de l'indice de réfraction de liquides mais le gain en incertitude pour le coefficient d'extinction ne serait *a priori* pas très important.

6. Conclusions

Une technique de mesure des propriétés radiatives dans le domaine infrarouge a été mise au point pour les liquides volatils. L'indice de réfraction spectral et le coefficient d'absorption spectrale du liquide sont déterminés à partir de résultats de mesure de la réflexion spectrale

et de la transmission spectrale sur le liquide confiné dans une cellule étanche. Les incertitudes sur l'indice de réfraction spectrale sont comprises entre 0,06 et 0,16 en fonction de la longueur d'onde de mesure et du matériau constituant les hublots utilisés. Les incertitudes relatives sur le coefficient d'absorption spectrale sont inférieures à 15 % si l'absorption de la couche de liquide peut être mesurée de manière fiable pour différentes épaisseurs. Ces incertitudes sont suffisantes pour des applications de modélisation thermique qui ont par exemple pour objectif de calculer la vitesse d'échauffement d'une couche de liquide de quelques millimètres d'épaisseur exposée au rayonnement d'une source thermique (situation d'incendie par exemple). Les incertitudes indiquées ci-dessus pour l'indice ou pour le coefficient d'absorption n'engendrent en effet que des incertitudes relatives de l'ordre de 2 % sur le facteur d'absorption global d'une couche de liquide pour le rayonnement émis par une source thermique ayant une température inférieure à $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Des mesures de propriétés optiques de liquides sont possibles avec des incertitudes plus petites, notamment pour l'indice de réfraction, en utilisant des techniques de mesure interférométriques ou ellipsométriques.

Références

- [1] HAMEURY J., HAY B. et FILTZ J.R., « Measurement of Infrared spectral directional hemispherical reflectance and emissivity at BNM-LNE », *International Journal of Thermophysics*, **26**, 2005, 1973-1983.
- [2] HAWKINS G.J., « Spectral Characterisation of Infrared Optical Materials and Filters », PhD thesis, University of Reading UK, Reading, 1998, 153.
- [3] SIEGEL R. et HOWELL J.R., « Thermal Radiation Heat Transfer », McGraw-Hill, 1972.
- [4] WOLFE W.L., « The infrared handbook », Office of Naval Research, Department of the Navy Washington D.C., 1978, 4-43.
- [5] LIDE D.R., « CRC Handbook of Chemistry and Physics 81st edition », CRC press, 2000.
- [6] WIELICZKA D.M., WENG S. et QUERRY M.R., « Wedge shaped cell for highly absorbent liquids: infrared optical constants of water », *Appl. Opt.*, **28**, 1989, 1714-1719.
- [7] MARTEAU Ph., MONTIXI G., OBRIOT J., BOSE T.K. et ST ARNAUD J.M., *Proceedings of SPIE*, Vol. 1341, 1990, 275-278.
- [8] DEN BOER G.J.H.W., KROESSEN G.M.W. et DE HOOG F.J., *App. Optics*, **34**, 1995, 5708-5714.
- [9] HALE G.M. et QUERRY M.R., « Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- μm Wavelength Region », *Appl. Opt.*, **12**, 1973, 555-563.

Article reçu le 9 septembre 2011, version révisée reçue le 11 mai 2012.