

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MOLECULAIRE

**DEVELOPPEMENT D'INSTRUMENTS
POUR LA DETECTION DE
CONSTITUANTS TROPOSPHERIQUES
MINORITAIRES PAR
SPECTROSCOPIE DIFFERENTIELLE
DANS LE DOMAINE UV-VISIBLE**

Thèse présentée pour l'obtention du
grade de Docteur en Sciences Appliquées

Ann Carine VANDAELE

1997

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement le Professeur R. Colin pour l'accueil chaleureux qu'il m'a témoigné dans son laboratoire. Je le remercie pour toutes les discussions avisées que nous avons eues, en particulier celles relatives aux méfaits des Knödel munichois.

Que Monsieur P.C. Simon, prenne le temps entre l'arrivée de son train et l'envol de son prochain avion, de trouver ici toute ma reconnaissance pour m'avoir accueillie à l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique et pour m'avoir ainsi permis l'accès au Laboratoire d'Optique de l'Institut.

J'ose maintenant affronter l'épais nuage de fumée pour remercier Michel Carleer pour tous les moments passés à admirer l'écran du FTS ainsi que pour toutes nos discussions fructueuses.

Ma reconnaissance va également à l'ensemble du personnel de l'Institut d'Aéronomie Spatiale pour la sympathie qu'il a montrée à mon égard. Je pense particulièrement à Christine Bingen, Martine De Mazière, Quentin Errera, Caroline Fayt, Didier Gillotay, Olivier Henen, Jean-Christopher Lambert, Bruno Walraevens ainsi qu'à José Granville et Pierre Gérard sans lesquels l'ambiance à l'Institut ne serait certainement pas la même. Je voudrais remercier ici Messieurs Willy et Jean-Pierre Decuyper pour l'aide qu'ils m'ont apportée à la réalisation des instruments développés au cours de ma thèse. Je pense aussi à Michel Van Roozendaal pour ses commentaires et explications et à David Bolsée pour son soin et sa grande connaissance des trésors que recèlent les caves de l'Institut. Enfin, je voudrais remercier Christian Hermans pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de ce travail, pour sa constante bonne humeur, sa cordialité et sa promptitude à toujours rendre service, ainsi que pour son hebdomadaire rappel à l'ordre quant à mes 'devoirs'.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui contribuent à rendre chaleureuse l'atmosphère néanmoins studieuse du Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire. Je pense entre autres à Mohamed Bach, Pierre-François Coheur (Piet ?), George De Mare, Ahmed Dian, Mohamed El Azzaoui, Moulay Idriss El Idrissi, Youssef El Youssoufi, Robert Georges, Michel Herman, Frédéric Herregodts, Fabrice Laruelle, Michelle Leclercq, Jacky Liévin, Abdeloihid Mellouki, Jean Olbregts, Nathalie Vaeck, Jean Vander Auwera, Georges Verhaegen, Abdelilah Yousfi, Noureddine Zitane. Que Raymond Petrisse et Jean-Pierre Walgraeve trouvent ici ma reconnaissance pour toutes les fois qu'ils ont grimpé sur le toit du bâtiment de Sociologie pour m'aider à aligner le système optique. Il m'est impossible de passer sous silence l'amitié particulière qui s'est développée au sein de l'équipe des 'atmosphéristes'. Grand merci à Jean-Michel Guilmot, Sophie Fally, Abdelaziz Tsouli et à Athina Rizopoulos pour avoir su rendre l'ambiance de nos diverses campagnes agréable et détendue.

Je tiens particulièrement à remercier Michel Godefroid pour son aide dans la réalisation de ma thèse annexe. Sa jovialité et son enthousiasme, conjugués à son infatigable envie de comprendre le moindre détail, m'ont fortement impressionnée. Il m'a ainsi démontré que la théorie quantique malgré ses équations à l'aspect rébarbatif, pouvait également procurer beaucoup de plaisir.

Je voudrais également remercier tous les membres du Groupe de Spectrométrie Atmosphérique de l'Université de Reims (France) et en particulier Marie-France Mérienne, Alain Jenouvrier et Bernard Coquart. Je les remercie pour leur accueil dans leur laboratoire, ainsi que pour les discussions pétillantes que nous avons partagées.

J'exprime aussi ma reconnaissance au Service de Programmation de la Politique Scientifique (actuellement Service Scientifique, Technique et Culturel; contrats GC/11/004, EUR7/09 et GC/DD01B) et au Fonds National pour la Recherche Scientifique (bourse personnelle et contrat 2.4563.95) qui ont soutenu cette thèse.

Ce travail n'aurait jamais abouti sans le soutien constant de Pierre. Je le remercie également pour les quelques graphiques qu'il a réalisés avec grand soin et pour la peine qu'il a prise de relire attentivement et avec un oeil critique l'entièreté de ma thèse. Enfin, je ne peux oublier Laurent, qui, par ses sourires, sa continuelle bonne humeur et sa joie de vivre si éclatante, m'a donné le courage nécessaire pour mener à bien ce travail.

RESUME

L'étude des phénomènes physico-chimiques de l'atmosphère nécessite la connaissance préalable des caractéristiques de chacun de ses constituants, ainsi que de leurs distributions spatiales et temporelles. Les méthodes spectroscopiques permettent la détection simultanée de nombreux constituants atmosphériques par la mesure quantitative de leurs absorptions. Dans le domaine UV-visible, ces techniques se basent sur la loi de Beer-Lambert, dont l'application nécessite la connaissance d'un spectre de référence exempt d'absorption. Il est impossible d'obtenir un tel spectre dans le cas des mesures atmosphériques. On a alors recouru à la technique dite de spectroscopie d'absorption différentielle (Differential Optical Absorption Spectroscopy) qui analyse les composantes des absorptions variant rapidement en fonction de la longueur d'onde.

Trois instruments ont été développés dans le cadre de ce travail pour la mesure par spectroscopie d'absorption différentielle dans le domaine UV-visible. Le premier utilise un spectromètre par transformée de Fourier, les deux autres des spectromètres à réseau associés soit à une barrette de photodiodes soit à un détecteur de type CCD. Ces instruments ont été conçus dans le but de fournir des mesures de divers constituants (O_3 , SO_2 , NO_2 , HNO_2 , H_2CO , toluène, benzène) de manière automatique et en utilisant des trajets d'absorption courts (< 1 km). Les performances de chacun de ces instruments ont été évaluées au cours de différentes campagnes de mesure. Le spectromètre par transformée de Fourier s'avère être un outil performant pour de telles mesures, son principal avantage étant de posséder une calibration en longueur d'onde interne, précise et reproductible. Les instruments utilisant un spectromètre à réseau associé à un détecteur multi-éléments présentent un certain nombre d'inconvénients rendant peu aisées les mesures troposphériques sur de courtes distances. Ces inconvénients sont liés soit au spectromètre (calibration en longueur d'onde externe, modification de celle-ci au cours du temps) ou aux détecteurs (gains différents pour chacun des éléments sensibles du détecteur, phénomènes d'interférence au niveau des fenêtres de protection). Ces problèmes augmentent la complexité de l'analyse des spectres atmosphériques.

Un paramètre d'importance primordiale pour la détection d'un polluant, est sa section efficace d'absorption. Nous avons mesuré la section efficace de trois molécules d'intérêt atmosphérique, SO_2 , CS_2 et NO_2 . Ces spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre par transformée de Fourier, aux résolutions de 2 et 16 cm^{-1} . La dépendance vis-à-vis de la température a été confirmée dans le cas du NO_2 . Pour cette molécule, un effet de pression a en outre été observé pour la première fois dans le domaine spectral $12000\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$ ($500\text{--}830\text{ nm}$). Cet effet est important et peut engendrer des variations de 45% de l'intensité de la section efficace lorsque la pression partielle de NO_2 varie de 0.02 à 1.0 torr. L'influence du choix des sections efficaces sur les mesures stratosphériques de NO_2 a également été mise en évidence. L'utilisation de sections efficaces obtenue à basse

température (220 K) implique une diminution de 20% de la quantité de NO₂ mesurée mais également une diminution de l'erreur sur cette mesure. Ceci indique la nécessité de tenir compte de la dépendance des sections efficaces de NO₂ à la température lors de l'analyse de spectres stratosphériques.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
1. DESCRIPTION DE L'INSTRUMENTATION	4
1.1 Description des montages expérimentaux basés sur le spectromètre par transformée de Fourier	6
1.1.1 Spectromètre par transformée de Fourier. Généralités	6
1.1.1.1 Effet du déplacement fini du miroir mobile	8
1.1.1.2 Correction de phase	15
1.1.1.3 Digitalisation du signal	16
1.1.1.4 Effet de la divergence du faisceau d'entrée	18
1.1.1.5 Effet du désalignement des miroirs	21
1.1.2 Avantages par rapport à la spectroscopie conventionnelle	22
1.1.3 Caractéristiques des instruments BRUKER IFS120HR et BRUKER 120M	24
1.1.4 Systèmes optiques	28
1.2 Montages expérimentaux basés sur les spectromètres à réseau	31
1.2.1 Analyse détaillée des détecteurs	36
1.2.1.1 Courant noir	36
1.2.1.2 Fonction de variation inter-pixels	38
1.2.1.3 Linéarité du détecteur	39
1.2.1.4 Effet d'étalon	40
1.2.1.5 Rémanence	41
1.2.2 Calibration	42
1.2.3 Programmes de gestion des expériences	46
1.3 Description des principes d'analyse	48
1.3.1 Spectromètre par transformée de Fourier	50
1.3.2 Spectromètres à réseau	57
1.3.3 Choix des sections efficaces d'absorption	60

2. APPLICATIONS ATMOSPHERIQUES	63
2.1 Mesures de la pollution urbaine entre 1990 et 1992	64
2.2 Campagne TOPAS92	68
2.2.1 Description des instruments	68
2.2.2 Description générale	75
2.2.3 Période I	79
2.2.4 Période II	79
2.2.5 Période III	80
2.2.5.1 Intercomparaison des instruments rapides	82
2.2.5.2 Intercomparaison sur 45 minutes	88
2.2.6 Période IV	92
2.2.7 Comparaison sur l'ensemble de la campagne	94
2.2.8 Conclusion	94
2.3 Campagne TOPAS94	99
2.3.1 Comparaison des instruments	101
2.3.2 Analyse de spectres synthétiques	105
2.3.3 Cellule atmosphérique	107
2.3.4 Conclusions	108
2.4 Campagne ULB95	109
2.5 Campagne IASB96	115

3. MESURE EN LABORATOIRE DE SECTIONS EFFICACES D'ABSORPTION	118
3.1 Techniques de mesure et instrumentation	121
3.2 SO₂	122
3.2.1 Montage expérimental	126
3.2.2 Discussion des résultats	130
3.2.2.1 Estimation de l'erreur	130
3.2.2.2 Comparaison avec les données de la littérature	134
3.3 CS₂	140
3.4 NO₂	145
3.4.1 NO ₂ dilué	153
3.4.2 NO ₂ non dilué	160
3.4.2.1 Montage expérimental	160
3.4.2.2 Section Efficace de NO ₂ à 294 K	164
3.4.2.3 Sections efficaces de NO ₂ et N ₂ O ₄ à 220 K	167
3.4.2.3.1 Section efficace de NO ₂	171
3.4.2.3.2 Section efficace du N ₂ O ₄	173
3.4.2.4 Effet de la température sur la section efficace de NO ₂	176
3.4.2.5 Effet de la pression sur la section efficace de NO ₂	179
3.4.3 Comparaison avec les données de la littérature	181
3.4.3.1 Comparaison des sections efficaces à 294 K	181
3.4.3.2 Comparaison des sections efficaces à 220 K	186
3.4.4 Influence de la section efficace sur les mesures du NO ₂ stratosphérique	188
 CONCLUSIONS GENERALES	 191
 REFERENCES	 195

INTRODUCTION

La compréhension des processus chimiques, dynamiques et radiatifs se déroulant au sein de l'atmosphère, nécessite une étude détaillée et quantitative de ses constituants. L'atmosphère terrestre est composée d'un grand nombre d'espèces chimiques, les plus abondantes étant l'azote, l'oxygène et les gaz rares, qui représentent 99.995% de sa composition. Les constituants minoritaires jouent un rôle important par leur réactivité chimique et leur potentiel d'interaction avec le rayonnement solaire. Depuis le début de l'ère industrielle, des quantités croissantes de combustibles fossiles ont été rejetées dans l'atmosphère. L'accroissement rapide de la population et l'intensification des activités agricoles et industrielles, ont entraîné un accroissement des émissions de dioxyde de carbone, de méthane et autres gaz en trace vers l'atmosphère. La composition chimique des éléments minoritaires de l'atmosphère a subi de profondes modifications qui se sont répercutées sur l'ensemble de la planète. Des effets globaux ont été observés, comme par exemple la réduction de la couche d'ozone dans la stratosphère, spécialement pendant le printemps austral en Antarctique, ou le réchauffement, cependant encore contesté, de la Terre. Dans la troposphère, l'accroissement des concentrations du dioxyde de soufre (SO_2), du dioxyde d'azote (NO_2) et de l'ozone (O_3) est à l'origine de différents phénomènes de pollution. SO_2 et NO_2 sont les précurseurs des acides sulfurique et nitrique, qui interviennent dans l'acidification de notre environnement. Des épisodes de forte pollution en dioxyde de soufre ("smog" londonien) dans les années cinquante ont stimulé les gouvernements à adopter des lois anti-pollution au sein des villes. Aujourd'hui plus aucune grande ville n'est épargnée par la pollution photochimique observée pour la première fois à Los Angeles dans les années quarante. Des épisodes de pollution importante en O_3 notamment se produisent en effet lorsque des concentrations élevées de monoxyde et dioxyde d'azote et de composés organiques, émis entre autre par les véhicules motorisés, sont soumises à des conditions de haute température et de fort ensoleillement.

Les recherches en ce domaine ont connu au cours de la dernière décennie des développements importants, grâce aux travaux menés au laboratoire, aux observations à partir du sol, à l'utilisation de satellites artificiels et à la modélisation de l'atmosphère. Les mesures de la composition chimique de l'atmosphère et de son évolution à long terme, reposent entre autre sur les résultats obtenus par la spectroscopie d'absorption et d'émission, depuis l'ultra-violet jusqu'au domaine des ondes millimétriques. De nombreux constituants atmosphériques présentent en effet des signatures spectrales permettant de mesurer leurs concentrations. Etant données les concentrations relatives extrêmement faibles des constituants qui affectent directement la chimie de la stratosphère et la troposphère, les techniques utilisées deviennent de plus en plus sophistiquées aussi bien pour les recherches en laboratoire que pour les observations au sol ou en satellite.

Ces dernières années le Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire a orienté ses recherches vers l'étude de molécules présentant un intérêt atmosphérique. Ces études, menées principalement dans le domaine infra-rouge, ont fort bénéficié de l'acquisition en 1989 d'un spectromètre par transformée de Fourier. Des résultats ont ainsi été obtenus sur de nombreux composés tels que C_2H_2 , C_2H_4 [Herman et al., 1991; Georges et al., 1997], $HCOOH$ [Vander Auwera et al., 1992], COS [Errera et al., 1995], les composés nitrés [Guilmot et al., 1993; Mélen and Herman, 1992; Hurtmans et al., 1993] ou les composés HCFC et CFC [Clerbaux et al., 1993].

De plus l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique s'est activement impliqué dans la mesure de constituants minoritaires stratosphériques. Des instruments, fonctionnant en continu, ont participé à de nombreuses campagnes internationales de mesure, notamment à la campagne EASOE (European Arctic Stratospheric Ozone Experiment) et, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, à la campagne SESAME (Second European Arctic and Mid-latitude Experiment), dont l'objectif était l'étude des processus de destruction de l'ozone aux hautes et moyennes latitudes de l'hémisphère Nord.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de ces études atmosphériques. Dans un premier temps, nous avons entrepris le développement de trois instruments de mesure pour la détection de constituants troposphériques minoritaires. Ces instruments, utilisant les spectromètres par transformée de Fourier du Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et deux spectromètres à réseau, ont été testés lors de différentes campagnes internationales de mesure. Le spectromètre par transformée de Fourier, habituellement consacré aux mesures dans le domaine infra-rouge, a été utilisé pour la première fois pour obtenir des spectres atmosphériques dans le domaine UV-visible.

La technique de mesure que nous avons développée, est basée sur l'évaluation de l'absorption différentielle (DOAS) des constituants atmosphériques. L'absorption différentielle s'avère nécessaire suite à l'impossibilité d'obtenir une référence correspondant à une absorption nulle, puisque l'élimination des constituants de l'atmosphère est irréalisable. Utilisée dans le domaine ultraviolet - visible, cette technique permet de mesurer les concentrations de nombreux constituants tant troposphériques que stratosphériques. La méthode DOAS est notamment utilisée par des instruments au sol mesurant la lumière solaire diffusée au zénith [Solomon and Schmeltekopf, 1987] ou par des instruments embarqués sur des satellites tels que GOME sur ERS-2 [ESA, 1993] ou SCIAMACHY sur ENVISAT-1 [ESA, 1997]. Cette méthode a été adaptée pour les mesures de constituants troposphériques minoritaires par Platt et al. [1979].

L'application de la technique d'absorption différentielle requiert la connaissance précise des sections efficaces d'absorption des différents composés observés. Les sections efficaces fournies par la littérature sont souvent incomplètes ou imprécises. Nous avons donc entrepris de déterminer les sections efficaces d'absorption de quelques molécules d'intérêt atmosphérique (SO_2 , CS_2 et NO_2), à l'aide du spectromètre par transformée de Fourier. Ce dernier offre de nombreux avantages pour ce genre de mesures, tels que la fiabilité et l'exactitude de l'échelle des longueurs d'onde. Une partie des mesures concernant NO_2 a été effectuée en collaboration avec le Groupe de Spectrométrie

Atmosphérique de l'Université de Reims (France). Ce laboratoire possède en effet une cellule à multiples réflexions refroidie et thermostatée, qui nous a permis d'une part d'analyser la dépendance en température de la section efficace de ce composé et d'autre part de minimiser l'effet du dimère N_2O_4 toujours présent en équilibre avec NO_2 .

Dans le premier chapitre, les principes de fonctionnement des instruments développés au cours de ce travail sont présentés, ainsi que les différentes conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été utilisés. Les principes sur lesquels se base l'analyse quantitative des spectres atmosphériques sont également détaillés. Les résultats obtenus au cours de campagnes de mesures sont ensuite décrits au Chapitre 2. Les similitudes ou différences existant entre ces divers instruments y sont exposées. Le troisième chapitre est consacré aux sections efficaces d'absorption des molécules SO_2 , CS_2 et NO_2 . Après avoir, pour chacune d'elles, décrit les procédures expérimentales mises en oeuvre, les résultats sont établis et comparés avec les données de la littérature. L'effet de la température sur la section efficace du NO_2 est confirmée. Nous avons de plus mis en évidence une dépendance par rapport à la pression dans le domaine spectral (12000-20000) cm^{-1} . Enfin, l'influence de la section efficace sur les mesures du NO_2 stratosphérique est analysée.

1. DESCRIPTION DE L'INSTRUMENTATION

De nombreuses techniques de mesure telles que la chimiluminescence ou la chromatographie en phase gazeuse, ont été développées et appliquées avec succès à la détection d'éléments en trace. Certaines sont même devenues des méthodes standards. Cependant ces techniques présentent certains inconvénients. Elles nécessitent souvent des calibrations vis-à-vis de concentrations connues de polluants. Les méthodes de chimiluminescence sont développées pour la détection d'une seule espèce, O₃, NO ou NO₂ et ne donnent aucune information sur les autres molécules. Pire encore leurs résultats peuvent être influencés par la présence des autres constituants atmosphériques. Par exemple, les mesures de NO₂ par cette technique sont influencées par la présence de NH₃, HNO₃, HNO₂, N₂O₅ ou ClNO_x. De plus la plupart de ces techniques requièrent un prélèvement in situ de la masse d'air étudiée, qui peut lui aussi influencer la mesure.

Depuis quelques années sont apparues des méthodes de mesure basées sur les caractéristiques spectroscopiques des molécules à détecter. D'abord développées dans le domaine infrarouge, ces techniques se sont vite tournées aussi vers le domaine UV-visible. Les instruments basés sur l'analyse spectroscopique dans le domaine ultraviolet présentent les avantages suivants :

- une haute sensibilité nécessaire pour observer des concentrations de l'ordre du ppt ou du ppb[†],
- détection simultanée de plusieurs constituants,

[†] 1 ppb correspond à un rapport de mélange de 10⁻⁹, équivalent à 2.4x10¹⁰ molécules/cm³ à température et pression standards. De même 1 ppt représente un rapport de mélange de 10⁻¹².

- sélectivité aisée entre les différentes molécules mesurées,
- grande rapidité dans la prise de données,
- instrument adapté aux mesures sur le terrain : facilité d'opération, fonctionnement automatique, ...

Ils sont basés sur l'application de la loi de Beer-Lambert, qui décrit l'atténuation d'un signal lumineux au travers d'un milieu absorbant. La mesure de l'intensité incidente n'est pas possible lors des mesures atmosphériques, puisqu'elle signifierait l'élimination de toutes les molécules absorbant de la masse d'air étudiée. On a alors recouru à la technique d'analyse dénommée DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy). Cette technique a été introduite par Platt et Perner à la fin des années 70 [Platt et al., 1979] dans le cadre des mesures troposphériques. Elle s'est avérée être un outil puissant pour la détection d'un grand nombre d'éléments présents en trace. Outre les composés habituellement mesurés tels que SO₂, O₃, NO₂ ou H₂CO [Plane and Nien, 1992; Edner et al., 1993; Evangelisti et al., 1995], cette technique a prouvé son efficacité dans la détection de NO et NH₃ [Gall et al., 1991], HNO₂ [Platt et al., 1980], NO₃ [Platt et al., 1981] et d'une série de composés aromatiques [Goutail et al., 1993].

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé trois instruments destinés à la mesure de la pollution troposphérique. Deux de ces instruments sont construits autour de spectromètres à réseau, alors que le troisième utilise un spectromètre par transformée de Fourier.

Dans ce chapitre, nous décrivons les principes de fonctionnement de ces instruments. Nous expliciterons les développements instrumentaux effectués pour les adapter aux mesures atmosphériques. Différents montages expérimentaux ont été mis en oeuvre au cours de ce travail. Il y a un montage mis au point sur le site du campus du Solbosh de l'Université Libre de Bruxelles, mais également les différents montages employés au cours des campagnes de mesure auxquelles nos instruments ont participé. De manière générale, le système optique - la génération d'un faisceau de lumière et sa récupération - est commun aux trois instruments. Nous décrivons les différentes configurations du système optique. Nous décrivons ensuite les principes sur lesquels se base l'analyse quantitative des spectres ainsi obtenus.

1.1 DESCRIPTION DES MONTAGES EXPERIMENTAUX BASES SUR LE SPECTROMETRE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER

Dans ce chapitre nous établirons tout d'abord les principes fondamentaux du fonctionnement d'un spectromètre par transformée de Fourier. Au cours de notre travail, nous avons utilisé deux modèles de spectromètre par transformée de Fourier (BRUKER IFS120HR et 120M), dont les caractéristiques seront ensuite décrites. Enfin, les systèmes optiques qui, conjugués aux instruments, permettent la détection des polluants troposphériques, seront explicités.

1.1.1 Spectromètre par transformée de Fourier. Généralités

L'élément principal d'un spectromètre par transformée de Fourier est un interféromètre de Michelson. Cet instrument permet de séparer un rayonnement électromagnétique en deux composantes, de leur faire parcourir des chemins optiques différents et de les recombinaison de manière à produire des interférences. L'étude de ces interférences permettra de déterminer les caractéristiques spectrales du rayonnement incident. Le schéma de principe de l'interféromètre de Michelson est représenté à la Figure 1.1.

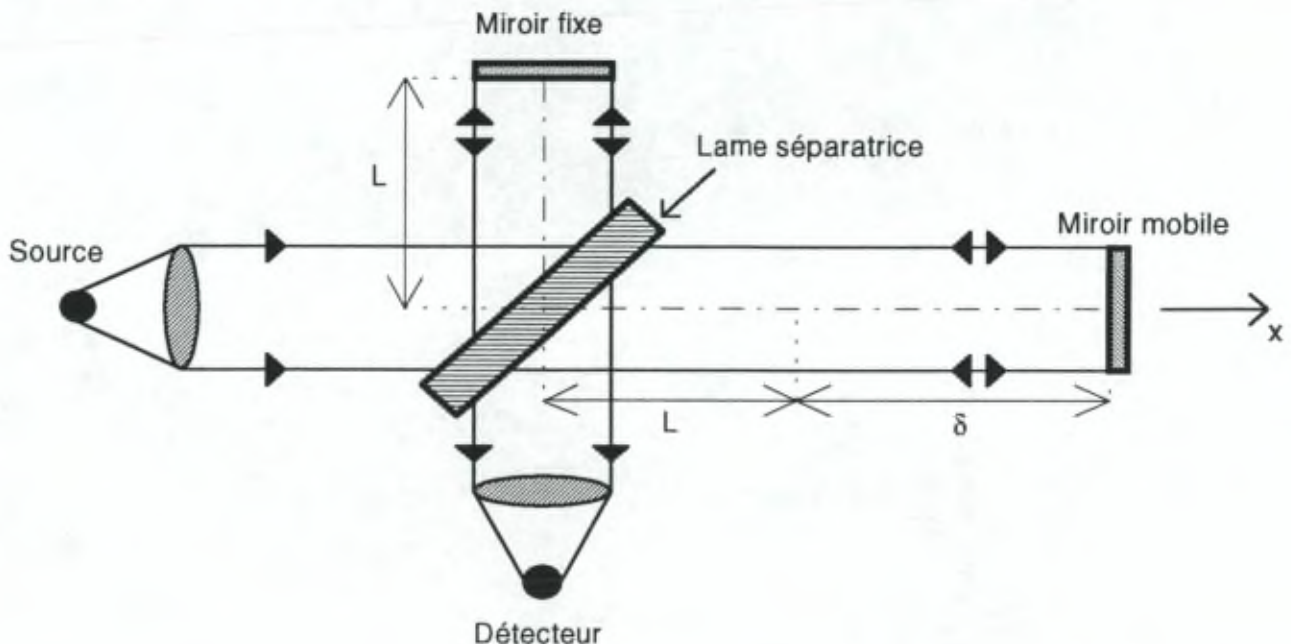


Figure 1.1 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson

Il est essentiellement constitué d'une lame séparatrice et de deux miroirs, l'un mobile et l'autre fixe. Les deux composantes obtenues par séparation du rayonnement incident par la lame séparatrice se réfléchissent sur les miroirs et se recombinent au niveau de la lame séparatrice. Seul le faisceau dirigé à 90° de la source est analysé, la partie du faisceau repartant vers la source n'est pas utilisée.

Supposons que la source émette un rayonnement monochromatique $V(\vec{r}, t) = U(\vec{r})e^{-i\omega t}$. Au niveau de la lame séparatrice, l'intensité du faisceau sortant $I(\delta)$ vaut :

$$I = \langle |V(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t + \tau)|^2 \rangle = 2|U(\vec{r})|^2(1 + \cos\omega\tau) \quad (1.1)$$

où τ est le retard introduit par la différence de chemin optique 2δ .

Cette expression peut encore s'écrire :

$$(1.2)$$

Dans le cas d'une onde incidente monochromatique, la variation de l'intensité mesurée en fonction du déplacement est donc purement sinusoïdale.

On définit l'interférogramme comme la partie non continue du signal enregistré. En pratique la partie continue du signal est éliminée au niveau de l'électronique du détecteur par l'intermédiaire d'un filtre. L'interférogramme est donné par la relation

$$(1.3)$$

On est amené à tenir compte de différents facteurs qui rendent compte des imperfections du système optique : réflectivité et transmission des miroirs et de la lame séparatrice, réponse du détecteur, ... L'interférogramme est dès lors donné par l'expression

$$(1.4)$$

La fonction est définie par le produit de l'intensité du signal incident $I(\)$ et d'une fonction $H(\)$ représentant l'instrument.

$$(1.5)$$

Lorsque le rayonnement incident n'est plus monochromatique, l'interférogramme s'obtient en intégrant sur tous les nombres d'onde présents. On obtient alors l'expression

$$(1.6)$$

ou encore

$$(1.7)$$

puisque la fonction n'existe pas pour des nombres d'onde négatifs.

Cette relation montre que l'interférogramme est la transformée de Fourier en cosinus de la fonction $B(\bar{v})$, qui représente, à la fonction instrumentale près, la fonction source. La fonction $B(\bar{v})$ pourra être reconstituée à partir de l'interférogramme en effectuant la transformée inverse de celui-ci

$$B(\bar{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{v}) d\delta = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{v}) d\delta \quad (1.8)$$

car $I(\delta)$ est une fonction paire.

L'interférogramme et le spectre sont reliés par une transformée de Fourier en cosinus. Cela provient de ce que $I(\delta)$ est une fonction paire et réelle, symétrique par rapport à l'origine $\delta=0$. Dans la réalité, l'interférogramme est asymétrique. Cette asymétrie est introduite notamment par le fait que les deux chemins de réflexions de l'interféromètre ne sont pas optiquement tout à fait identiques. De plus l'électronique d'amplification et de filtrage introduit des déphasages qui dépendent de la fréquence du signal. Il est donc nécessaire de représenter la relation $I(\delta)$ - $B(\bar{v})$ par une transformée de Fourier complexe. Les relations (1.9) sont alors obtenues.

$$\begin{cases} I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\bar{v}) e^{-2i\pi\delta\bar{v}} d\bar{v} \\ B(\bar{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{2i\pi\delta\bar{v}} d\delta \end{cases} \quad (1.9)$$

1.1.1.1 Effet du déplacement fini du miroir mobile

La première des relations (1.9) implique que l'on peut mesurer le spectre pour des nombres d'onde allant de 0 à l'infini, avec une résolution infinie. De la seconde, on déduit que si on veut y arriver, il faut déplacer le miroir sur une distance infinie. L'effet de mesurer l'interférogramme avec une différence de chemin optique finie implique que le spectre aura une résolution finie.

Soit Δ le déplacement maximum que peut subir le miroir. Le spectre est alors représenté par la fonction $G(\bar{v})$ qui vaut :

$$G(\bar{v}) = 2 \int_0^{\Delta} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{v}) d\delta = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{v}) d\delta \quad (1.10)$$

avec $D(\delta)$, la fonction rectangle ("boxcar") dont la définition est la suivante :

$$D(\delta) = \begin{cases} 1 & -\Delta \leq \delta \leq \Delta \\ 0 & |\delta| > \Delta \end{cases} \quad (1.11)$$

Par définition du produit de convolution[†], l'expression peut encore s'écrire sous la forme:

[†] $f_1(x) * f_2(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x') \cdot f_2(x-x') \cdot dx'$

$$G(\bar{\nu}) = B(\bar{\nu}) * f(\bar{\nu}) \quad (1.12)$$

où

$$f(\bar{\nu}) = F(D(\delta)) = 2\Delta \operatorname{sinc}(2\pi\delta\bar{\nu}) \quad (1.13)$$

La fonction $f(\bar{\nu})$ représente en quelque sorte la fonction d'appareil du spectromètre par transformée de Fourier ("Instrument Line Shape").

Pour illustrer ce qui vient d'être établi, considérons la fonction suivante :

$$B(\bar{\nu}) = B(\bar{\nu}_1)\delta(\bar{\nu} - \bar{\nu}_1) \quad (1.14)$$

où $\delta(\bar{\nu} - \bar{\nu}_1)$ est la fonction de Dirac. La fonction $B(\bar{\nu})$ représente un spectre constitué d'une seule raie mesurée avec une résolution considérablement plus grande que la largeur à mi-hauteur de la raie.

Dès lors,

$$G(\bar{\nu}) = 2\Delta B(\bar{\nu}_1) \operatorname{sinc}(2\pi\Delta(\bar{\nu} - \bar{\nu}_1)) \quad (1.15)$$

Les trois fonctions $B(\bar{\nu})$, $f(\bar{\nu})$ et $G(\bar{\nu})$ sont représentées à la Figure 1.2. On remarque que la fonction $G(\bar{\nu})$ s'annule à $1/2\Delta$ de part et d'autre de $\bar{\nu}_1$. Deux raies séparées par le double, soit $1/\Delta \text{ cm}^{-1}$, seront complètement résolues. La résolution pratique d'un spectromètre par transformée de Fourier est donc légèrement meilleure que $1/\Delta$.

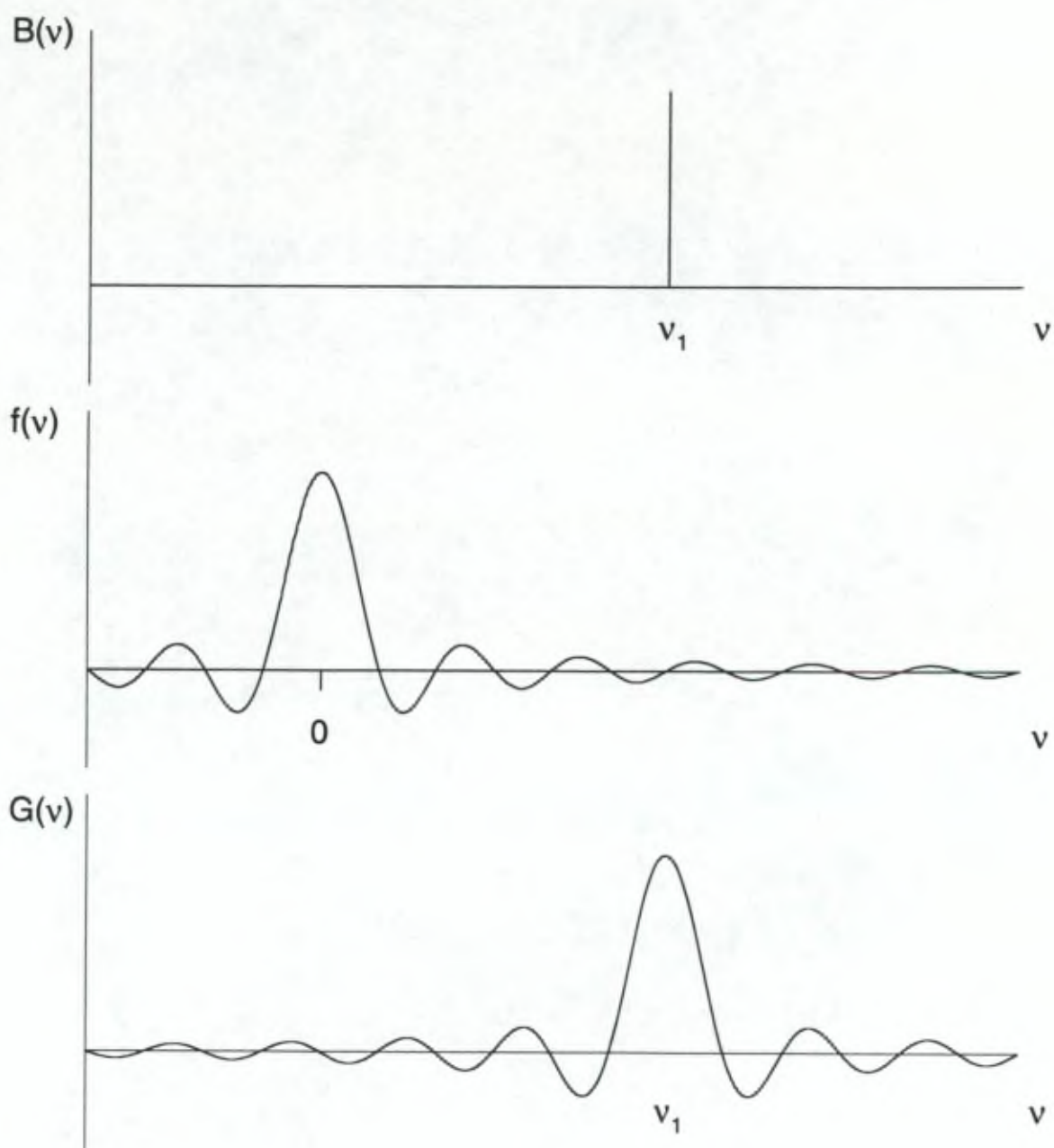


Figure 1.2 : Effet du déplacement fini du miroir mobile

Il existe plusieurs critères de résolution. Les plus utilisés sont le critère de Rayleigh et le critère de la largeur à mi-hauteur ("FWHM criterion"). Le critère de Rayleigh, originellement établi pour des spectrographes à réseaux pour lesquels la fonction d'appareil est une $\text{sinc}^2(x)$, établit que deux raies adjacentes d'intensités égales seront résolues si le centre de chaque raie correspond au premier zéro du profil de l'autre raie (voir Figure 1.3.a). Cependant si ce critère est appliqué à deux raies représentées par des fonctions $\text{sinc}(x)$, il apparaît que ces deux raies ne sont pas résolues (voir Figure 1.3.b). Le critère de la largeur à mi-hauteur est surtout d'application pour des spectromètres dont la fonction instrumentale est une fonction triangulaire. A nouveau, ce critère n'est pas applicable tel quel aux spectromètres dont la fonction instrumentale est une $\text{sinc}(x)$. En pratique, on estime qu'une dépression d'environ 20% permet de distinguer deux raies adjacentes. Cette valeur est atteinte lorsque les deux raies de profil $\text{sinc}(x)$, sont séparées de $0.73/\Delta$ (voir Figure 1.3c).

Remarquons que la fonction $\text{sinc}(x)$ présente les inconvénients d'avoir encore une amplitude non négligeable pour des nombres d'onde éloignés du centre de la raie et de posséder des minima négatifs. Une seconde raie d'intensité moindre et proche de la première ne serait pas décelable. Une façon de contourner le problème est l'utilisation de fonctions d'apodisation.

Il faut choisir convenablement une fonction $A(\delta)$ par laquelle sera multiplié l'interférogramme $I(\delta)$ entre $-\Delta$ et $+\Delta$. Prenons par exemple la fonction triangulaire de hauteur unitaire et de largeur à la base de 2Δ (voir Figure 1.4a).

$$A(\delta) = \begin{cases} 1 - \frac{|\delta|}{\Delta} & -\Delta \leq \delta \leq \Delta \\ 0 & |\delta| > \Delta \end{cases} \quad (1.16)$$

dont la transformée de Fourier, représentée à la Figure 1.4b, est :

$$f_a(\bar{\nu}) = \frac{\Delta}{2} \text{sinc}^2(\pi\Delta\bar{\nu}) \quad (1.17)$$

On remarque que l'amplitude des lobes secondaires a été réduite mais que la largeur à mi-hauteur a augmenté, ou encore que la résolution est moins bonne. Deux raies séparées de $0.88/\Delta$ sont justes résolues, mais la dépression est très petite (1%).

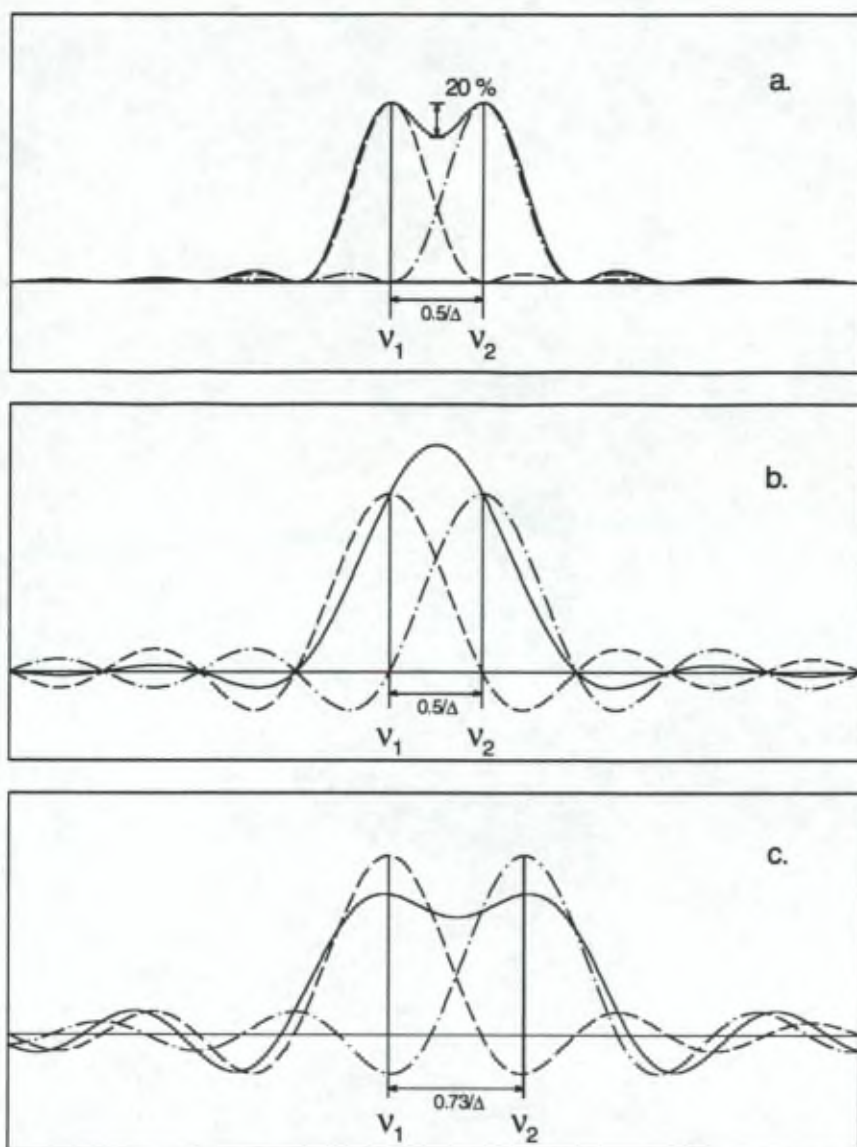


Figure 1.3 : Critères de résolution

- a. Critère de Rayleigh appliqué à deux profils $\text{sinc}^2(x)$
- b. Critère FWHM appliqué à deux profils $\text{sinc}(x)$
- c. Critère de résolution pour un spectromètre par transformée de Fourier

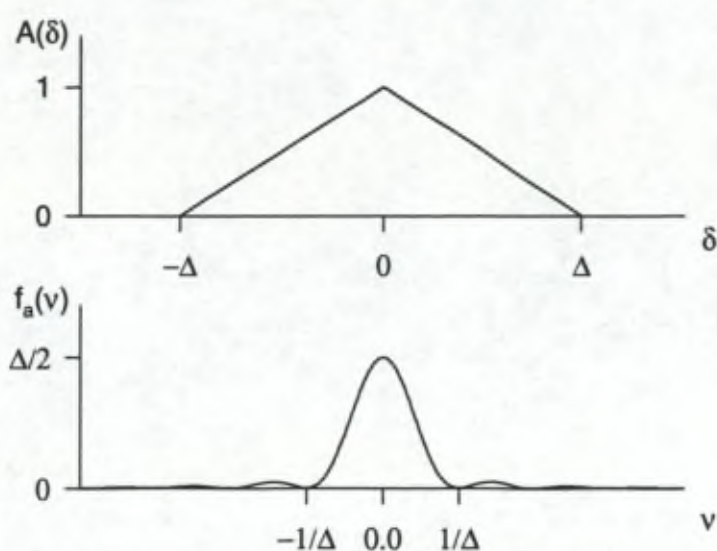


Figure 1.4 : Fonction d'apodisation triangulaire et sa transformée de Fourier

N'importe quelle fonction valant 1 pour $\delta=0$ et décroissant avec δ peut servir de fonction d'apodisation. Quelques fonctions de ce type sont représentées à la Figure 1.5. On y a également mentionné la largeur à mi-hauteur ($\Delta v_{1/2}$, cm^{-1}) ainsi que l'amplitude relative du lobe latéral le plus intense (S, %). Norton et Beer ont étudié des fonctions d'apodisation de la forme :

$$A(\delta) = \sum_{i=0}^N C_i \left[1 - \left(\frac{\delta}{\Delta} \right)^2 \right]^i \quad (1.18)$$

Le Tableau 1.1 donne la valeur des constantes C_i pour les fonctions de type Norton-Beer les plus utilisées.

	C_0	C_1	C_2	C_3
NB faible	0.348093	-0.087577	0.703484	0
NB moyenne	0.152442	-0.136176	0.983734	0
NB forte	0.045335	0	0.554883	0.399782

Tableau 1.1 : Valeurs des constantes C_i pour les fonctions Norton Beer faible, moyenne et forte

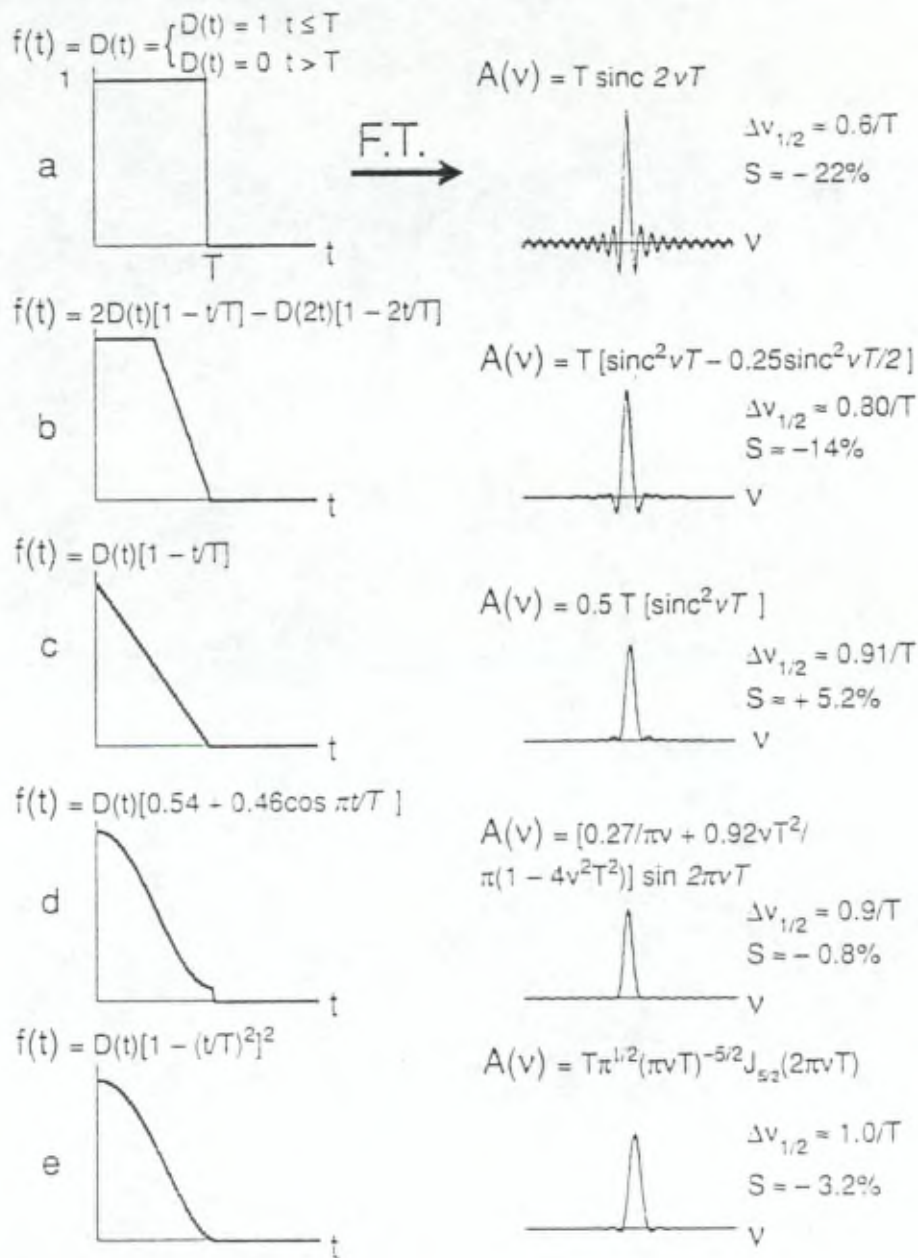


Figure 1.5 : Fonctions d'apodisation classiques

1.1.1.2 Correction de phase

La relation existant entre l'interférogramme enregistré $I(\delta)$ et le spectre $B(\bar{\nu})$ est une transformée de Fourier complexe (équation 1.9). Le terme de phase a été introduit pour rendre compte de divers phénomènes optiques, électroniques ou de digitalisation, tels que par exemple la non-symétrie de l'interférogramme par rapport à $\delta=0$, ou le filtrage électronique des hautes fréquences.

De plus ces relations montrent que le spectre $B(\bar{\nu})$ est maintenant une fonction complexe, alors que l'interférogramme est toujours une fonction réelle. Désignons par $R(\bar{\nu})$, $I(\bar{\nu})$ et $\phi(\bar{\nu})$ les parties réelle, imaginaire et le déphasage du spectre enregistré. On a :

$$B(\bar{\nu}) = R(\bar{\nu}) + iI(\bar{\nu}) \quad (1.19)$$

ou

$$B(\bar{\nu}) = S(\bar{\nu})e^{i\phi(\bar{\nu})} \quad (1.20)$$

avec

$$\begin{cases} R(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta \\ I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \sin(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta \end{cases} \quad (1.21)$$

Les fonctions $R(\bar{\nu})$ et $I(\bar{\nu})$ sont donc les transformées en cosinus et en sinus de l'interférogramme. Le but de la procédure de correction de phase est d'extraire la fonction réelle $S(\bar{\nu})$ du spectre complexe $B(\bar{\nu})$.

La relation (1.19) permet d'écrire

$$\begin{aligned} S(\bar{\nu}) &= B(\bar{\nu})e^{-i\phi(\bar{\nu})} \\ &= [R(\bar{\nu}) \cos \phi + I(\bar{\nu}) \sin \phi] + i[I(\bar{\nu}) \cos \phi - R(\bar{\nu}) \sin \phi] \end{aligned} \quad (1.22)$$

Puisque $S(\bar{\nu})$ est une fonction réelle, cette relation fournit une condition que doit satisfaire le déphasage $\phi(\bar{\nu})$, à savoir

$$\phi(\bar{\nu}) = \arctg\left(\frac{I(\bar{\nu})}{R(\bar{\nu})}\right) \quad (1.23)$$

En général, si la source possède un spectre large et continu, l'angle de déphasage $\phi(\bar{\nu})$ varie lentement en fonction du nombre d'onde. $\phi(\bar{\nu})$ peut alors être calculé à partir d'une petite partie de l'interférogramme, symétrique par rapport au zéro de retard optique δ . L'acquisition des données est effectuée à partir d'une distance $-\Delta_1$, à gauche du point central de l'interférogramme ("centerburst") et continue jusqu'à ce que la résolution désirée soit atteinte, c'est à dire jusqu'à ce que $\delta = \Delta_2$, avec $1/\Delta_2$ la résolution recherchée. La partie symétrique de $-\Delta_1$ à $+\Delta_1$ de l'interférogramme est utilisée pour déduire la fonction $\phi(\bar{\nu})$.

1.1.1.3 Digitalisation du signal

La position du miroir mobile doit être connue précisément, si l'on veut digitaliser le signal le mieux possible. La position du miroir est suivie par un système interférentiel secondaire, basé sur un laser He-Ne, générant un signal sinusoïdal lorsque le miroir est déplacé. L'interférogramme peut alors être digitalisé à intervalles réguliers de déplacement et non pas de temps, de sorte que les non-uniformités de la vitesse de déplacement du miroir sont compensées.

Le nombre de points nécessaires pour connaître le signal sans perte d'information est donné par le critère de Nyquist, qui affirme qu'un signal périodique dans le temps doit être digitalisé à une fréquence plus grande ou égale au double de la bande passante du système. Soit \bar{v}_{\max} la fréquence la plus élevée présente dans le signal, la fréquence de la cosinusoïde de Fourier lui étant associée vaut $2v\bar{v}_{\max}$, si v est la vitesse de déplacement du miroir. L'interférogramme doit être digitalisé à la fréquence $4v\bar{v}_{\max}$ qui correspond à un intervalle de retardation de $1/2\bar{v}_{\max}$.

Le fait de digitaliser le signal à intervalles de déplacement constant, revient à multiplier l'interférogramme par une fonction "peigne". Si Δx est la valeur de l'intervalle de retardation, cette fonction "peigne" sera définie par la relation suivante :

$$P_{\Delta x}(\delta) = \sum_{-\infty}^{\infty} \Delta(\delta - n\Delta x) \quad (1.24)$$

où Δ est la fonction de Dirac. La transformée de cette fonction est encore une fonction "peigne" :

$$\Pi_{1/\Delta x}(\bar{v}) = \frac{1}{\Delta x} \sum_{-\infty}^{\infty} \Delta(\bar{v} - \frac{n}{\Delta x}) \quad (1.25)$$

Ces deux fonctions sont représentées à la Figure 1.6.

La multiplication de l'interférogramme par la fonction $P_{\Delta x}$ correspond à la convolution de la fonction B par la fonction $\Pi_{1/\Delta x}$. L'effet de cette convolution est de répéter le spectre à l'infini. Si le spectre couvre les fréquences 0 à \bar{v}_{\max} , la fonction $\Pi_{1/\Delta x}$ doit avoir une période au moins égale à $2\bar{v}_{\max}$, sinon les spectres seront superposés à la suite de la convolution. De ce qui précède, on peut établir la condition à laquelle doit satisfaire l'échantillonnage :

$$\frac{1}{\Delta x} > 2\bar{v}_{\max} \quad (1.26)$$

Ce recouvrement, encore appelé "aliasing" ou "folding", cause l'apparition d'artefacts dans le spectre. Donc si la fréquence d'échantillonnage correspond à $2\bar{v}_{\max}$, toutes les fréquences inférieures à \bar{v}_{\max} seront enregistrées de manière non ambiguë. Une structure dont la fréquence serait supérieure à \bar{v}_{\max} , par exemple en $\bar{v}_{\max} + \bar{v}_1$, apparaîtra non seulement à $\bar{v}_{\max} + \bar{v}_1$ mais également à la fréquence $\bar{v}_{\max} - \bar{v}_1$. Rien ne distingue les structures réelles de ces structures artificiellement introduites. Il faut donc faire attention à ce que le spectre enregistré ne présente aucune fréquence

supérieure à \bar{v}_{\max} . Ceci se réalise par l'utilisation de filtres optiques. Cet effet est également important en ce qui concerne le bruit de fond. Tout bruit dont la fréquence est supérieure à v_{\max} sera "replié" dans la bande passante et le bruit sur le signal enregistré en sera augmenté. Il faut donc aussi restreindre la bande passant des amplificateurs de manière à éliminer tout signal ou bruit se trouvant en dehors de l'intervalle de nombres d'onde considéré.

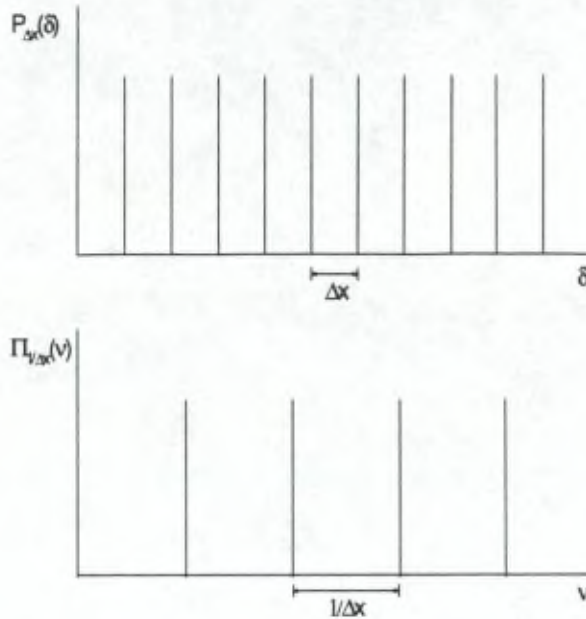


Figure 1.6 : Fonction "peigne" et sa transformée de Fourier

Le spectre $B(\bar{v})$ échantillonné est décrit par l'expression suivante :

$$B(k\Delta\bar{v}) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x) e^{-i2\pi nk/N} \quad (1.27)$$

Les variables continues \bar{v} et δ ont été remplacées par $k.\Delta\bar{v}$ et $n.\Delta x$, N est le nombre de points échantillonnés. $\Delta\bar{v}$ est l'écart entre les points du spectre et correspond à la résolution de celui-ci. $\Delta\bar{v}$ et Δx , l'intervalle d'échantillonnage, sont reliés par l'expression suivante :

$$\Delta\bar{v} = \frac{1}{N\Delta x} \quad (1.28)$$

Les variables discrètes k et n peuvent prendre les valeurs de 0 à $N-1$.

La transformée de Fourier discrète transforme donc un spectre de N points en un spectre de N points. Remarquons cependant que le résultat d'une telle transformée est en fait constitué de deux spectres de $N/2$ points chacun, images miroir l'un de l'autre. En effet, $B(k) = B(N-k)$. Seuls les $N/2$ premiers points contiennent l'information.

Pour éviter le recouvrement, la condition à respecter est la suivante :

$$\bar{\nu}_{\max} \leq \left(\frac{N}{2}\right)\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{2\Delta x} \quad (1.29)$$

Cette expression est identique à la relation (1.26) et peut encore s'interpréter de la manière suivante : le nombre minimum de points nécessaires pour représenter un spectre de 0 à $\bar{\nu}_{\max}$ à la résolution $\Delta\bar{\nu}$ vaut $N = 2 \bar{\nu}_{\max} / \Delta\bar{\nu}$.

Rappelons que les points d'échantillonnage sont déterminés à l'aide d'un second interféromètre de Michelson utilisant le laser He-Ne. Il est alors possible de connaître la position du miroir mobile avec grande précision. Le mouvement continu du miroir donne lieu dans l'interféromètre secondaire à un signal interférentiel purement sinusoïdal. Le signal $I(\bar{\nu})$ de l'interféromètre principal est échantillonné à chaque passage du signal sinusoïdal par zéro. La précision sur l'intervalle Δx entre deux échantillonnages est uniquement déterminée par la précision sur la longueur d'onde du laser. Pour des spectromètres par transformée de Fourier commerciaux, la précision sur les nombres d'onde atteint 0.005 cm^{-1} .

La longueur d'onde d'émission du laser He-Ne vaut 632.8 nm. Si l'échantillonnage se fait à chaque passage par zéro de la sinusoïde, c'est à dire tous les $\lambda/2$ soit tous les $1/31600 \text{ cm}^{-1}$, la bande passante maximum que l'on peut enregistrer sans qu'apparaisse de recouvrement, est de 15800 cm^{-1} . Un intervalle plus grand peut être étudié si l'on double électroniquement la fréquence du laser. Souvent il n'est pas nécessaire de travailler avec une bande passante aussi large, notamment dans l'infrarouge ou l'infrarouge lointain. Il suffit alors de n'enregistrer l'interférogramme que un passage sur deux (ou plus), par zéro de la sinusoïde. La bande passante est dès lors réduite à 7900 cm^{-1} (3950 cm^{-1} , ...)

1.1.1.4 Effet de la divergence du faisceau d'entrée

Le fonctionnement idéal du spectromètre par transformée de Fourier se base sur l'hypothèse que le faisceau incident est parfaitement collimaté, ce qui ne se produit que pour des sources infiniment petites. Pour mesurer un signal au niveau du détecteur il faut que la source ait une taille finie. La dimension finie de la source entraîne une légère divergence du front d'onde. Dans la pratique, on utilise une source étendue limitée par la présence d'un iris. On s'intéresse à la dimension maximum que peut présenter l'iris sans introduire de dégradation du spectre.

Considérons un faisceau de divergence 2α , et en particulier le rayon central et un rayon extrême (Figure 1.7). Lorsque le miroir mobile s'est déplacé d'une distance d , la différence de marche entre deux rayons vaut $2d$ si ces rayons sont dans l'axe et $2d\cos\alpha$ pour deux rayons extrêmes. Lorsque le miroir s'est déplacé d'une distance telle que $2d$ soit égal à un nombre entier de fois la longueur d'onde, tous les rayons dans l'axe sont en phase. Ce n'est en général pas le cas des rayons paraxiaux. Il y aura interférence constructive entre deux rayons paraxiaux pour des angles α satisfaisant la condition suivante :

$$\delta = 2d\cos\alpha = m\lambda \quad (1.30)$$

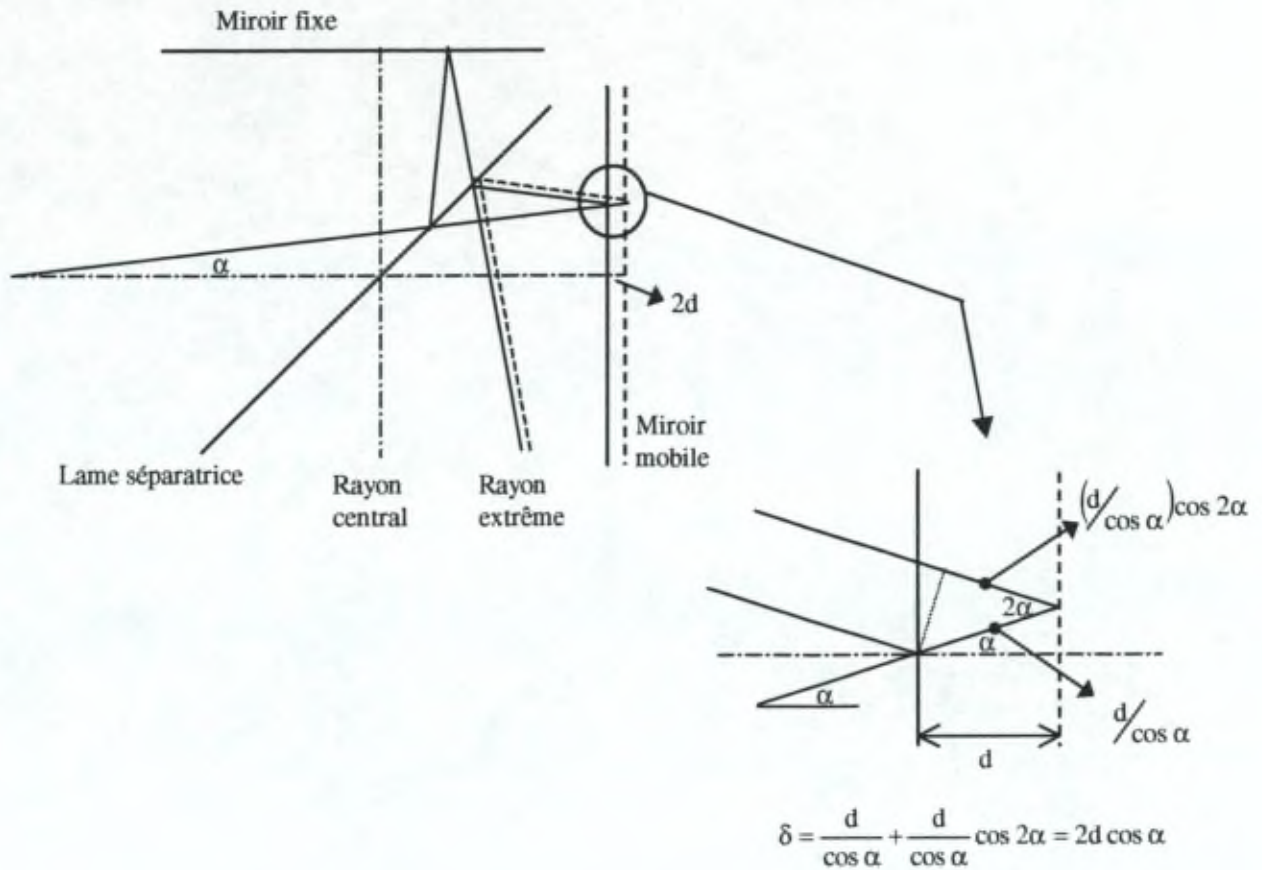


Figure 1.7 : Effet de la divergence du faisceau incident

Pour m , λ et d donnés, l'angle α est constant et cette expression représente un cercle centré sur l'axe. L'image de l'iris au niveau du détecteur est donc une série de franges concentriques (Figure 1.8). Si la distance focale de la lentille est F , le rayon des franges (r) correspondant aux rayons faisant un angle α par rapport à l'axe est donné par :

$$r = F \sin \alpha \approx F\alpha \tag{1.31}$$

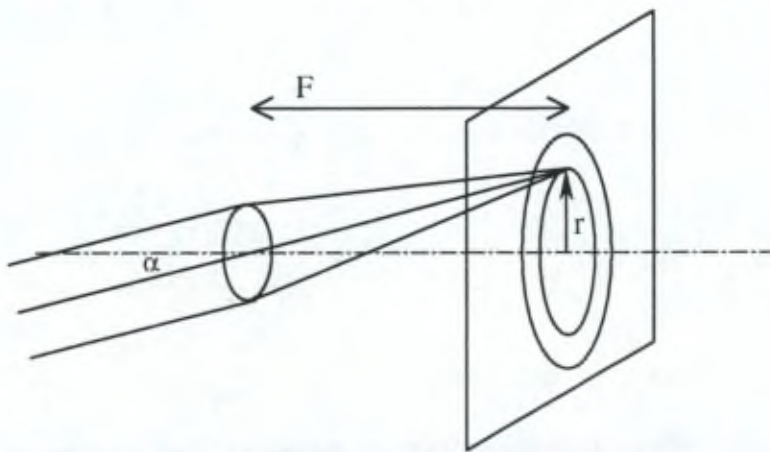


Figure 1.8 : Image de l'iris au niveau du détecteur

La différence de marche entre un rayon central et un rayon extrême vaut :

$$\Delta = 2d(1 - \cos \alpha) \approx 2d \frac{\alpha^2}{2} \quad (1.32)$$

Recherchons la condition à imposer à α , et donc à la taille de l'iris, pour obtenir un spectre à la résolution $\Delta \bar{\nu}$. Déplaçons le miroir d'une distance telle que le rayon extrême soit en opposition de phase avec le rayon central. Cela se produit pour la première fois, lorsque $\Delta = \frac{\lambda}{2} = \frac{1}{2\bar{\nu}}$. A ce moment, la frange centrale disparaît. Déplacer encore le miroir n'apportera aucune information supplémentaire. Clairement, cette distance correspond à la distance qui imposera la résolution ($\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{2d}$). En tenant compte de l'équation (1.32), on obtient la condition que doit satisfaire l'angle de divergence du faisceau :

$$\alpha < \sqrt{\frac{\Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}}} \quad (1.33)$$

Considérons un iris de diamètre h , placé devant un miroir dont la distance focale vaut F . L'angle solide qui en résulte vaut :

$$\Omega = \frac{\pi h^2}{4F^2} \quad (1.34)$$

Il est d'autre part défini par l'angle de divergence α :

$$\Omega = 2\pi\alpha^2 \quad (1.35)$$

Ces deux expressions permettent de déterminer la taille maximale de l'iris, pour enregistrer des spectres à la résolution $\Delta \bar{\nu}$:

$$h < \sqrt{\frac{8F^2 \Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}}} \quad (1.36)$$

En conclusion, pour obtenir une meilleure résolution, il faut diminuer l'iris d'entrée. Ceci se fait au détriment de la quantité de signal mesurée et du rapport signal sur bruit.

On peut montrer [Hurtmans, 1995] que la présence de l'iris et donc de l'existence d'une divergence du faisceau d'entrée, modifie la relation (1.7) existant entre les fonctions $B(\bar{\nu})$ et $I(\delta)$. Celle-ci devient en effet :

$$I(\delta, \Omega) = \frac{1}{\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} B(\bar{\nu}) \sin\left(\frac{\Omega \delta \bar{\nu}}{2}\right) \cos\left(2\pi \delta \bar{\nu} \left(1 - \frac{\Omega}{4}\right)\right) d\bar{\nu} \quad (1.37)$$

Les conséquences de la divergence du faisceau incident sont les suivantes :

1. L'effet de la divergence du faisceau est similaire à l'effet d'une apodisation. Elle impose donc une limitation à la résolution. Ce phénomène est pour cette raison appelé "auto-apodisation" ("self-apodisation").
2. Une deuxième conséquence est un déplacement de l'échelle des nombres d'onde.

En effet soit $\bar{\nu}$ le nombre d'onde associé au rayon central et $\bar{\nu}'$ celui associé au rayon extrême, on a

$$\bar{\nu}' = \bar{\nu} \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} \right) \quad (1.38)$$

3. Enfin, on constate une perte de l'exactitude ("accuracy") du spectromètre, tout en conservant une échelle des nombres d'onde précise.

En effet, étant donné que l'échelle des nombres d'onde est déterminée par digitalisation du signal à intervalles égaux de déplacement, grâce au second interféromètre formé par le laser He-Ne, si le laser est légèrement divergent, un petit déplacement en nombre d'onde est introduit dans l'interféromètre secondaire. Cependant comme le déplacement en nombre d'onde est linéaire en $\bar{\nu}$, il suffit de changer la valeur numérique de la fréquence du laser lors de la détermination de l'échelle des nombres d'onde de l'interféromètre primaire après calibration externe. A chaque fois que le laser est déplacé ou changé, il faut refaire une calibration.

1.1.1.5 Effet du désalignement des miroirs

Considérons que le miroir mobile présente un angle par rapport à la lame séparatrice différent de celui présenté par le miroir fixe.

L'image formée sur le miroir mobile ne sera plus superposée à l'image formée sur le miroir fixe et les phénomènes d'interférences seront modifiés. A chacune des images correspond une série de franges concentriques différentes. Comme le diamètre des franges dépend de la longueur d'onde du rayonnement, les radiations de courtes longueurs d'onde (de nombres d'onde élevés) seront plus affectées. La technique à utiliser pour aligner le spectromètre par transformée de Fourier consiste à ajuster la position du miroir fixe de sorte à avoir un signal maximum autour de la position de retard nul.

Un autre problème peut se présenter lorsque le plan du miroir mobile ne reste pas parallèle à sa position initiale lors de son déplacement. L'effet est comparable à celui introduit par un faisceau divergent. Il y a cette fois introduction d'une différence de chemin optique entre les deux faisceaux extrêmes A et B (voir Figure 1.9) passant par l'interféromètre. Pour contrecarrer cet effet, on peut réduire le diamètre D du faisceau. Cependant, ce faisant, la quantité de signal diminue et donc aussi le rapport signal sur bruit.

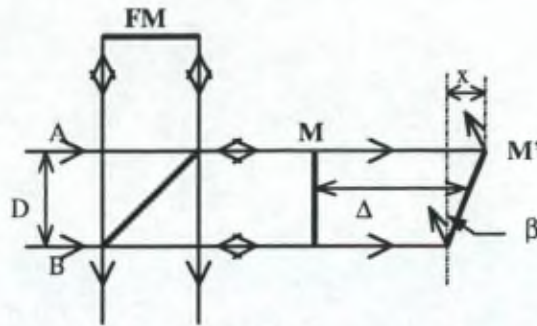


Figure 1.9 : Effet du désalignement du miroir mobile lors de son déplacement

En pratique, deux systèmes sont utilisés pour corriger l'effet de l'inclinaison du miroir mobile :

1. une série de trois rayonnements laser permettent de réaliser l'alignement du miroir fixe par rapport au miroir mobile, en permanence durant un balayage. On parle d'alignement dynamique (solution BOMEM)
2. les miroirs plans sont remplacés par des rétroreflecteurs en coin de cube, une des propriétés de ces rétroreflecteurs étant de toujours renvoyer la lumière dans la direction incidente (solution BRUKER)

1.1.2 Avantages par rapport à la spectroscopie conventionnelle

La spectroscopie par transformée de Fourier ne s'est réellement développée que depuis une dizaine d'années seulement, bien que cette technique présente de nombreux avantages par rapport à la spectroscopie dispersive conventionnelle. Lorsqu'on discute des avantages ou désavantages de différents dispositifs de mesure, il convient de tenir compte des propriétés de chacun d'eux vis-à-vis notamment du pouvoir de résolution, de l'étendue ou de l'intervalle spectral mesurable.

- **Pouvoir de résolution.** Pour des spectres enregistrés avec un spectromètre par transformée de Fourier, le rapport entre la fréquence enregistrée et la résolution peut atteindre le million. Ces valeurs ne sont atteintes, dans le cas des spectromètres conventionnels, que pour des instruments de très grande distance focale et possédant des éléments optiques d'une particulièrement grande qualité. Les spectromètres dispersifs utilisés pour des mesures atmosphériques sont en général de faible distance focale (≤ 50 cm) et présentent des pouvoirs de résolution 10 à 100 fois plus faibles.
- **Etendue (avantage de Jacquinot).** L'étendue est définie comme le produit de l'aire de l'ouverture d'entrée de l'instrument et de l'angle solide maximal que peut présenter le rayonnement incident. Elle est une mesure de la quantité de lumière transmise au travers de l'instrument. Dans le cas d'un spectromètre conventionnel,

l'étendue est essentiellement limitée par la taille du prisme ou du réseau et celle de la fente d'entrée. L'ouverture circulaire du spectromètre par transformée de Fourier permet d'augmenter l'étendue d'un facteur 10 à 250. Cependant le spectromètre par transformée de Fourier est un instrument nécessitant une grande quantité de lumière. Ceci provient de l'impossibilité d'accumuler le signal comme le ferait un spectromètre conventionnel en augmentant par exemple le temps d'intégration. En effet le signal est échantillonné de manière rapide et continue tout au long du déplacement du miroir mobile. Cet instrument est donc bien adapté pour les expériences effectuées avec une source de forte puissance, soit artificielle dans le cas des mesures troposphériques, soit naturelle dans le cas de mesures du rayonnement solaire en direct.

- **Multiplexage (avantage de Fellgett).** Le spectromètre par transformée de Fourier enregistre l'ensemble des nombres d'onde présents dans le signal de manière simultanée, au contraire des instruments dispersifs qui n'enregistrent qu'un intervalle limité de longueur d'onde. L'enregistrement simultané de tout le spectre implique un gain de rapport signal sur bruit pour des temps d'enregistrement similaires.
- **Avantage de Connes.** Les nombres d'onde sont mesurés très précisément grâce à la présence du laser HeNe. Associé à la mesure simultanée de tous les nombres d'onde présents dans le spectre, l'avantage de Connes assure une calibration uniforme tout au long du spectre.
- La **fonction instrumentale** d'un spectromètre par transformée de Fourier est connue avec grande précision et est entièrement déterminée par la fonction d'apodisation et la dimension de l'iris, pour autant que l'alignement optique de l'instrument soit parfait. Le choix de la fonction d'apodisation permet en outre d'adapter la fonction de raie au type de spectre enregistré.

Nous verrons que ces différents avantages font du spectromètre par transformée de Fourier un instrument particulièrement bien adapté pour les mesures atmosphériques.

1.1.3 Caractéristiques des instruments BRUKER IFS120HR et BRUKER 120M

Nous avons utilisé deux spectromètres par transformée de Fourier au cours de ce travail (BRUKER IFS120HR et BRUKER 120M). Ces deux instruments ont la particularité de pouvoir enregistrer des spectres depuis l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet, moyennant l'utilisation d'éléments optiques appropriés. Les caractéristiques respectives des deux instruments sont reprises dans le Tableau 1.2. Le BRUKER 120M est un modèle compact et transportable, tandis que le BRUKER IFS120HR est un appareil de laboratoire qui ne peut être déplacé.

Caractéristique	BRUKER IFS120HR	BRUKER 120M
Intervalle spectral	10 -55000 cm ⁻¹	650 -55000 cm ⁻¹
Pouvoir de résolution	10 ⁶	10 ⁶
Résolution maximale	0.002 cm ⁻¹	0.008 cm ⁻¹
Précision sur les nombres d'onde	0.005 cm ⁻¹	0.005 cm ⁻¹
Lames séparatrices	Mylar, KBr, CaF ₂ , quartz infrasil, quartz suprasil	
Détecteurs	Bolomètre-Si, GeCu, HgCdTe, InSb, diodes Si, GaAsP, GaP, UV, photomultiplicateurs	

Tableau 1.2 : Caractéristiques des spectromètres par transformée de Fourier utilisés au cours de ce travail

Le pouvoir de résolution théorique $\left(\frac{\bar{\nu}}{\Delta\nu} \right)$ est de 10⁶ sur l'entièreté de l'intervalle spectral. Il est essentiellement limité par la qualité optique des miroirs et de la lame séparatrice. Dans le domaine UV-visible, le pouvoir de résolution limite la résolution à des valeurs de l'ordre de 0.01 cm⁻¹ (0.0001 nm à 300 nm). La grande précision sur les nombres d'onde provient de la présence du laser He-Ne comme expliqué au chapitre 1.1.1.

Deux types de lampes ont été utilisés au cours de ce travail : des lampes à filament de tungstène et des lampes à arc au xénon. Ces sources ont été choisies pour leurs puissances lumineuses (450 W et 1000 W, pour les lampes au xénon; 250 W pour les filaments de tungstène), pour leurs spectres d'émission larges et continus et la quasi-absence de raies d'émission dans les régions spectrales analysées. Certaines lampes à arc (dites " ozone free ") sont logées dans une enveloppe en quartz spécialement conçue pour limiter la production d'ozone au niveau de la source suite à la photodissociation de

l'oxygène moléculaire par absorption du rayonnement UV émis. Les sources utilisées pour les mesures atmosphériques sont uniquement des lampes à arc au xénon, 'ozone free' ou non.

Le choix du détecteur dépend de la région spectrale étudiée et de sa sensibilité. Le laboratoire dispose d'une série de photodétecteurs de manière à couvrir la région spectrale de 9500 cm^{-1} à 45000 cm^{-1} : diodes Si, GaAsP, GaP et UV.

La Figure 1.10 représente les réponses spectrales, dépendant du spectre d'émission de la lampe et de la fonction instrumentale et la sensibilité du détecteur pour les différentes combinaisons lampe-détecteur utilisées au cours de ce travail. Des filtres optiques (filtres de couleur, solution de Cu^{++}) peuvent également être utilisés pour optimiser le signal dans une région spectrale particulière.

Un paramètre important pour l'acquisition d'un spectre est sa résolution. Enregistrer un spectre avec une meilleure résolution, tout en conservant le même niveau de rapport signal sur bruit, revient à allonger le temps de mesure. Le choix de la résolution provient donc d'un compromis entre la résolution imposée par les molécules à détecter, le rapport signal sur bruit et le temps d'enregistrement. Remarquons que dans le domaine spectral étudié, les structures d'absorption des molécules telles que SO_2 , NO_2 ou O_3 sont larges, voire même diffuses. Le choix s'est donc porté sur une résolution de 16 cm^{-1} pour les mesures atmosphériques.

La dimension de l'iris d'entrée du spectromètre par transformée de Fourier est choisie de sorte à optimiser la quantité de lumière pénétrant dans l'instrument, tout en respectant le critère lié à la résolution. En effet, plus la résolution demandée est élevée, plus le diamètre de l'ouverture doit être petit. Des iris dont les diamètres varient de 0.5 à 10 ou 12.5 mm, suivant le modèle, sont disponibles.

La vitesse de déplacement du miroir mobile doit être choisie en fonction du détecteur utilisé. Rappelons en effet, que la fréquence de modulation introduite par l'interférogramme, est d'autant plus grande que le nombre d'onde est grand et que la vitesse de déplacement du miroir est grande. D'autre part, la sensibilité du détecteur dépend de la fréquence du signal enregistré. La vitesse de déplacement du miroir mobile est donc limitée par la bande passante du détecteur. Dans le domaine UV-visible, la vitesse de déplacement est de l'ordre de 0.3 cm/s .

La fonction d'apodisation est choisie en fonction du type de spectres à enregistrer. Dans le cas des spectres atmosphériques, les structures d'absorption sont constituées d'un grand nombre de raies et sont plus larges que la résolution choisie. Nous avons choisi d'enregistrer ces spectres avec une fonction d'apodisation de type Norton-Beer strong de manière à réduire les lobes latéraux et le bruit de fond.

Le nombre de balayages est choisi de manière à améliorer le rapport signal sur bruit (S/N) d'un spectre, sans pour cela allonger de trop la prise de mesure. Le S/N varie comme la racine carrée du nombre de balayages. Enregistrer pendant deux fois plus de temps, c'est à dire accumuler deux fois plus d'interférogrammes, revient à augmenter le S/N par un facteur racine de deux.

L'enregistrement des interférogrammes et leur conversion est gérée via un ordinateur pourvu d'une carte d'acquisition spécialement conçue pour effectuer des transformées de Fourier. La gestion des divers paramètres se fait par l'utilisateur par l'intermédiaire du programme BRUKER OPUS, installé sur un PC fonctionnant sous l'operating system OS/2.

Un langage de programmation par macro associé au programme de gestion du spectromètre OPUS rend possible l'automatisation complète de la prise de mesure. Il est ainsi possible d'imposer:

1. les divers paramètres optiques tels que l'ouverture de l'iris, le filtre optique, le détecteur utilisé, les différents gain d'amplification, ...
2. la résolution et l'intervalle de nombres d'onde couvert,
3. la vitesse de défilement du miroir mobile, les filtres électroniques, qui sont fonction du détecteur,
4. le nombre de balayages à co-additionner,
5. les paramètres utilisés pour la conversion de l'interférogramme en spectre : fonction d'apodisation, méthode de calcul de la transformée de Fourier, correction de phase, ...,

et de réaliser des cycles de mesure de manière à enregistrer successivement des spectres dans des domaines spectraux différents.

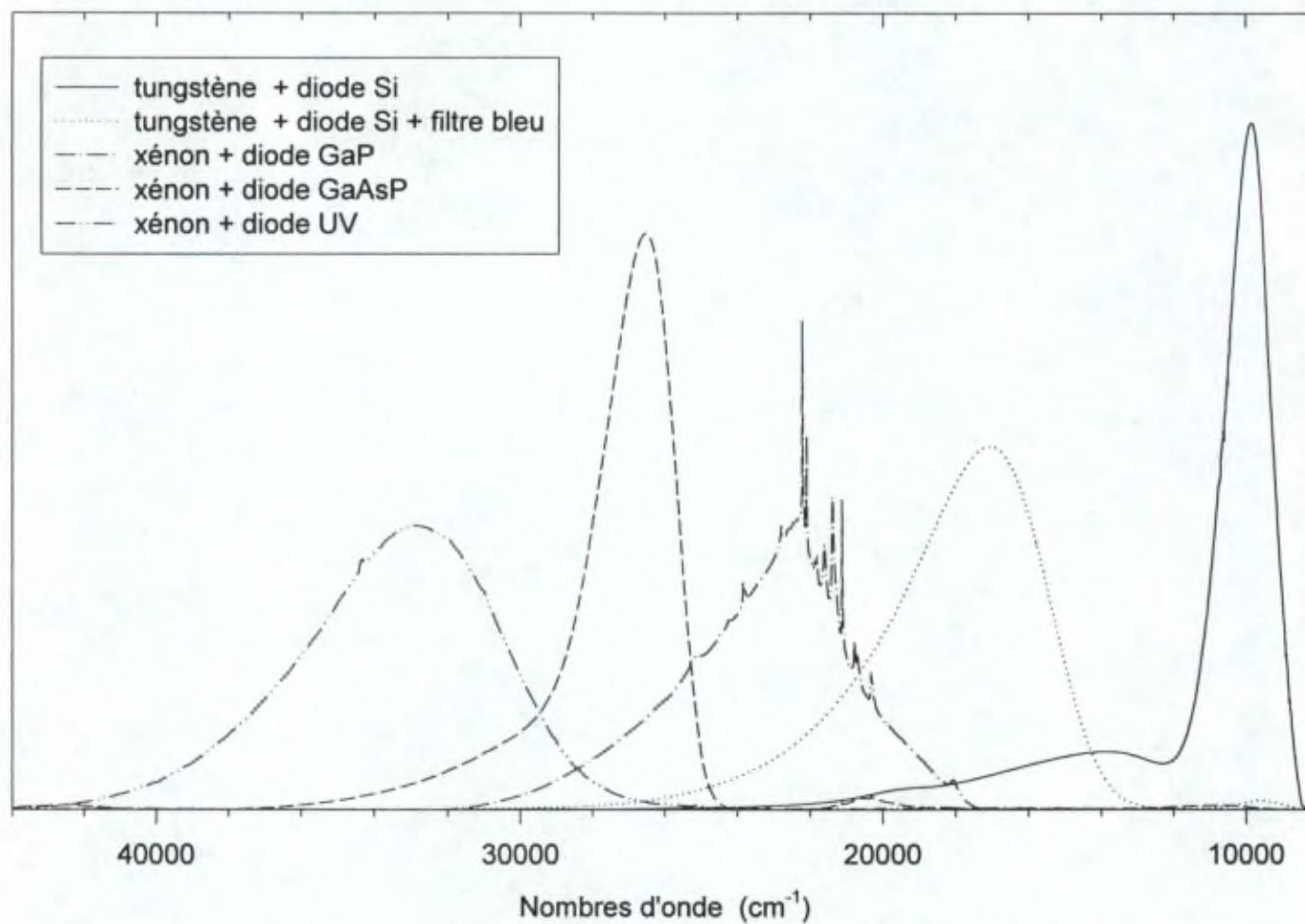


Figure 1.10 : Réponses spectrales pour différentes combinaisons de lampes et de détecteurs.

1.1.4 Systèmes optiques

Deux systèmes optiques ont été utilisés en conjonction avec des spectromètres par transformée de Fourier BRUKER IFS120HR et 120M. L'un a été optimisé pour les mesures effectuées sur le Campus du Solbosh de l'Université Libre de Bruxelles et l'autre a été conçu pour les campagnes de mesure sur le terrain.

Le premier montage est représenté à la Figure 1.11. Il est constitué d'une source placée à la distance focale du télescope d'émission. Ce télescope est de type Cassegrain de 30 cm de diamètre. La lumière est collimatée sur un miroir légèrement parabolique, situé à 394 m du laboratoire. La lumière est renvoyée vers un second télescope, également de type Cassegrain. Ce dernier a été optiquement modifié de sorte que le faisceau sortant soit parallèle et de 5 cm de diamètre. Ce faisceau est alors focalisé, à l'aide d'une lentille, sur l'entrée du spectromètre dans le cas BRUKER IFS120HR ou introduit tel quel par une série de miroirs dans le BRUKER 120M. Les deux télescopes sont montés sur des systèmes d'alignement et le miroir extérieur est pourvu de deux moteurs pas-à-pas, commandés depuis le laboratoire via une ligne téléphonique et permettant l'ajustement optique du système.

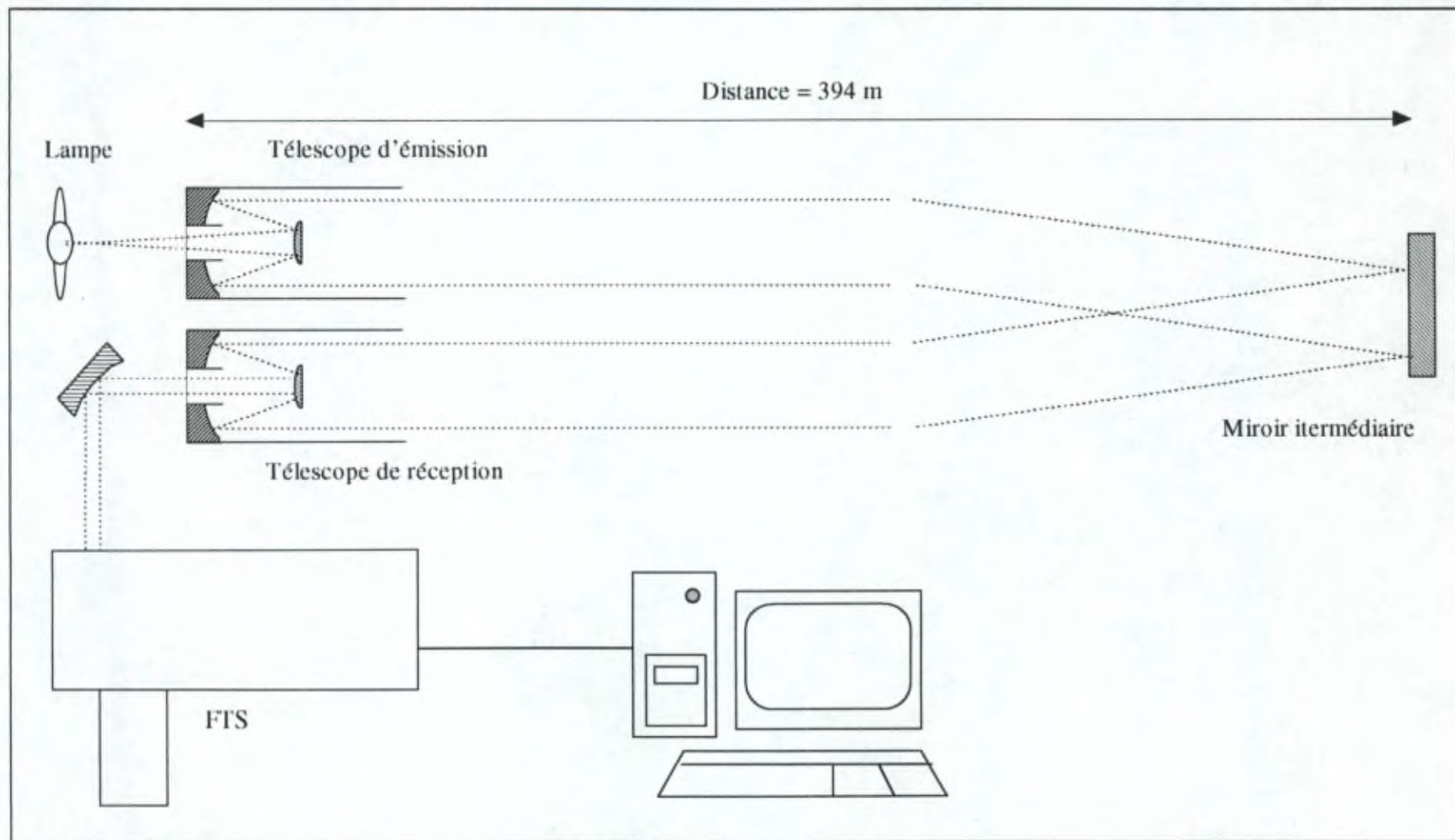


Figure 1.11 : Montage expérimental développé sur le Campus du Solbosh de l'Université Libre de Bruxelles.

Le second système optique utilisé extra muros est dépourvu du miroir intermédiaire, ce qui rend l'alignement beaucoup plus facile. La lampe n'est donc plus placée au côté du spectromètre de réception, mais bien à l'autre bout du trajet optique (Figure 1.12). La source est placée au foyer d'un miroir parabolique, créant ainsi un faisceau lumineux divergent. La lumière est ensuite récoltée par le télescope de réception et introduite dans le FTS BRUKER 120M.

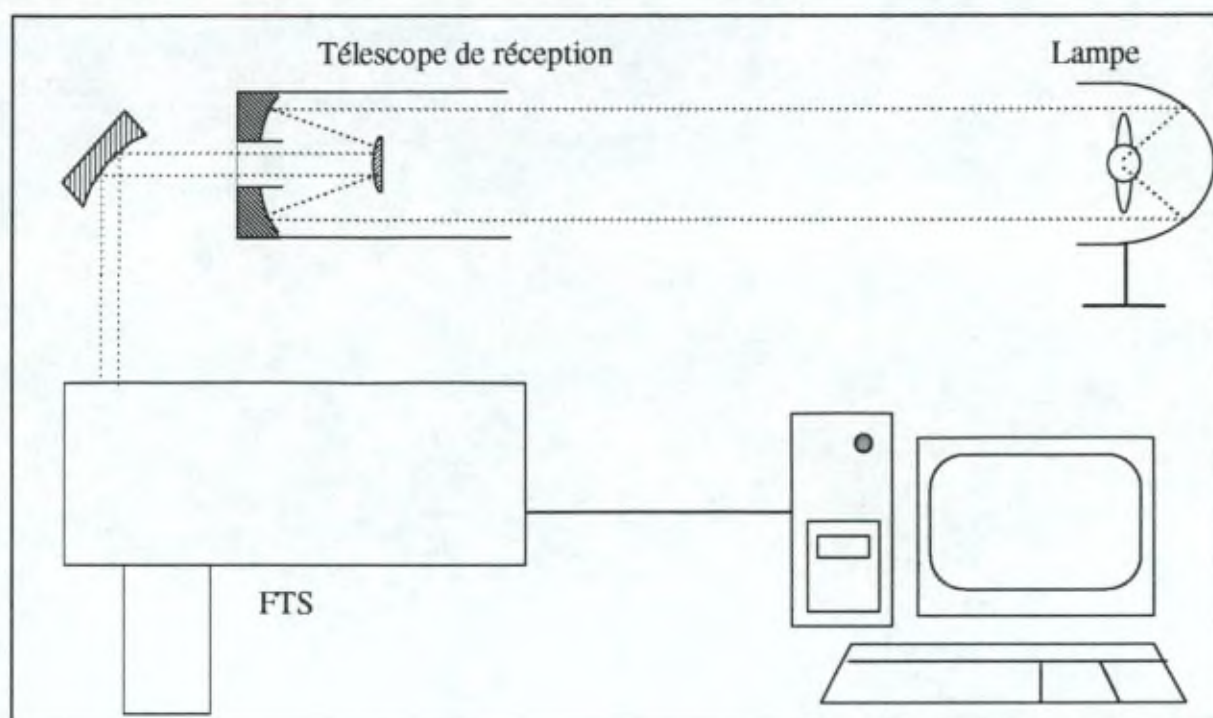


Figure 1.12 : Montage expérimental utilisé lors des campagnes de mesures extra muros.

Nos mesures ont mis en évidence l'importance du spectre de la lampe lors de l'analyse quantitative des spectres atmosphériques. En effet le spectre d'émission de la lampe au xénon haute pression, essentiellement un spectre continu, présente néanmoins un certain nombre de raies, dont les intensités ne sont pas négligeables devant les absorptions à mesurer. Le spectre d'émission varie d'une lampe à l'autre, et pour une même lampe, se modifie au cours du temps. Il est ainsi apparu nécessaire de mesurer des spectres de la lampe en direct de manière régulière au cours des enregistrements atmosphériques. Il est impossible d'enregistrer le spectre de la lampe en direct exactement dans les mêmes conditions optiques que celles présentes lors de l'enregistrement des spectres atmosphériques. En effet, si l'alignement optique de la lampe vis-à-vis de l'appareil a changé, la zone de la lampe focalisée sur le détecteur est différente. Dès lors, étant donné la nature de la source (lampe à arc), le contenu spectral n'est pas identique.

1.2 MONTAGES EXPERIMENTAUX BASES SUR LES SPECTROMETRES A RESEAU

Deux systèmes d'enregistrement de spectres atmosphériques ont été développés autour de spectromètres à réseau. Le premier système est composé d'un spectromètre ORIEL MultiSpec 1/8M couplé à un détecteur de type PDA (PhotoDiode Array, barrette de 1024 photodiodes), et l'autre d'un spectromètre ARC SPECTRA PRO couplé à un détecteur CCD (Charge Coupled Device, 512x512 pixels).

Ces deux instruments sont intégrés dans un même caisson étanche (Figure 1.13). Deux résistances chauffantes thermostatées et un ventilateur assurent le brassage de l'air à l'intérieur du caisson de sorte que celui-ci est en permanence à la température de 30°C. Le caisson est en outre parcouru par un courant d'azote créant ainsi une légère surpression à l'intérieur du caisson. L'azote et le chauffage sont nécessaires pour éviter toute présence d'eau à l'intérieur du caisson. En présence d'humidité, l'eau se déposerait sur les têtes des détecteurs refroidis et empêcherait toute mesure. Le taux d'humidité est constamment contrôlé et enregistré via un port RS232 connecté à l'un des ordinateurs d'acquisition.

La lumière est introduite à travers une fenêtre en quartz, et est ensuite distribuée aux deux instruments par l'utilisation d'une lame séparatrice. La Figure 1.14 représente le détail de l'optique d'entrée. Tous les éléments optiques sont spécialement conçus pour opérer dans le domaine ultraviolet. Le montage est tel que tous les éléments sont alignés suivant un axe commun, réduisant ainsi la complexité de l'alignement optique. La lumière est ensuite collimatée (ORIEL Fiber Optic Input Accesory) dans des fibres optiques qui acheminent la lumière vers les fentes d'entrée des deux spectromètres. Ces fibres optiques ('high grade fused silica') sont spécialement développées pour augmenter la transmission dans le domaine ultraviolet. Dans le cas du spectromètre associé au CCD, la fibre optique se termine par une fente verticale large qui s'adapte sur la fente d'entrée du spectromètre. Les fibres optiques en 'fused silica' sont caractérisées par un nombre f^\dagger proche de 2, alors que les spectromètres présentent un nombre f proche de 4. Le faisceau sortant de la fibre optique est donc trop divergent par rapport au cône d'acceptance du spectromètre. Il s'en suit une perte importante de lumière et une augmentation du rayonnement diffusé à l'intérieur du spectromètre. Le système optique que nous avons utilisé (ORIEL Fiber Optic F/# Matcher) permet de diminuer l'ouverture du faisceau par un facteur 2 de sorte qu'elle devient compatible avec le cône d'ouverture du spectromètre ORIEL.

Spectromètre MultiSpec et détecteur PDA

Le spectromètre MultiSpec 1/8M (ORIEL) est du type Czerny-Turner croisé de 12.5 cm de focale et de nombre f valant 3.7. Cet instrument possède un plan focal compatible avec des détecteurs dont la taille atteint 25 mm de long et 5 mm de haut. Différentes fentes d'entrées de 25 à 200 μm de large sont disponibles. Le choix du réseau est dicté par la zone spectrale étudiée et par la résolution demandée. Le réseau est fixe à l'intérieur du spectromètre. A titre d'exemple, un réseau de 600 traits/mm et une fente d'entrée de 50 μm impliquent une résolution de 0.7 nm.

Deux détecteurs, semblables par leur principe, ont été utilisés avec ce spectromètre (Princeton Instruments Inc. RY1024 et EGG RETICON 1471A). Ils consistent en une barrette de 1024

[†] Le nombre f est défini comme le rapport entre la distance focale et le diamètre du faisceau lumineux arrivant sur la pupille d'entrée lorsque l'objet se trouve à l'infini.

photodiodes sensibles jusque dans le domaine ultraviolet. Ils sont refroidis par un système Peltier à deux étages, permettant d'atteindre des températures jusqu'à -45°C . Cette température est atteinte par circulation de méthanol à -5°C dans le circuit de refroidissement. Les deux détecteurs diffèrent au niveau de l'enceinte contenant la partie sensible. La première version devait en permanence être maintenue sous vide par l'utilisation d'une pompe externe, alors que, pour la seconde, la tête du détecteur doit être continuellement parcourue par un courant d'azote sec de manière à éviter la condensation d'eau sur la fenêtre protectrice. L'électronique associée à ces détecteurs possède une gamme dynamique de 16 bits ou 15 bits suivant le modèle. Les caractéristiques des détecteurs sont reprises dans le Tableau 1.3.

Spectromètre SPECTRA PRO et détecteur CCD

Cet instrument est constitué d'un spectromètre SPECTRA PRO 275 (Acton Research Corporation) de type Czerny-Turner. Il est caractérisé par un nombre f de 3.8 et d'une focale de 27.5 mm. Ce spectromètre est spécialement conçu pour obtenir une image plane la plus large possible dans le plan du détecteur. Il est donc particulièrement bien adapté pour travailler avec des détecteurs bidimensionnels du type CCD. Le spectromètre est pourvu d'une série de trois réseaux placés sur une tourelle dont la position est commandée via une interface programmable, permettant ainsi de changer facilement de région spectrale. Cette option rend possible l'optimisation du choix des intervalles spectraux en fonction des molécules à détecter. Les trois réseaux fournis sont respectivement de 300, 600 et 1200 traits/mm (blazé à 300nm). Différentes fentes d'entrée sont disponibles. Typiquement, la résolution obtenue avec une fente d'entrée de 25 μm et le réseau de 300 traits/mm est de 0.4 nm.

Le détecteur utilisé avec ce spectromètre est de type CCD (CCD EGG 1530 PUV). Il est constitué de 512 x 512 éléments sensibles (pixels), définissant une surface active de 9.7 mm x 9.7 mm. Le détecteur est refroidi à l'aide d'un refroidisseur Peltier à trois étages. Tous les paramètres relatifs au détecteur (temps d'intégration, nombres de balayages, zone utile du détecteur, ...) sont contrôlés par logiciel. La gamme dynamique de l'électronique associée est de 18 bits. Les caractéristiques du détecteur sont reprises dans le Tableau 1.3.

	PDA1	PDA2	CCD
Spectromètre	ORIEL MultiSpec 1/8M Czerny-Turner croisé f/3.7 distance focale 12.5 cm		ARC SPECTRA PRO275 Czerny-Turner f/3.8 distance focale 27.5 cm
Réseau	600 tr/mm (blazé à 250 nm)		300, 600, 1200 tr/mm (blazé à 300 nm)
Largeur de la fente d'entrée	25 µm à 250 µm		25 µm à 250 µm
Détecteur	Princeton Instr. RY1024 (RETICON RL1024SAQ) Si photodiodes	EGG 1471A (RETICON RL1024SB) Si photodiodes	CCD EGG 1530 PUV Si + UV Scintillator
	1024 pixels	1024 pixels	512 x 512 pixels
Dimension d'un élément sensible	25 µm x 2.5 mm	25 µm x 2.5 mm	19 µm x 19 µm
Taille	25 mm	25 mm	9.7 mm x 9.7 mm
Détecteur sensible sur l'intervalle	180-1060 nm	180-1100 nm	200-1100 nm
Efficiences quantique	40% à 300 nm 70% à 700 nm	40% à 300 nm 70% à 700 nm	18% à 300 nm 38% à 700 nm
Gain	1300 (photoe ⁻ /coups)	1350 (photoe ⁻ /coups)	4-5 (photoe ⁻ /coups)
Gamme dynamique	16 (65536)	15 (32768)	18 (262144)
Courant noir	10 (coups/pixel/s) à -35°C	100 (coups/pixel/s) à -20°C	< 30 (coups/pixel/s) à -25°C
Bruit système	< 1 (counts/scan ^{1/2})	< 1.5 (counts/scan ^{1/2})	1 (coups/scan ^{1/2})
Température	-45°C à 18 °C (Peltier à 2 étages)	-45°C à 18 °C (Peltier à 2 étages)	-80°C à 10 °C (Peltier à 3 étages)

Tableau 1.3 : Caractéristiques des détecteurs utilisés lors de ce travail.

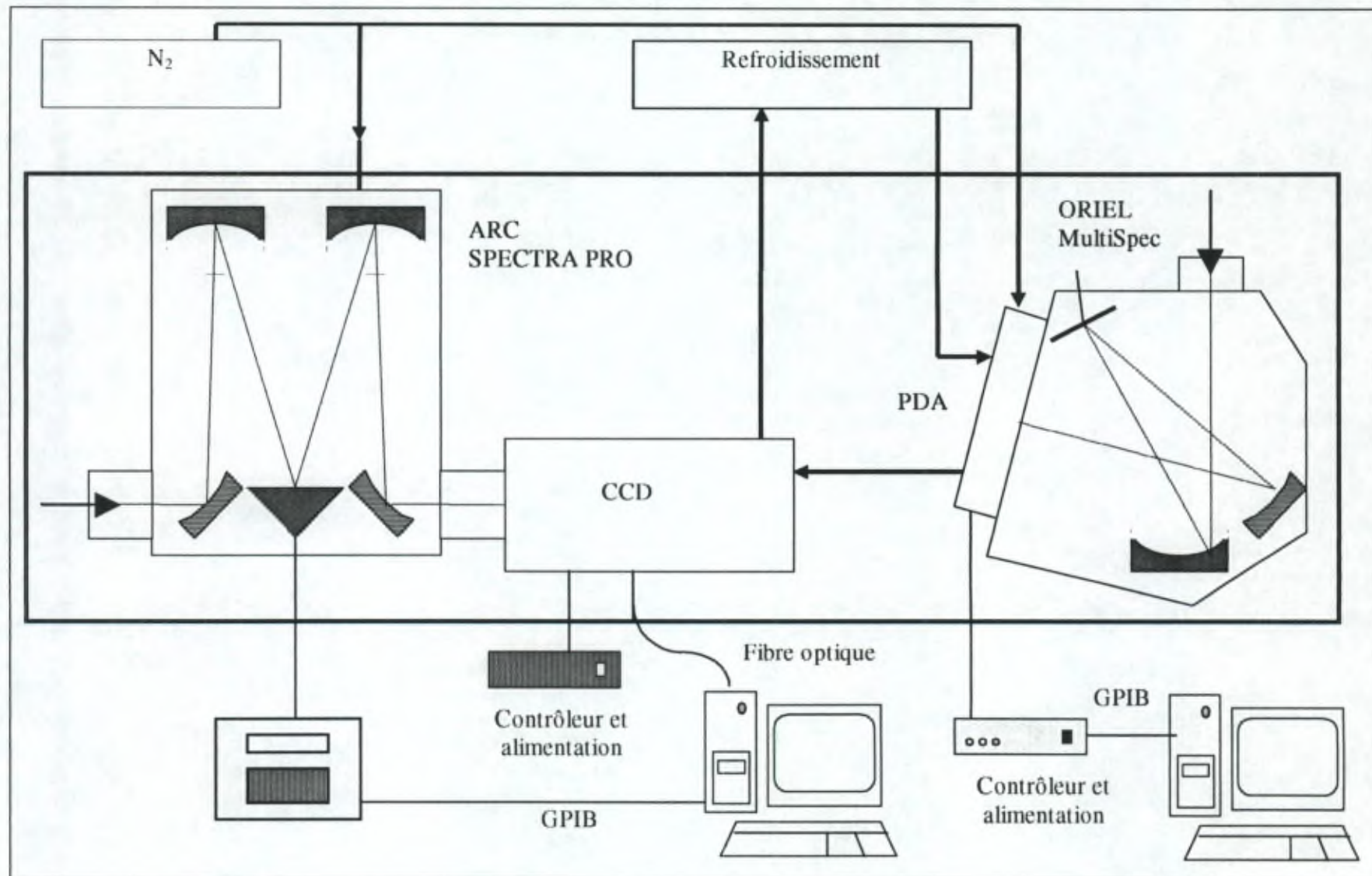


Figure 1.13 : Schéma de principe des deux instruments utilisant des spectromètres à réseau.

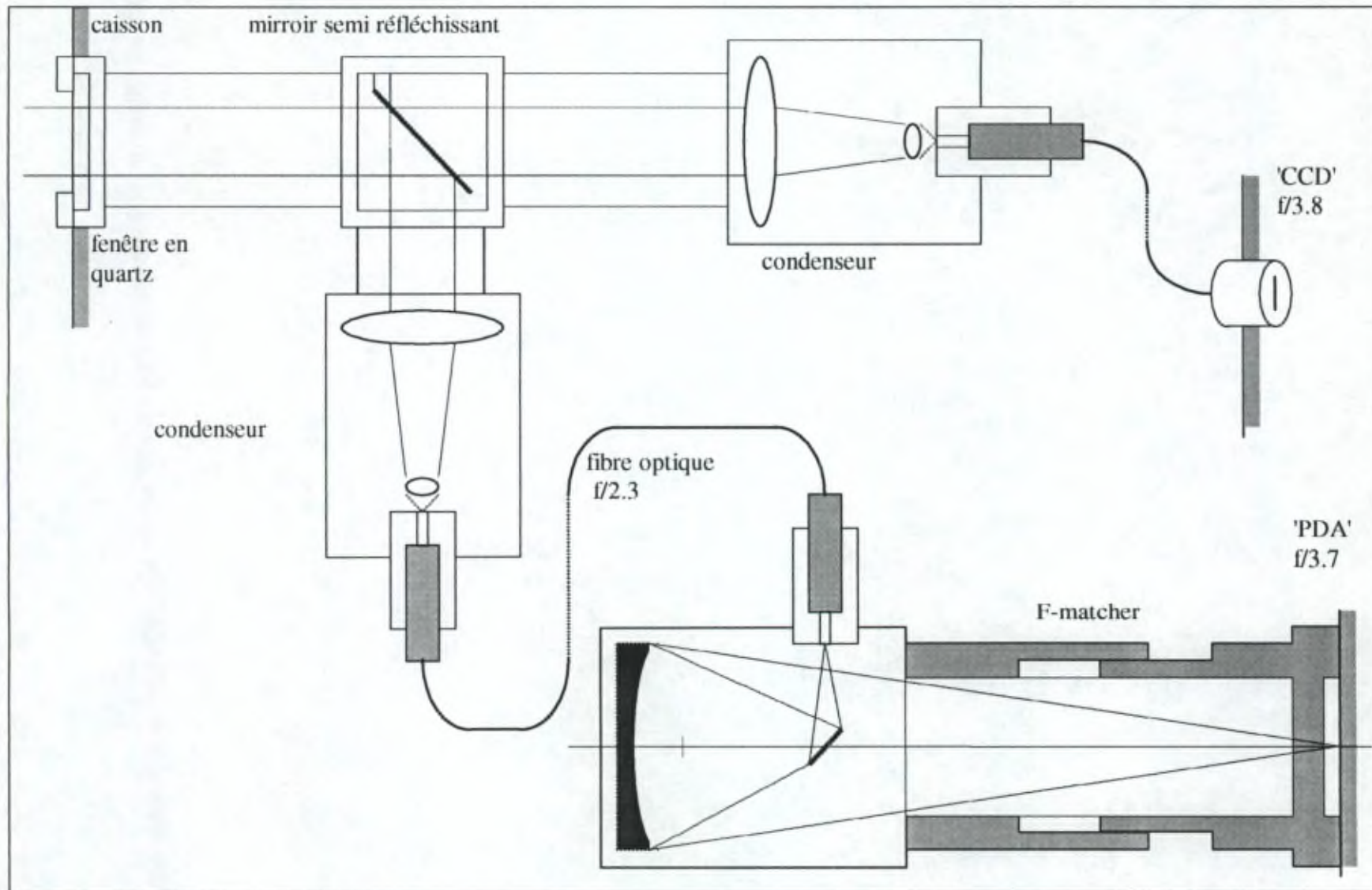


Figure 1.14 : Optique d'entrée utilisée par les deux spectromètres à réseau.

1.2.1 Analyse détaillée des détecteurs

L'utilisation de détecteurs multi-éléments, PDA ou CCD, présente l'avantage de permettre l'enregistrement simultané sur une large région spectrale. Par exemple, la plage enregistrée avec le système PDA est large de 335 nm s'étendant de 225 à 560 nm, avec le réseau de 600 traits/mm. Ceci est un avantage considérable par rapport aux instruments fonctionnant en monochromateurs, qui ne peuvent enregistrer qu'une seule longueur d'onde à la fois. Cependant d'autres problèmes apparaissent, liés à l'aspect multiplexeur de ces détecteurs. Nos expériences ont en effet mis en évidence la nécessité de tenir compte de la réponse différente que présente chaque élément sensible des détecteurs les uns par rapport aux autres, tant en présence qu'en absence de lumière. La focalisation étant différente d'un bout à l'autre du détecteur, il en sera de même pour la résolution. Nous avons également observé des phénomènes d'interférence dus à la présence d'une couche de protection sur les éléments sensibles. La linéarité des détecteurs est encore un paramètre qu'il ne faut pas négliger. L'acquisition des spectres doit également tenir compte de phénomènes de rémanence observés pour certains détecteurs de type PDA [Sedelmair et al., 1986].

Le chapitre présent décrira ces différents aspects, de manière à en tenir compte soit lors de l'enregistrement des spectres atmosphériques, soit lors de leur analyse.

1.2.1.1 Courant noir

Considérons tout d'abord le courant noir qui correspond au signal mesuré en absence totale de lumière. Ce courant noir trouve son origine dans la génération thermique de porteurs de charges, des processus de génération-recombinaison de charges, mais également dans les circuits électroniques analogiques et numériques de mise en forme du signal.

La Figure 1.15 représente ce courant noir pour le PDA en fonction de la position de l'élément détecteur, mesuré alors que le détecteur est refroidi à -10°C et pour différents temps d'intégration. On remarque clairement que ce courant noir n'est pas purement aléatoire et qu'il est possible de déterminer pour chaque pixel du détecteur une loi représentant la variation du courant noir en fonction du temps d'intégration. Ceci est un point important pour les mesures atmosphériques, puisque cela signifie qu'il n'est plus nécessaire de mesurer le courant noir entre les acquisitions successives des spectres. Ceci permet une fréquence de mesure plus élevée.

Cette mesure s'applique également au détecteur CCD. Le traitement des données et la représentation des résultats sont cependant plus ardues étant donné le caractère bidimensionnel de ce détecteur. La Figure 1.16 représente quelques courants noirs pour différents temps d'intégration (500 accumulations sommées sur 20 pistes, détecteur refroidi à -30°C).

Remarquons que le courant noir dépend évidemment de la température à laquelle est refroidi le détecteur. La fonction représentant le courant noir doit être déterminée pour la température de travail du détecteur.

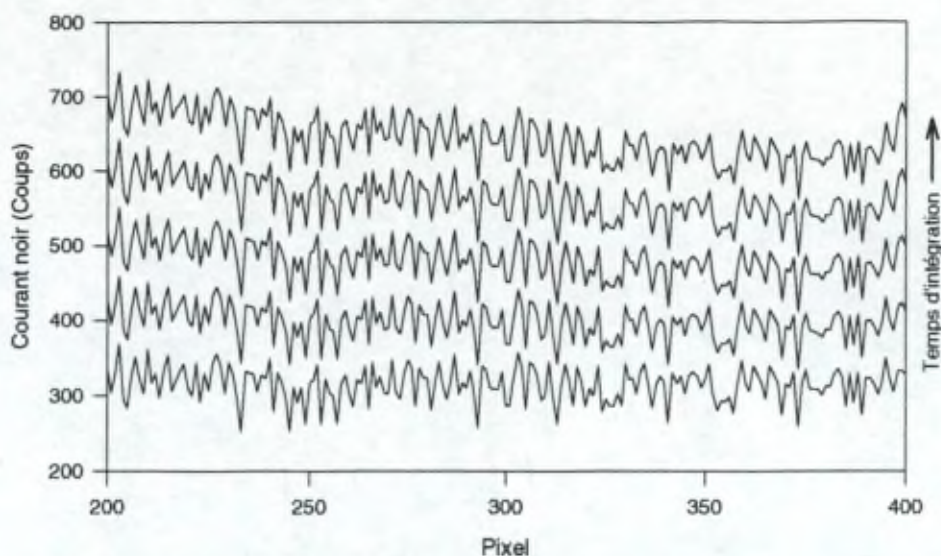


Figure 1.15 : Variation du courant noir en fonction du temps d'intégration pour le PDA (100 accumulations, -10°C).

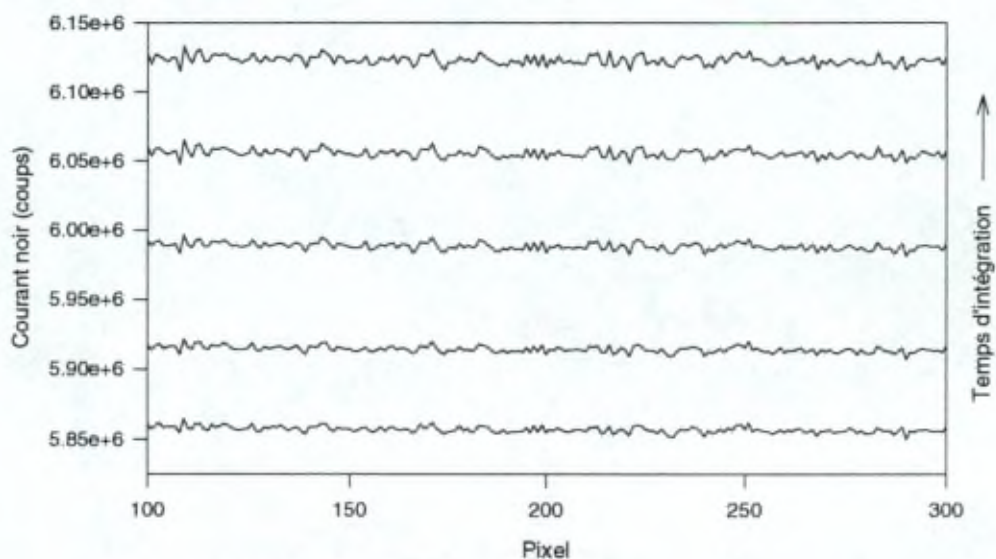


Figure 1.16 : Courant noir en fonction du temps d'intégration pour le CCD (500 accumulations, somme sur 20 pistes, -30°C).

1.2.1.2 Fonction de variation inter-pixels

On peut recommencer ces expériences, en éclairant le détecteur par une source de lumière diffuse. Le choix d'une lumière diffuse est dicté par la nécessité d'obtenir un spectre lisse, sans structures sur tout le domaine d'émission de la lampe. Les mesures se font en illumination directe du détecteur, sans diffraction de la lumière par le réseau du spectromètre. Il faut bien sûr veiller à obtenir des valeurs d'intensité compatibles avec la zone de linéarité du détecteur. On remarque que là aussi chaque pixel du détecteur présente un comportement bien distinct. En répétant ces expériences un grand nombre de fois et pour différents temps d'intégration, l'influence de ce dernier est éliminée et le bruit aléatoire est réduit. Après élimination par filtrage de la composante continue des spectres ainsi enregistrés, on obtient la courbe de réponse du détecteur, appelée fonction de variation inter-pixels. Elle est représentée pour le détecteur PDA à la Figure 1.17. Cette fonction est une correction à apporter au signal brut enregistré lors d'une expérience réelle et compense donc les différences de gain de pixel à pixel. La fonction de variation inter-pixels doit être suivie au cours du temps. En effet le vieillissement des diodes peut engendrer des modifications de leurs réponses. De plus le revêtement améliorant la sensibilité dans le domaine UV se détériore d'autant plus vite que l'illumination dans cette région spectrale est importante.

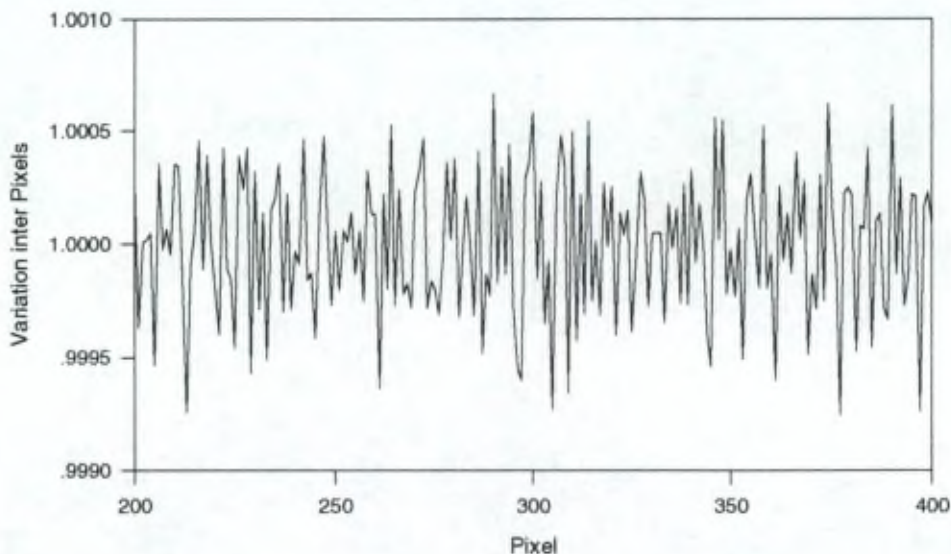


Figure 1.17 : Fonction de variation inter pixels pour le PDA.

1.2.1.3 Linéarité du détecteur

Une troisième caractérisation importante concerne la vérification de la linéarité du détecteur. Bien que les informations des fabricants assurent une linéarité inférieure à 1% sur toute la gamme dynamique du détecteur, nous nous sommes rendus compte que cela n'était pas toujours le cas. D'autre part, certains spectres atmosphériques sont pris dans des conditions telles qu'une linéarité de 1% n'est pas suffisante. Il est donc nécessaire de déterminer au mieux la déviation par rapport à la linéarité de manière à en corriger l'effet sur les spectres bruts. La déviation par rapport à la linéarité est obtenue au laboratoire à partir d'une série de spectres d'une lampe halogène enregistrés, sans passer par l'élément diffuseur, avec des temps d'intégration croissants. Le rapport entre le signal corrigé par le temps d'intégration qui lui correspond et le niveau de signal moyen donne une indication de l'écart par rapport à la linéarité. Cet écart est représenté pour le PDA à la Figure 1.18 et pour le CCD à la Figure 1.19. La courbe représente la correction à apporter à un signal brut dont la valeur est donnée en abscisse. Dans le cas du PDA, la déviation par rapport à l'unité ne dépasse pas 0.7%, alors qu'elle atteint 5% dans le cas du CCD. Cette dernière valeur est anormalement élevée. La non-linéarité peut provenir du transfert de charges d'un pixel à l'autre, de phénomènes relatifs à la diffusion des charges ou de l'électronique associée au détecteur.

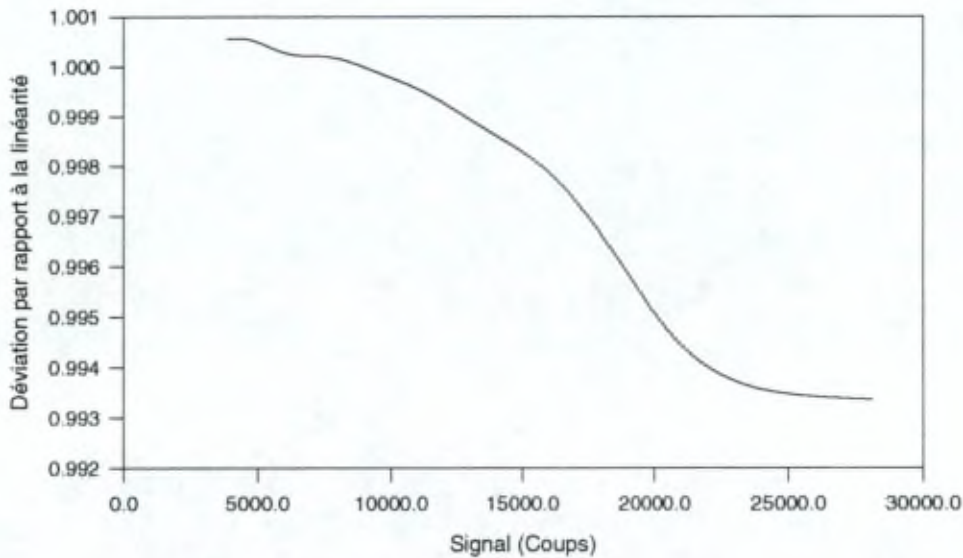


Figure 1.18 : Déviation par rapport à la linéarité pour le PDA.

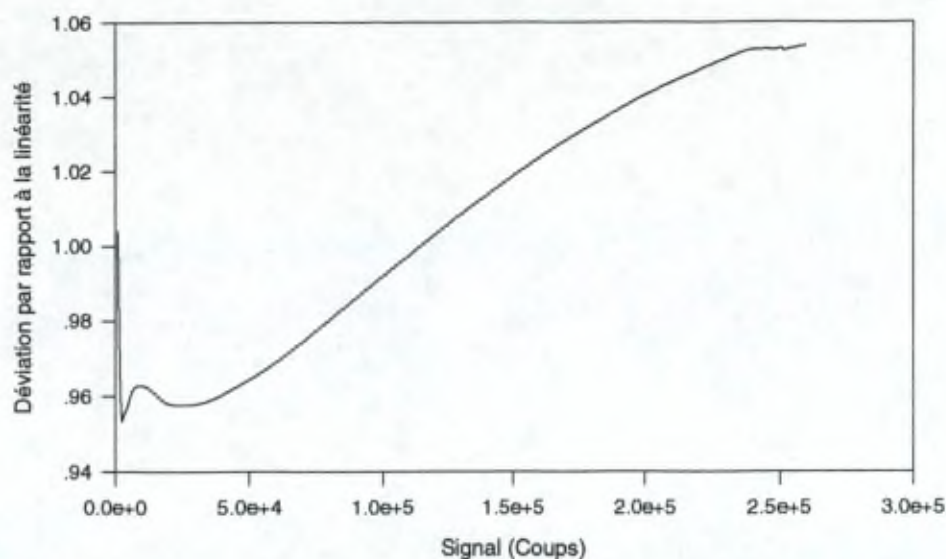


Figure 1.19 : Déviation par rapport à la linéarité pour le CCD.

1.2.1.4 Effet d'étalon

La Figure 1.20 représente deux spectres obtenus à l'aide du détecteur PDA lors de la campagne IASB96. Cette figure montre l'évolution de l'intensité mesurée en fonction de la longueur d'onde. Très clairement, un signal sinusoïdal y est superposé. Ce signal provient de phénomènes d'interférences (ou effet d'étalon) se produisant dans la couche de protection déposée sur la barrette de photodiodes Si. Cette couche d'environ $3\mu\text{m}$ d'épaisseur est déposée lors de la fabrication du détecteur, dans le but d'éviter l'oxydation du silicium.

Mount et al. [1992] ont montré que ces interférences étaient compliquées par l'apparition d'une couche de glace et de particules se déposant en cours de manipulation et dont l'épaisseur varie. D'autre part Stutz and Platt [1993] ont montré que cet effet dépend de l'illumination du détecteur et varie notamment en fonction de la turbulence atmosphérique. Nos expériences indiquent la grande importance de la géométrie des faisceaux lumineux par rapport au détecteur. En effet, à la Figure 1.20, nous avons représenté un spectre atmosphérique, c'est-à-dire traversant le système optique constitué des télescopes et de l'atmosphère, et un spectre de la lampe placée au plus près de l'instrument. Pour ces deux types de spectres, il est impossible d'introduire la lumière exactement dans les mêmes conditions. Dès lors le motif interférentiel ne sera pas identique. On ne peut donc pas éliminer facilement l'effet d'étalon présent dans les spectres atmosphériques, en les divisant par exemple par un spectre de la lampe en direct. Cependant, la méthode d'analyse (DOAS, voir §1.3) repose sur le filtrage du spectre de manière à en faire ressortir les variations rapides. Ce filtrage permet également de minimiser l'effet des interférences.

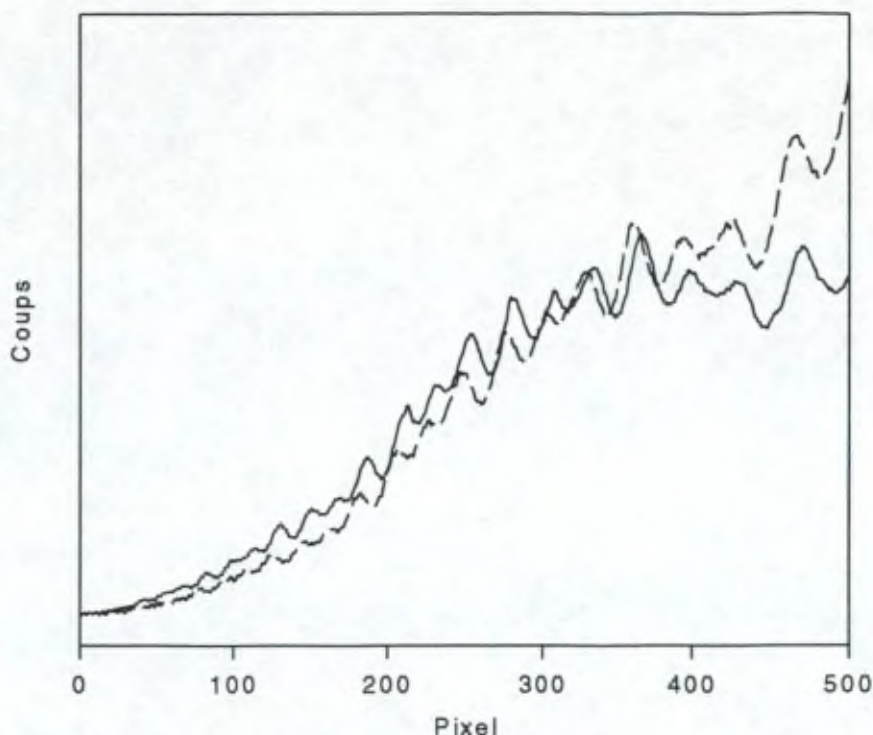


Figure 1.20 : Effet d'interférence pour le détecteur PDA.
 Trait continu : spectre atmosphérique,
 Trait interrompu : spectre de la lampe en direct.

1.2.1.5 Rémanence

Nous avons observé un phénomène de rémanence avec le détecteur de type PDA. Cet effet provient de la façon dont le signal est obtenu. Le principe du PDA repose sur une diode polarisée en sens inverse, de sorte qu'elle se comporte comme un condensateur. Chaque diode est initialement chargée à +5V. Lorsque la lumière atteint une diode, des paires électron-trou sont générées, déchargeant la capacitance de la diode et modifiant la tension à ses bornes. A la fin du temps d'exposition, chaque diode est connectée à la tension initiale de +5V. La différence de tension est une mesure de la quantité de lumière reçue par la diode. Le phénomène de rémanence apparaît lorsque la recharge n'est pas complète. Il s'en suit deux effets : d'une part, le déficit en charge signifie que la lecture est légèrement inférieure à la valeur réelle, et d'autre part cette charge se rajoute à la lecture suivante. Ce dernier effet peut facilement être mis en évidence par l'expérience suivante : la première lecture est effectuée alors que le détecteur est illuminé; les lectures suivantes se font après avoir supprimé la source de lumière. Sedelmair et al. [1986] ont montré que pour leur instrument doté d'un détecteur EGG RETICON RL1024S, identique au nôtre, la fraction du signal restant dans la seconde lecture s'élevait à 6.9% et décroissait ensuite à 1.1% et 0.4% pour les lectures suivantes. Ces fractions de signal semblaient être indépendantes de l'intensité du signal originel. Nos expériences ont montré qu'un effet de rémanence se produisait avec le détecteur PDA1 (voir Tableau 1.3), mais aucun effet n'a été détecté pour le détecteur PDA2.

D'autre part, un spectre atmosphérique correspond à l'accumulation de plusieurs dizaines, voire de centaines de balayages. Considérons deux lectures successives, s_1 et s_2 , et désignons par f la fraction résiduelle (nous considérons par facilité, que l'effet de la rémanence ne s'étend que sur la lecture suivant immédiatement). Le signal réel correspondant à la lecture s_2 est donné par $s_2 + f s_1 - f s_2$. Si l'intégration porte sur un grand nombre de lectures, le terme $f (s_1 - s_2)$ sera statistiquement nul. Pour s'assurer que le spectre total n'est pas influencé par l'effet de rémanence, il suffit de rejeter les quelques premières lectures lors de l'accumulation. C'est cette solution que nous avons introduite dans nos programmes d'acquisition.

Un phénomène de rémanence existe aussi pour les détecteurs de type CCD, mais ne se produit que si le signal lumineux a préalablement dépassé le seuil de saturation des éléments sensibles.

1.2.2 Calibration

Les spectromètres à réseau ne possèdent pas de calibration interne, contrairement aux spectromètres par transformée de Fourier. Il faut recourir à une calibration externe, effectuée sur la mesure en laboratoire d'un spectre d'émission connu. Nous avons utilisé des lampes Hg (PENRAY). La position des raies d'émission permet d'établir la correspondance pixel-longueur d'onde. Remarquons que, suite à des effets thermiques ou mécaniques, la position du réseau peut bouger. Même léger, ce déplacement provoque une déformation de l'échelle des longueurs d'onde des spectres enregistrés. Celle-ci complique la procédure d'analyse, comme nous le verrons plus loin.

Il est rarement possible de pouvoir pointer les sommets des raies d'émission dans le spectre de calibration. La Figure 1.21, représentant la raie à 404.66 nm d'une lampe au mercure, montre en effet que le sommet se situe entre deux points de mesure. Pour pallier ce problème, nous reproduisons chaque raie par une fonction gaussienne de la forme

$$y = a.e^{-b(x-x_0)^2} \quad (1.39)$$

dans laquelle a représente l'intensité au maximum, x_0 la position de ce maximum et b est une mesure de la largeur à mi-hauteur de la raie (FWHM). En effet, celle-ci est donnée, pour un profil gaussien, par l'expression :

$$FWHM = 2\sqrt{\frac{-\ln(0.5)}{b}} \quad (1.40)$$

Dans le cas du spectromètre ORIEL MultiSpec, la relation pixel-longueur d'onde est du second ordre, alors qu'un polynôme de premier ordre décrit cette même relation dans le cas du spectromètre ARC SPECTRA PRO.

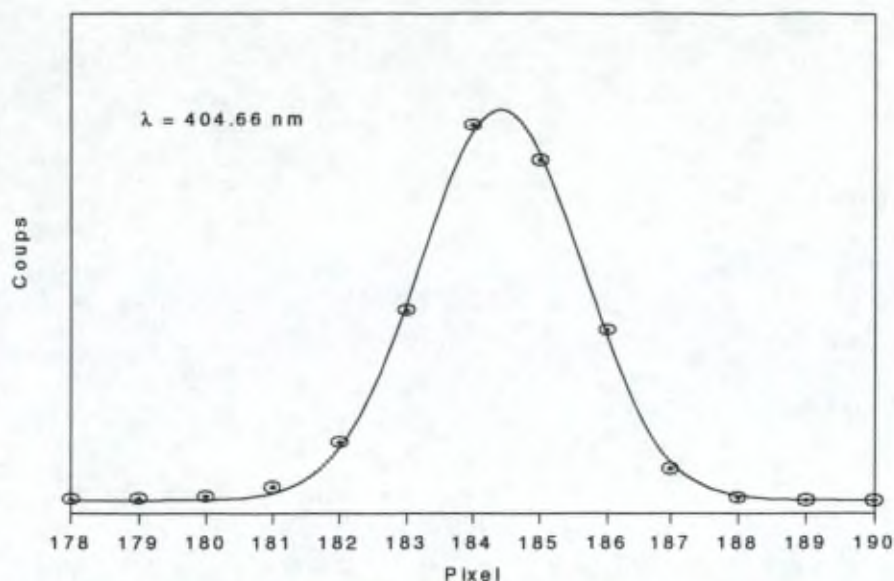


Figure 1.21 : Représentation des raies par un profil gaussien.

Au cours d'une campagne de mesures atmosphériques, qui peut durer plusieurs mois, des calibrations de l'instrument sont effectuées régulièrement de manière à suivre son évolution. Nous avons remarqué que la calibration de l'instrument couplé au PDA présentait une très forte instabilité au cours du temps. Par exemple, entre les calibrations prises au début et à la fin de la campagne *IASB96*, nous avons observé un décalage de 12 pixels, qui correspond à 4 nm. La Figure 1.22 montre le déplacement de la raie à 275.28 nm de Hg au cours de cette campagne.

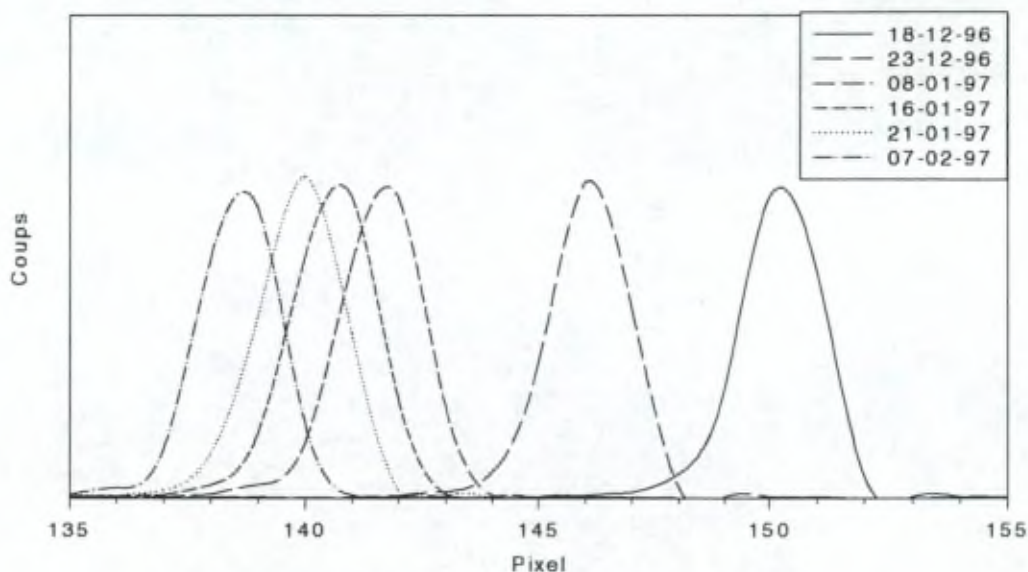


Figure 1.22 : Evolution de la calibration au cours de la campagne *IASB96*.

Nous avons effectué des tests en laboratoire pour mettre en évidence la ou les causes possibles d'un tel décalage. Rappelons que tout le caisson est maintenu en permanence à 30°C, éliminant ainsi les causes dues à des variations thermiques. Pendant 16 jours, nous avons enregistré en continu des spectres d'une lampe PENRAY (Hg), en variant les conditions expérimentales. La Figure 1.23 représente l'évolution du décalage en fonction du temps, pour trois raies respectivement à 546.07, 507.30 et 312.57 nm. Nous y avons également indiqué les moments où les modifications des conditions expérimentales ont été appliquées. Le saut brutal présent au cours de la première journée s'explique par la mise en température du caisson et de toutes ses composantes. Nous pouvons ainsi affirmer que le débit d'azote, servant à maintenir une légère surpression et nécessaire au bon fonctionnement du détecteur PDA, n'a pas d'influence sur la calibration.

L'allure exponentielle de l'évolution du décalage en fonction du temps semble indiquer qu'il s'agit d'un phénomène de relaxation. Nous pensons que le ressort maintenant le réseau en position se détend progressivement provoquant ainsi un déplacement du réseau. Le programme d'analyse a donc été écrit (voir §1.3.2) pour tenir compte de l'évolution de ce décalage et en compenser l'effet sur les résultats.

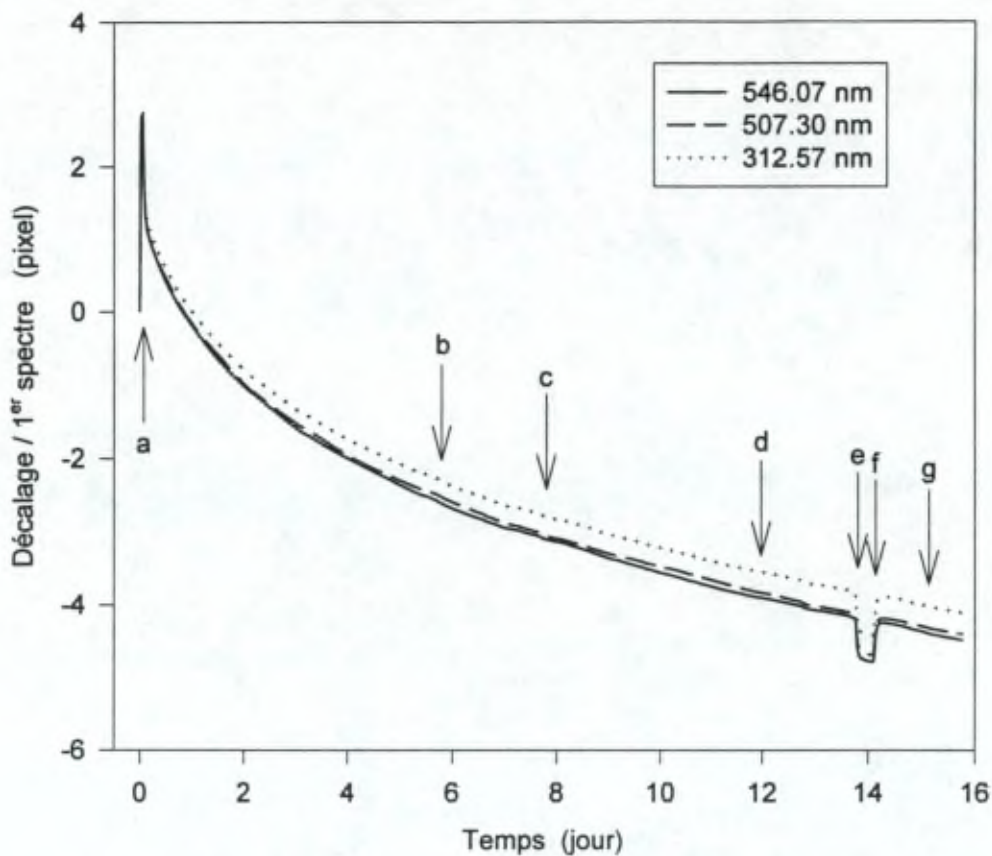


Figure 1.23 : Analyse du décalage en fonction du temps.
Lors de la manipulation, les conditions expérimentales ont été modifiées en :

- a : démarrage du chauffage du caisson et du refroidissement du détecteur;
flux $N_2 = 0.1$ l/min
- b : flux $N_2 = 0$ l/min
- c : flux $N_2 = 0.1$ l/min
- d : flux $N_2 = 0.4$ l/min
- e : arrêt du ventilateur
- f : remise en marche du ventilateur;
flux $N_2 = 0.6$ l/min
- g : flux $N_2 = 0$ l/min

1.2.3 Programmes de gestion des expériences

Deux programmes indépendants l'un de l'autre permettent de contrôler les deux instruments. Ces programmes ont été développés en collaboration avec l'Université de Mons dans le cadre du projet TOPAS (EUROTRAC) visant au développement de nouveaux instruments de mesures atmosphériques. Ils ont été écrits en langage C et tournent sur des machines de type PC 386/486. Ils gèrent l'ensemble des paramètres relatifs aux détecteurs et à l'enregistrement des spectres atmosphériques.

L'utilisateur peut spécifier différents paramètres, tels que :

- la zone utile du détecteur
Dans le cas du CCD en effet, la surface du détecteur n'est pas illuminée de manière homogène. Il faut donc indiquer quelles sont les pistes à enregistrer. On peut également spécifier quelles sont les colonnes à retenir, mais en général les spectres sont obtenus pour l'entièreté de l'intervalle possible.
Dans le cas du PDA, le réseau du spectromètre qui lui est associé est fixe et est choisi de sorte à enregistrer la plus grande plage spectrale possible. Celle-ci s'étend du visible à l'ultraviolet. Or le signal dans cette dernière région est beaucoup plus faible que dans la partie visible du spectre. Il peut donc être intéressant de pouvoir amplifier le signal UV, quitte à saturer dans le visible. L'utilisateur peut pour cette raison spécifier deux régions spectrales différentes dans lesquelles le signal sera optimisé.
- La température à laquelle le détecteur doit être refroidi
- le réseau et la position de celui-ci pour le spectromètre CCD
En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, le spectromètre CCD est pourvu de 3 réseaux placés sur une tourelle, dont la position est contrôlée par logiciel. L'utilisateur peut indiquer au maximum cinq combinaisons différentes. Le programme enregistrera successivement un spectre atmosphérique pour chacune des positions spécifiées. Ceci permet d'optimiser l'intervalle spectral et la résolution à la détection d'une molécule spécifique. Par exemple, lors de la campagne *ULB95*, la succession des choix et positions des réseaux était la suivante :
 - 1) réseau 300 tr/mm, région spectrale [245-360] nm
 - 2) réseau 600 tr/mm, région spectrale [400-455] nm
 - 3) réseau 600 tr/mm, région spectrale [265-325] nm
 - 4) réseau 1200 tr/mm, région spectrale [245-273] nm
 - 5) réseau 1200 tr/mm, région spectrale [285-313] nm
 - 6) réseau 1200 tr/mm, région spectrale [425-453] nm

Rappelons que dans le cas du PDA, la position du réseau est fixée en début de campagne et ne peut être modifiée par la suite.

- La durée d'accumulation
L'utilisateur doit spécifier la durée totale pendant laquelle le détecteur doit accumuler des spectres. La détermination du temps d'intégration est laissée au programme, qui peut ainsi optimiser celui-ci en fonction du signal reçu. Les contraintes imposées sur la valeur du temps d'intégration tiennent de deux types: d'une part l'électronique du détecteur et d'autre part la zone de linéarité du détecteur.
- Le délai entre deux mesures
- le temps total de l'expérience

Le programme tient compte de ces informations lors de l'enregistrement des spectres atmosphériques. Rappelons que pour éviter tout phénomène de rémanence au niveau du détecteur PDA, les cinq premières lectures sont rejetées. Les spectres résultant de la co-addition de nombreuses lectures, sont ensuite sauvegardés sur disque sous un format binaire.

1.3 DESCRIPTION DES PRINCIPES D'ANALYSE

L'analyse des spectres est basée sur l'application de la loi de Beer-Lambert qui décrit l'absorption d'un faisceau lumineux passant au travers d'un milieu homogène. De manière générale, l'intensité (I) restante après avoir parcouru une distance d dans le milieu absorbant et l'intensité incidente (I_0) sont liées par la relation :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left(-\left[\sum_i n_i \sigma_i(\lambda) - k_{\text{Rayleigh}}(\lambda) - k_{\text{Mie}}(\lambda)\right]d\right) \quad (1.41)$$

Le premier terme de l'exponentielle représente l'absorption par les molécules présentes dans le milieu absorbant (n_i étant la concentration de la molécule i dont la section efficace d'absorption est σ_i). Les deux derniers termes représentent l'atténuation du signal suite à la diffusion par les molécules (k_{Rayleigh}) ou les particules (k_{Mie}) en suspension. Suivant la taille et la nature de la particule diffusante, les processus mis en cause peuvent varier. Ainsi la diffusion par les molécules de gaz peut souvent être ramenée à un phénomène de diffusion par des particules sphériques, de taille petite devant la longueur d'onde du rayonnement incident. C'est la théorie développée par Lord Rayleigh [Iqbal, 1983], exprimant la dépendance de la diffusion suivant la loi :

$$k_{\text{Rayleigh}}(\lambda) \propto \lambda^{-4} \quad (1.42)$$

Dans le cas de particules de matière en suspension dans l'atmosphère, la diffusion dépend essentiellement de la taille, de la forme et de la nature de la particule, rendant la modélisation du phénomène plus compliquée (théorie de Mie, [Iqbal, 1983]). Dans la pratique, on utilise une formule empirique exprimant l'atténuation subie en fonction de la longueur d'onde :

$$k_{\text{Mie}}(\lambda) = b\lambda^{-n} \quad (1.43)$$

dans laquelle b est fonction du nombre de particules diffusantes et n dépend de leur taille. La valeur de n varie de 0 à 4. De grandes valeurs de n indiquent une grande proportion de particules de faible diamètre. En pratique, n prend des valeurs comprises entre 0.5 et 2.5. Une valeur moyenne souvent adoptée est 1.3 [Iqbal, 1983].

Etant donné le milieu étudié ici - une couche de la troposphère - il est impossible d'obtenir une mesure de l'intensité I_0 que l'on obtiendrait en l'absence de toute absorption ou diffusion. La solution adoptée (DOAS, Differential Optical Absorption Spectroscopy) est d'utiliser non pas le spectre $I(\lambda)$ mais le spectre différentiel. Ce dernier est défini comme la partie du spectre atmosphérique variant 'rapidement' en fonction de la longueur d'onde. Cette méthode consiste à éliminer du spectre analysé les contributions variant lentement avec la longueur d'onde, comme les atténuations dues aux diffusions de Mie et de Rayleigh, le continu des spectres de la lampe et des sections efficaces d'absorption de chacune des molécules atmosphériques, de manière à mettre en évidence toutes les

structures d'absorption. On définit ainsi la section efficace différentielle $\sigma_{\text{diff}}(\lambda)$ d'un constituant à partir de sa section efficace absolue $\sigma(\lambda)$:

$$\sigma(\lambda) = \sigma_0(\lambda) + \sigma_{\text{diff}}(\lambda) \quad (1.44)$$

où la quantité $\sigma_0(\lambda)$ représente la composante continue et $\sigma_{\text{diff}}(\lambda)$ la composante structurée de la section efficace d'absorption.

On peut dès lors écrire l'expression (1.41) sous la forme

$$I(\lambda) = \underbrace{I_0(\lambda) \exp\left(-\left[\sum_i n_i \sigma_{0,i}(\lambda) - k_{\text{Ray}}(\lambda) - k_{\text{Mie}}(\lambda)\right]d\right)}_{I_0(\lambda)} \underbrace{\exp\left(-\left[\sum_i n_i \sigma_{\text{diff},i}(\lambda)\right]d\right)}_{I_{\text{diff}}(\lambda)} \quad (1.45)$$

Les composantes lissées $I_0(\lambda)$ et $\sigma_0(\lambda)$ s'obtiennent en filtrant respectivement $I(\lambda)$ et $\sigma(\lambda)$. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées : lissage par moyenne glissante, interpolation polynomiale, filtrage par transformée de Fourier, ...

Il reste maintenant à en déduire les concentrations des différentes molécules à partir de l'expression (1.45) qui peut encore s'écrire sous la forme :

$$\ln I_{\text{diff}}(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sum_i n_i \sigma_{\text{diff},i}(\lambda) d \quad (1.46)$$

En général, le nombre de points de mesure est toujours beaucoup plus grand que le nombre de paramètres. Le problème est donc fortement sur-déterminé et doit se résoudre au sens des moindres carrés. Cette méthode consiste à choisir les paramètres α d'une fonction $f(x;\alpha)$ de manière à reproduire au mieux la relation :

$$y_i = f(x_i; \alpha_1 \dots \alpha_M) \quad i = 1..N \quad (1.47)$$

pour l'ensemble des couples (x_i, y_i) . Le choix s'effectue en minimisant la fonction χ^2 définie par

$$\chi^2 = \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i; \alpha_1 \dots \alpha_M))^2 \quad (1.48)$$

où M représente le nombre de paramètres α , N le nombre de points et N_f le nombre de degrés de liberté du problème ($N_f = N - M$).

La méthode de moindres carrés est à priori linéaire. Nous verrons au chapitre 1.3.2 que dans le cas des spectres enregistrés à l'aide des spectromètres à réseau, elle devient non linéaire, suite aux problèmes liés à la déformation de l'échelle des longueurs d'onde.

Les chapitres suivants décrivent les particularités des programmes d'analyse développés respectivement pour le spectromètre par transformée de Fourier et pour les spectromètres à réseau.

1.3.1 Spectromètre par transformée de Fourier

Le programme est écrit en langage C sous MS WINDOWSTM. L'utilisateur peut introduire les divers paramètres relatifs aux expériences et nécessaires à l'analyse quantitative des spectres : longueur du chemin d'absorption, type de détecteur (diode UV, GaP ou Si), molécules à détecter, sections efficaces absolues, intervalles spectraux utiles sur lesquels l'analyse se fera.

La méthode de filtrage se base sur la théorie des filtres par transformée de Fourier. Le filtrage par transformée de Fourier consiste à éliminer les basses fréquences présentes dans le spectre de puissance de l'intensité mesurée. Cette méthode se base sur l'observation que la courbe générale du spectre atmosphérique (Figure 1.24a) correspond à une variation lente de l'intensité en fonction des nombres d'onde. Dans le domaine de Fourier (Figure 1.24b), fonction de l'inverse d'un nombre d'onde (que nous désignerons ici par 'fréquence' par analogie avec l'analyse de Fourier classique), cette variation lente est associée aux fréquences les plus basses. Le spectre de puissance d'un spectre $h(\bar{\nu})$ est obtenu par application de sa définition :

$$P(f) = 2|H(f)|^2 \quad (1.49)$$

où $H(f)$ est la transformée de Fourier de la fonction $h(\bar{\nu})$. Cette définition est uniquement valide dans le cas où $h(\bar{\nu})$ est une fonction réelle, ce qui est le cas.

Le filtrage est obtenu en appliquant un filtre passe bas, représenté par la ligne ininterrompue à la Figure 1.24b. Les limites du filtre sont choisies, par l'utilisateur, pour éliminer les structures d'absorption présentes dans le spectre atmosphérique. La transformée de Fourier inverse des basses fréquences du spectre de puissance donne la fonction I_0' (Figure 1.24c) définie par la relation (1.45). Le spectre différentiel (Figure 1.24d) est alors obtenu.

Nous avons utilisé l'algorithme 'Fast Fourier Transform' (FFT; voir par exemple Numerical Recipes, pp 390 sq) pour calculer les transformées de Fourier. Il faut remarquer que cet algorithme impose des conditions sur le spectre à traiter :

1. le nombre de points doit être une puissance de 2
2. le signal $h(\bar{\nu})$ doit être périodique. Une manière d'imposer cette condition, est de multiplier le signal par une fonction masque de manière à l'amener doucement à 0 aux extrémités.

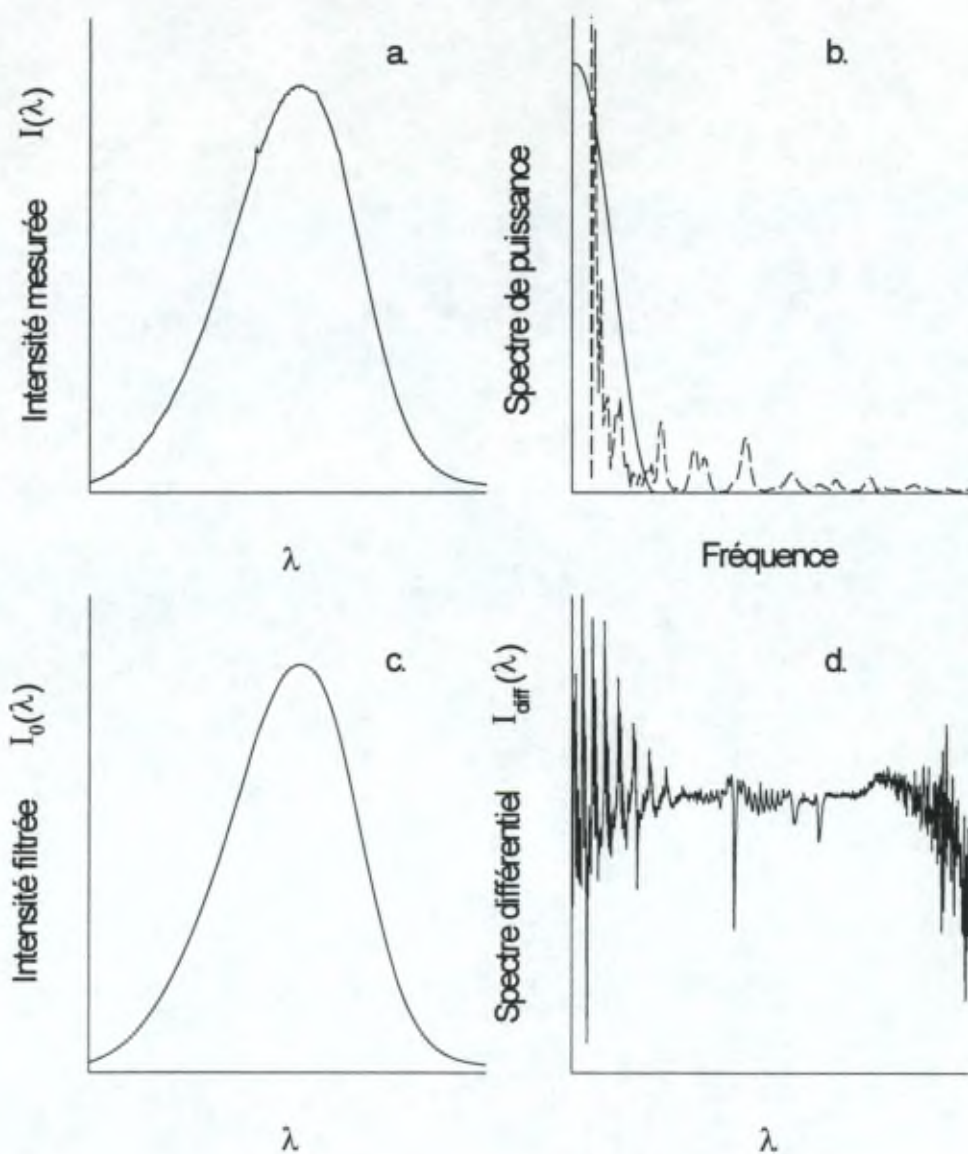


Figure 1.24 : Filtrage par transformée de Fourier.

Remarquons en outre qu'à chaque variation brusque du signal, la transformation produit des artefacts en $\sin x/x$. De plus, comme la lampe à xénon présente une série de raies intenses d'émission, des fonctions $\sin x/x$ apparaissent tout au long du spectre, comme le montre la Figure 1.25, où nous avons reproduit le spectre différentiel de la lampe.

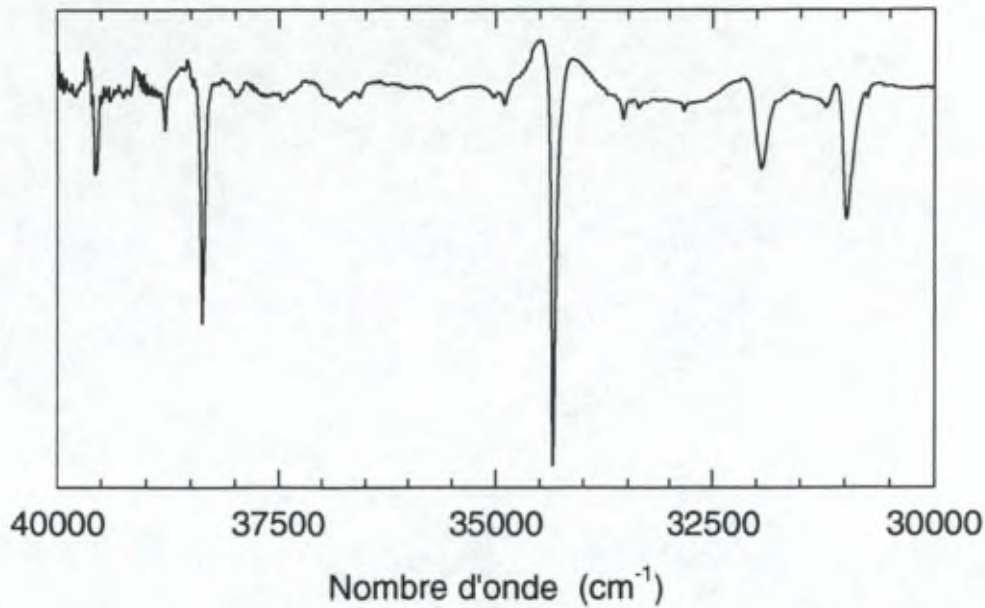


Figure 1.25 : Spectre différentiel de la lampe xénon.

L'analyse quantitative d'un spectre atmosphérique consiste à comparer les amplitudes différentielles des structures d'absorption présentes dans le spectre atmosphérique et celles présentes dans la section efficace d'absorption différentielle. Or, la Figure 1.26 montre que les sections efficaces absolues des molécules à détecter ne présentent pas du tout la même allure générale. Pour s'assurer que le filtrage des sections efficaces soit totalement équivalent à celui effectué sur les spectres atmosphériques, nous avons choisi de filtrer non pas la section efficace elle-même mais bien un spectre synthétique obtenu à partir de la section efficace et construit de la manière suivante :

$$I_{\text{synth}}(\lambda) = I_L(\lambda) \exp(-n^* d \sigma_{\text{absolu}}(\lambda)) \quad (1.50)$$

Dans cette expression, d représente la longueur du trajet optique utilisé lors de l'enregistrement du spectre atmosphérique et n^* est une valeur de la concentration de la molécule choisie arbitrairement. $I_L(\lambda)$ est obtenu à partir de l'enregistrement de la lampe en direct, c'est-à-dire sans passer au travers de l'atmosphère. Le spectre $I_L(\lambda)$ et le spectre atmosphérique présentent la même allure générale et ne diffèrent que par les contributions de la diffusion et de l'absorption par l'atmosphère. En filtrant le spectre synthétique $I_{\text{synth}}(\lambda)$, plutôt que la section efficace absolue, on s'assure que la signature de la molécule est traitée de la même façon dans le spectre atmosphérique différentiel et dans la section efficace différentielle. Remarquons que l'algorithme utilisé pour résoudre le problème de moindres carrés est itératif, de sorte que la valeur n^* , au départ arbitraire, converge vers la vraie valeur, assurant ainsi une meilleure correspondance au niveau des structures d'absorption. A titre d'exemple, les sections efficaces différentielles de SO_2 , NO_2 , O_3 et H_2CO sont représentées à la Figure 1.27.

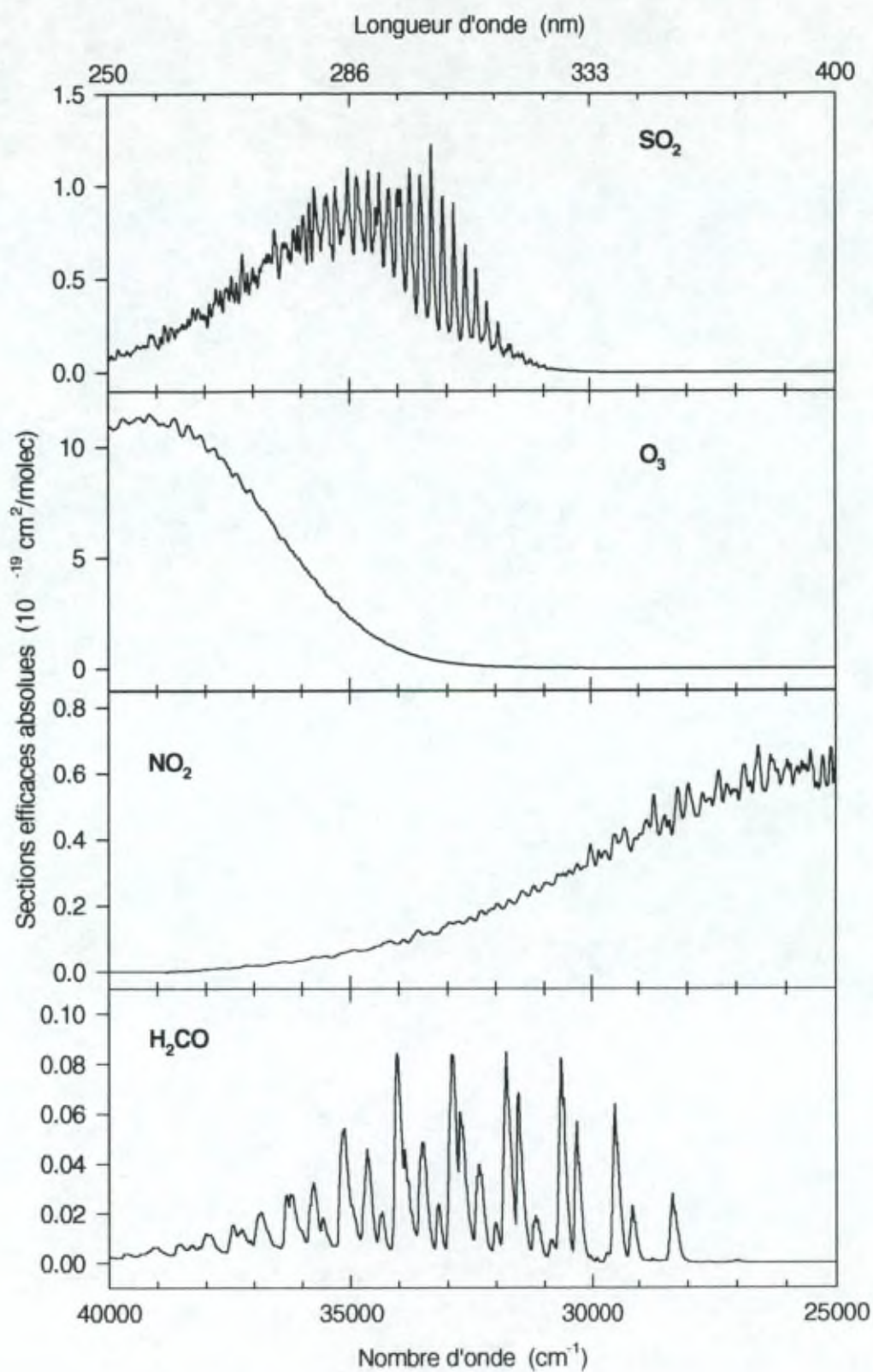


Figure 1.26 : Sections efficaces absolues de SO₂, O₃, NO₂ et H₂CO.

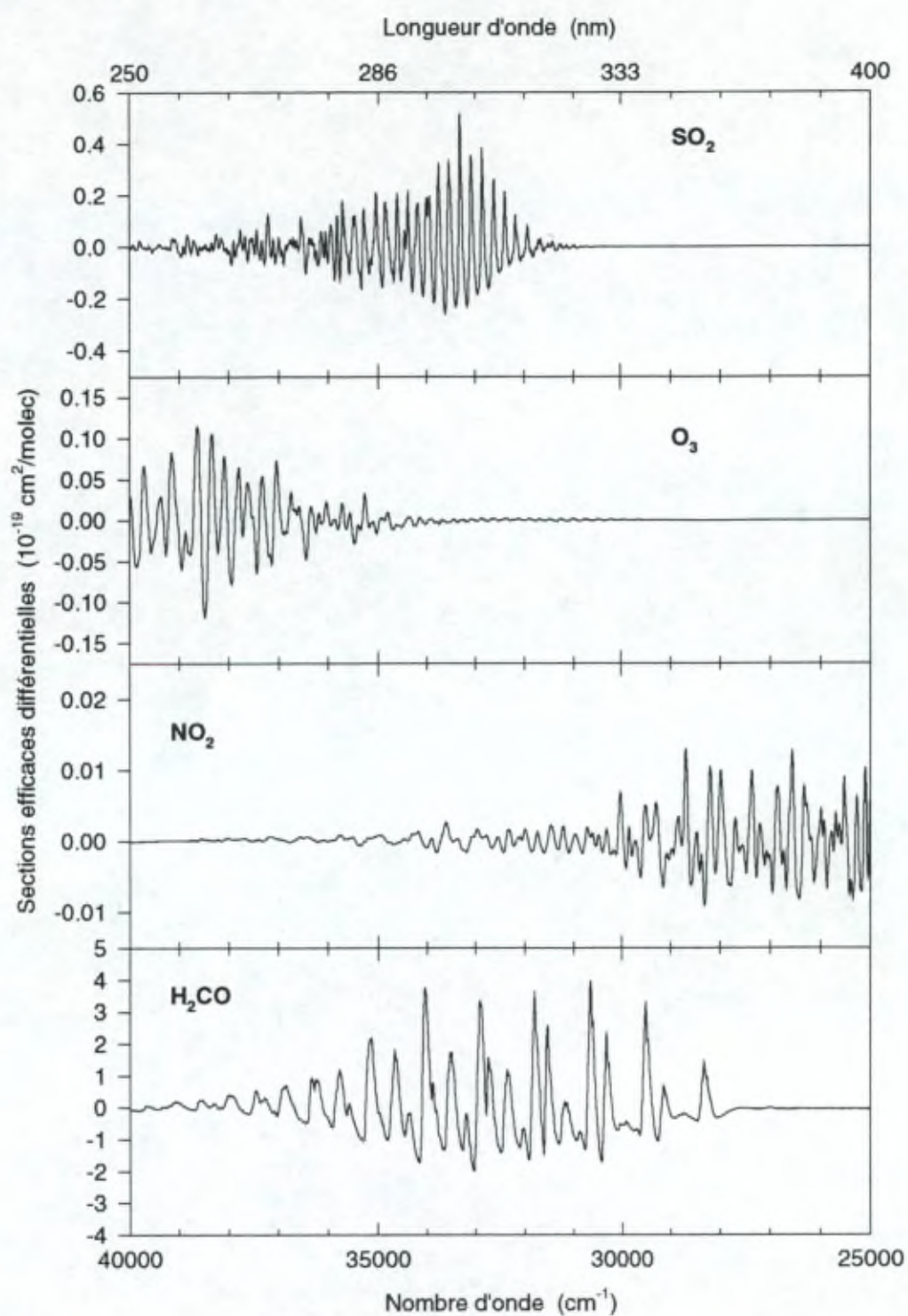


Figure 1.27 : Sections efficaces différentielles de SO₂, O₃, NO₂ et H₂CO.

Le schéma de principe de l'analyse est représenté à la Figure 1.28. L'analyse proprement dite commence après la lecture des divers paramètres, des sections efficaces absolues et du spectre à analyser. Les concentrations n_i sont initialisées. Ces valeurs sont utilisées comme point de départ pour l'algorithme itératif de moindres carrés et pour le calcul des spectres synthétiques définis par la relation (1.50) permettant le calcul des sections efficaces différentielles. Le spectre atmosphérique ainsi que les sections efficaces sont filtrés. L'intervalle spectral peut être décomposé en plusieurs fenêtres pouvant se recouvrir et dans lesquelles seront déterminées les concentrations des constituants y absorbant. Cette option permet d'optimiser la détection des molécules là où elles présentent des structures d'absorption les plus importantes, tout en limitant les interférences dues aux autres absorptions. Les concentrations de plusieurs constituants peuvent être déterminés simultanément dans une même fenêtre. La contribution de ces molécules est alors déduite du spectre différentiel. De cette manière, l'analyse sur la fenêtre suivante se fera sur un spectre différentiel modifié de sorte à mettre en évidence les absorptions restantes. La résolution sur l'ensemble des fenêtres est donc assurée par un mécanisme itératif, puisque l'on tient compte progressivement de la présence de l'ensemble des molécules.

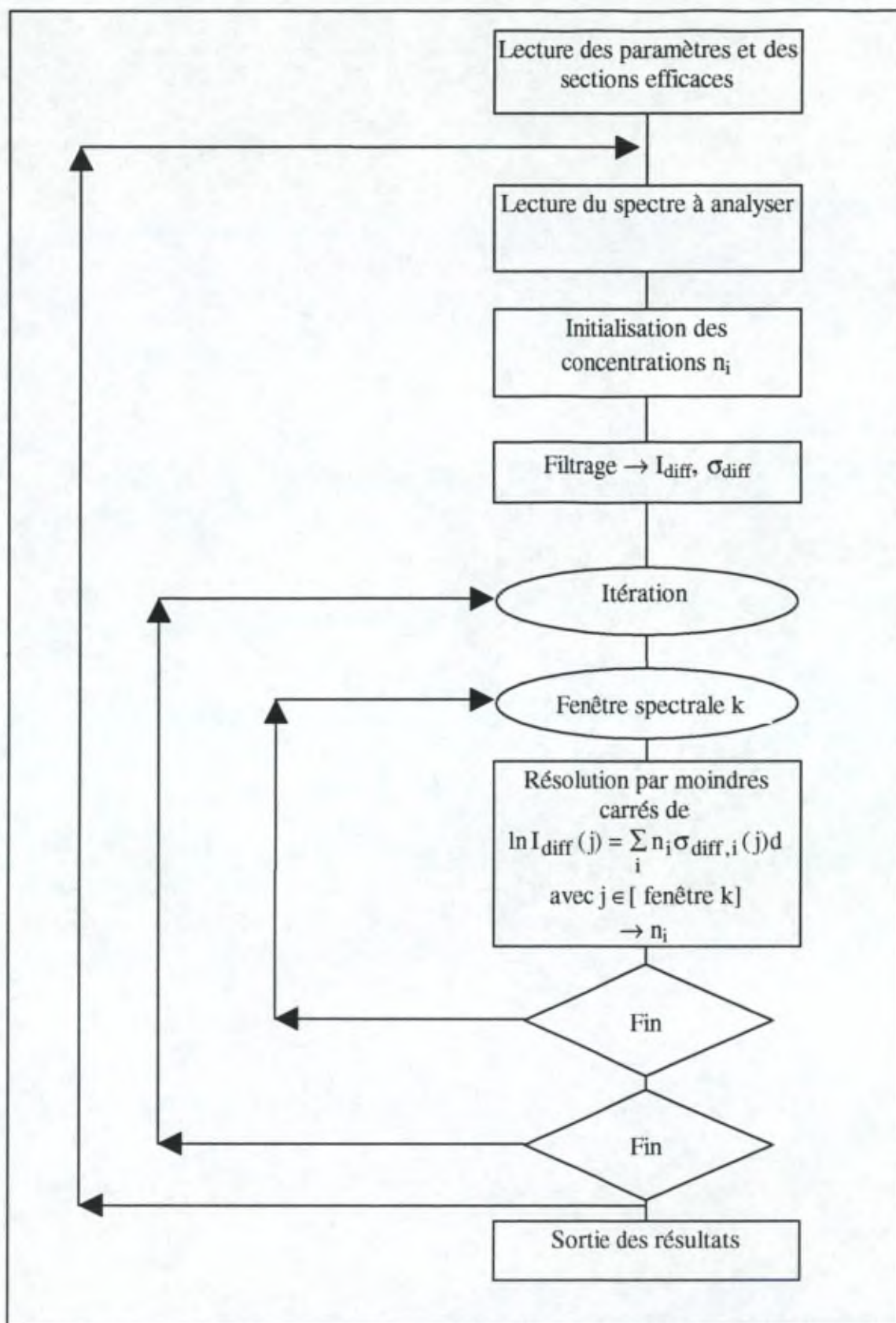


Figure 1.28 : Schéma de principe de l'analyse des spectres enregistrés par le spectromètre par transformée de Fourier.

1.3.2 Spectromètres à réseau

Le principe d'analyse est le même que pour l'analyse des spectres enregistrés avec le spectromètre par transformée de Fourier. Il faut cependant tenir compte de la variation de l'échelle des longueurs d'onde au cours du temps. En effet, toute modification de la température ou des déformations mécaniques peuvent la modifier. Par rapport à l'échelle initiale, l'échelle des longueurs d'onde en cours d'expérience peut présenter un décalage ou un étirement. Dans le cas du CCD, cette déformation est petite. Par exemple entre le début et la fin de la campagne *IASB96*, un déplacement de 5 pixels ou encore de 0.1 nm a été observé. Par contre, comme nous l'avons déjà mentionné, dans le cas du PDA ce déplacement est grand (12 pixels ou 4 nm, pour la campagne *IASB96*). L'analyse se complique donc du fait que la correspondance en longueur d'onde entre le spectre atmosphérique et la section efficace d'une molécule n'est pas constante d'un spectre à l'autre. Dans le cas des spectromètres à réseau, l'équation (1.46) devient :

$$\ln I_{\text{diff}}(\lambda) = \sum_i n_i \sigma_{\text{diff},i}(\lambda + \delta\lambda_i) d \quad (1.51)$$

expression dans laquelle $\delta\lambda_i$ représente la déformation que l'on doit appliquer à l'échelle des longueurs d'onde de la section efficace pour faire correspondre au mieux les structures d'absorption qui y sont présentes avec celles présentes dans le spectre atmosphérique. La procédure de moindres carrés pour le calcul des concentrations n_i est donc devenue non-linéaire. Nous avons utilisé la méthode de Marquardt-Levenberg, associée à la méthode SVD [Numerical Recipes, pp 509 sq.] pour la résolution des problèmes de moindres carrés linéaires. La Figure 1.29 représente le schéma de l'analyse que nous avons suivi.

Pour obtenir le spectre différentiel et les sections efficaces différentielles, nous avons appliqué un filtrage par transformée de Fourier, dont le principe a déjà été explicité précédemment. Quelques remarques s'imposent à ce sujet. Il faut remarquer tout d'abord que contrairement aux spectres obtenus avec le spectromètre par transformée de Fourier, le signal enregistré ne descend pas à 0 aux extrémités (voir Figure 1.30a) et n'est donc pas périodique. Il faut donc faire extrêmement attention lors de l'application du filtre de ne pas générer des fonctions $\sin x/x$. La solution que nous avons adoptée est illustrée à la Figure 1.30. Le spectre est tout d'abord dédoublé (Figure 1.30b), un masque est appliqué pour forcer les extrémités à zéro (Figure 1.30c), le résultat est filtré (Figure 1.30d) et enfin la partie utile en est extraite (Figure 1.30e).

La technique de 'zero-filling' permet d'interpoler un spectre en augmentant artificiellement le nombre de points. Cette méthode consiste à rajouter une série de 0 à la fin du spectre de puissance avant d'effectuer la transformée de Fourier inverse. En général, nous avons ainsi multiplié le nombre de points par un facteur 2. Ceci nous permet d'améliorer la détermination des concentrations, puisque les structures d'absorption sont mieux reproduites.

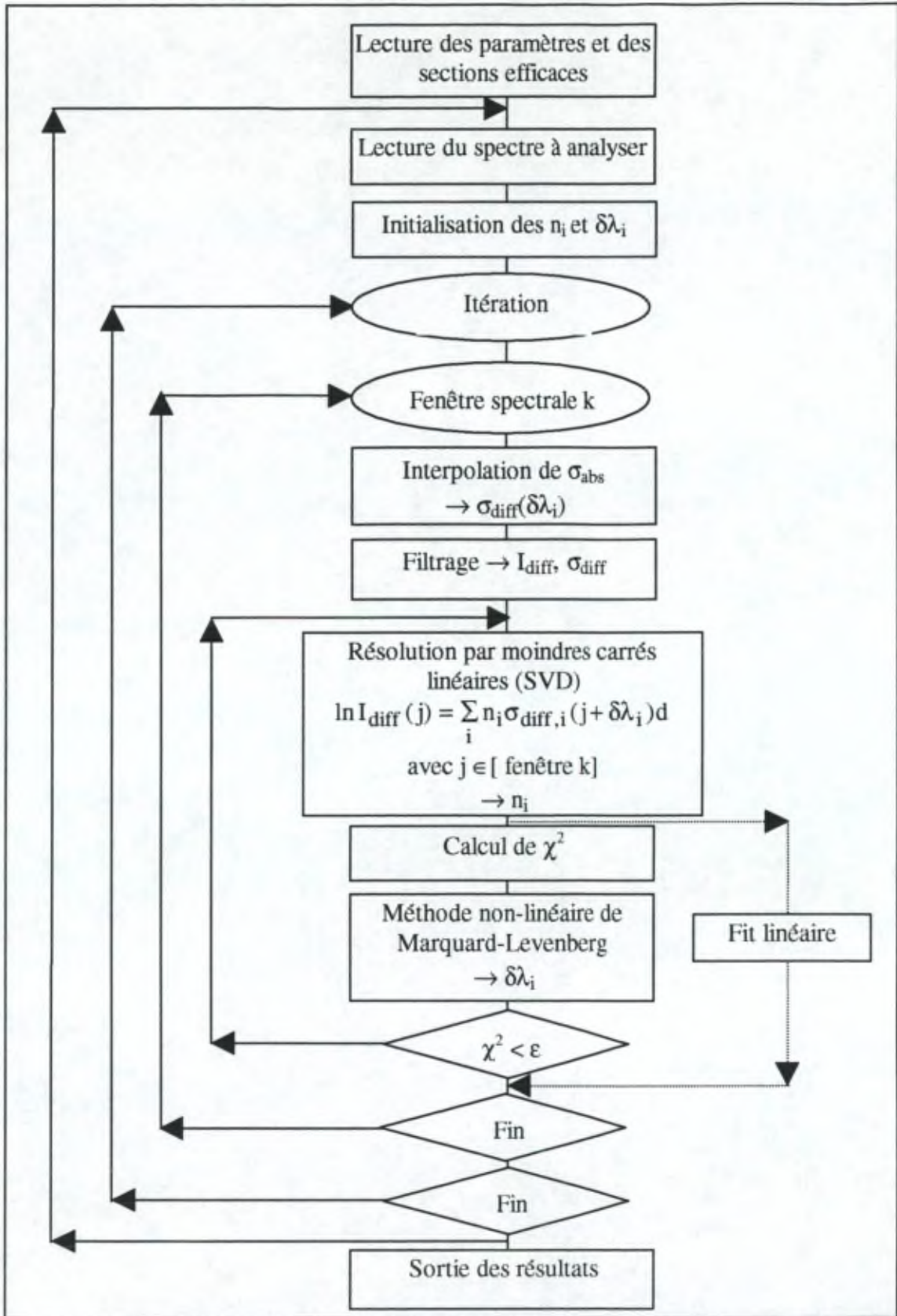


Figure 1.29 : Schéma de principe de l'analyse des spectres enregistrés avec les spectromètres à réseau.

Un autre point très sensible reste la présence de l'effet d'étalon dans les spectres atmosphériques enregistrés avec le PDA. Il est possible de l'éliminer en partie lors du filtrage, mais il faut prendre soin de ne pas filtrer de trop les structures d'absorption des molécules atmosphériques.

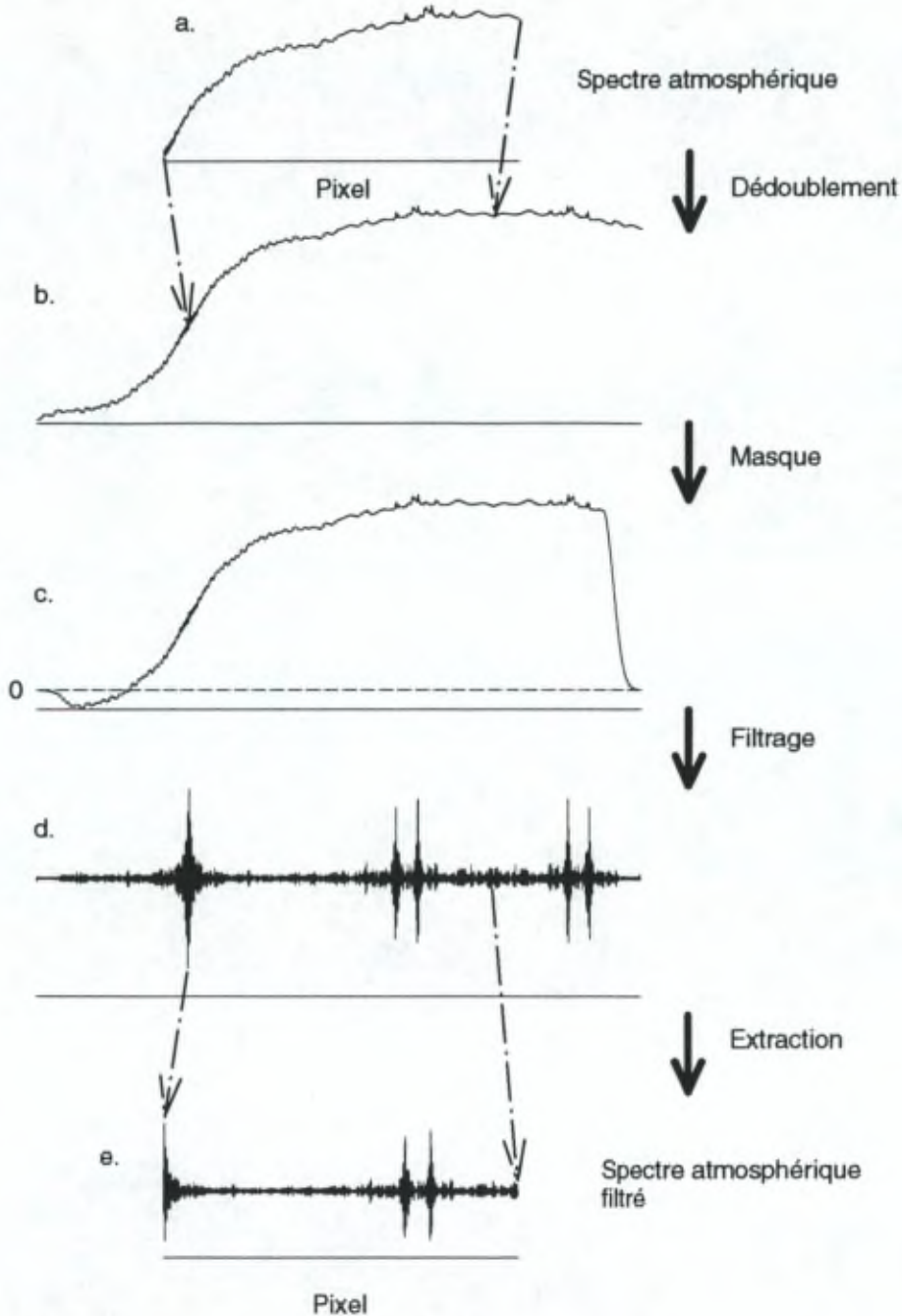


Figure 1.30 : Principe du filtrage des spectres atmosphériques obtenus avec les spectromètres à réseau.
 a : spectre initial, b : spectre dédoublé, c : masque, d : filtrage, e : extraction du spectre différentiel utile.

1.3.3 Choix des sections efficaces d'absorption

Comme le montre l'expression (1.46), les seuls paramètres intervenant dans la détermination des concentrations sont les sections efficaces d'absorption des différentes molécules absorbant. On imagine facilement que la qualité des résultats dépend essentiellement de la qualité de ces spectres de référence. Le choix des sections efficaces repose sur les critères suivants :

1. l'intervalle spectral doit être suffisant pour couvrir l'entièreté de l'intervalle mesuré lors des expériences atmosphériques. En général, on désire des données sur l'intervalle (240-600) nm,
2. la résolution doit être suffisamment bonne pour pouvoir effectuer des convolutions de bonne qualité. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. En pratique, on estime que la résolution de la section efficace doit être au moins 10 fois meilleure que la résolution utilisée pour les mesures atmosphériques,
3. les conditions de température et de pression utilisées lors de la mesure de la section efficace doivent être les plus proches possibles des conditions atmosphériques,
4. et évidemment, la qualité des données en elles-mêmes est fort importante.

D'autre part, la solution optimale pour s'assurer de la meilleure compatibilité des sections efficaces avec les spectres atmosphériques, est évidemment de les mesurer avec le même instrument et dans les mêmes conditions expérimentales.

Dans le cas du spectromètre par transformée de Fourier, il n'existait pas de sections efficaces d'absorption de SO_2 , NO_2 et surtout de O_2 qui répondaient aux critères mentionnés plus haut. Soit que la résolution des données de la littérature était trop faible, soit que leur couverture spectrale était trop restreinte. Le Chapitre 3 consacré aux sections efficaces d'absorption, explicitera plus en détail les différentes sections efficaces de SO_2 et NO_2 existant dans la littérature. Nous avons donc entamé la mesure des sections efficaces de ces trois molécules, dont les résultats correspondant au SO_2 et NO_2 seront décrits au Chapitre 3. En ce qui concerne O_3 , H_2CO , HNO_2 et le benzène nous avons utilisé les sections efficaces de la littérature (voir Tableau 1.4). Lors de la campagne *TOPAS92*, nous avons enregistré avec le spectromètre par transformée de Fourier, un spectre d'absorption d'une cellule contenant du toluène, sans avoir connaissance de la concentration présente. Nous avons calibré ce spectre par rapport à la section efficace de toluène mesurée par Barbara Trost (Institut für Umweltphysik, Heidelberg, Oct. 1994).

Par souci de compatibilité entre le spectromètre par transformée de Fourier et les spectromètres à réseau, les sections efficaces utilisées par ces instruments sont les mêmes. Le Tableau 1.4 reprend l'origine des sections efficaces utilisées pour la détermination des concentrations des molécules O_2 , O_3 , SO_2 , NO_2 , H_2CO , HNO_2 , le benzène et toluène, ainsi que quelques unes de leurs caractéristiques.

	Référence	Intervalle spectral (nm)	Résolution
O ₂	Carleer et al., 1996	230-340	2 cm ⁻¹ (0.01 nm)
O ₃	Daumont et al., 1992	195-345	0.01 nm
SO ₂	Ce travail	250-370	16 cm ⁻¹ (0.15 nm)
NO ₂	Ce travail	240-1000	16 cm ⁻¹ (0.15 nm)
H ₂ CO	Meller, 1991	224-376	0.004 nm
HNO ₂	Bongartz, 1991	300-400	0.1 nm
Benzène	Pinharanda, 1995	215-270	0.08 nm
Toluène	Ce travail + calibration/ B Trost	250-370	16 cm ⁻¹ (0.15 nm)

Tableau 1.4 : Sections efficaces d'absorption utilisées au cours de ce travail.

Revenons à l'équation (1.41), exprimant la loi de Beer-Lambert. Sous cette formulation, elle est valable pour la longueur d'onde λ en supposant la résolution du système infinie. Dans la réalité, le signal est convolué par la fonction instrumentale de l'appareil de mesure ($G(\lambda)$), de sorte que l'équation (1.41) doit s'écrire :

$$I(\lambda) = \int G(\lambda - \lambda') I_0(\lambda') \exp[-n\sigma(\lambda')d] d\lambda' \quad (1.52)$$

où nous avons considéré uniquement l'absorption due à une seule molécule de section efficace $\sigma(\lambda)$.

En considérant que $G(\lambda)$ soit définie uniquement sur l'intervalle $[\lambda - \Delta\lambda, \lambda + \Delta\lambda]$ et que sur cet intervalle, $I_0(\lambda)$ soit constante, cette expression devient :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \int_{\lambda - \Delta\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda} G(\lambda - \lambda') \exp[-n\sigma(\lambda')d] d\lambda' \quad (1.53)$$

Si nous pouvons supposer que la quantité $(n\sigma(\lambda)d)$ est petite, la convolution peut porter directement sur la section efficace. L'expression finale est donc :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-n\Sigma(\lambda)d] \quad (1.54)$$

dans laquelle apparaît la section efficace convoluée $\Sigma(\lambda) \equiv \sigma(\lambda) * G(\lambda)$.

Dans la suite de cet exposé, il sera toujours sous-entendu que les quantités $I(\lambda)$, $I_0(\lambda)$ et $\sigma(\lambda)$ ont été convoluées par la fonction instrumentale de l'appareil de mesure.

Il est toujours nécessaire de convoluer les sections efficaces provenant de la littérature avec la fonction instrumentale. C'est le cas des spectres de référence de O_3 et H_2CO pour le spectromètre par transformée de Fourier et de toutes les sections efficaces pour les spectromètres à réseau. Comme déjà mentionné au chapitre 1.2.2, nous avons représenté la fonction instrumentale de ces derniers par une fonction gaussienne, dont la formulation est donnée par la relation (1.39).

2. APPLICATIONS ATMOSPHERIQUES

Les trois instruments décrits au Chapitre 1 ont été utilisés pour la mesure de la pollution troposphérique. Dès 1990 le système basé sur le spectromètre par transformée de Fourier était en opération sur le Campus du Solbosch de l'Université Libre de Bruxelles. Durant cette année et jusqu'en septembre 1992, les mesures ont été effectuées à raison d'une période continue de mesures de 24 h par mois. En septembre 1992, s'est déroulée la première campagne internationale d'intercomparaison d'instruments organisée dans le cadre du projet EUROTRAC/TOPAS. Elles s'est tenue à Bruxelles, dans les locaux du Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire. Le spectromètre par transformée de Fourier ainsi que le spectromètre à réseau associé au détecteur de type PDA y participaient. La seconde campagne d'intercomparaison a été organisée en septembre 1994 à Weybourne sur la côte Nord du Norfolk (UK). Cette fois, les trois instruments développés au cours de ce travail y ont effectué des mesures. Nous avons en outre organisé deux campagnes de mesures ne regroupant que nos trois instruments, l'une sur le site de l'ULB et l'autre à l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique.

Dans ce chapitre nous passerons en revue les différents résultats obtenus avec nos instruments. Nous développerons en particulier l'analyse détaillée des instruments ayant participé à la première campagne TOPAS.

2.1 MESURES DE LA POLLUTION URBAINE ENTRE 1990 ET 1992

Le système optique constitué des deux télescopes et du miroir placé sur le toit du bâtiment de Sociologie de l'Université Libre de Bruxelles est opérationnel depuis 1990. Entre 1990 et septembre 1992, nous avons effectué des mesures de la pollution urbaine à l'aide de ce système couplé au spectromètre BRUKER IFS120HR. Etant donnée l'occupation chargée de l'instrument, il a été décidé alors de réserver celui-ci pour les mesures atmosphériques pour une période de 24 h par mois. Bien que rendant impossible toute interprétation statistique (effet saisonnier, annuel) ces périodes nous ont permis de mettre au point différents aspects instrumentaux ou relatifs à l'analyse des spectres. Dans cette configuration, les spectres atmosphériques correspondent à la co-addition de 2000 interférogrammes et sont enregistrés toutes les 45 minutes, avec une résolution de 16 cm^{-1} , par l'utilisation conjointe d'une lampe xénon et d'une diode UV.

La Figure 2.1 représente l'ensemble des mesures effectuées pendant l'année 1991. Pour chaque journée, dont le numéro julien est donné en abscisse, nous avons indiqué différentes informations. Les limites inférieure et supérieure des boîtes donnent une indication sur les percentiles 25 et 75 des données accumulées durant une journée. Les limites inférieure et supérieure des barres d'erreur représentent les percentiles 10 et 90, la ligne horizontale à l'intérieur des boîtes est la moyenne. Les valeurs non comprises entre les percentiles 10 et 90 sont indiquées par des cercles. Nous observons la grande variabilité des concentrations allant de quelques ppb à 100 voire 120 ppb. Nos résultats semblent montrer de hautes concentrations de O_3 pendant les mois d'été et des valeurs élevées de la concentration de NO_2 en février.

L'évolution journalière des concentrations de NO_2 et O_3 (Figure 2.2) suggère que ces deux espèces sont reliées par un processus chimique. Leighton [1961] a supposé que, dans une atmosphère ne contenant pas de composés organiques, les réactions contrôlant les concentrations de NO et NO_2 sont les suivantes :



Dès lors les concentrations de NO , NO_2 et O_3 sont à tout moment liées par la relation :

$$\frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J(\text{NO}_2)}{k_3} \quad (2.4)$$

dans laquelle $J(\text{NO}_2)$ est le taux de photodissociation de NO_2 et k_3 est la constante d'équilibre de la réaction (2.3). Cette expression permet aussi de comprendre les

comportements anti-corrélés entre les concentrations de NO_2 et O_3 , observés à la Figure 2.2.

Le temps de résidence de SO_2 dans la troposphère est estimé à quelques jour. L'évolution de sa concentration dépend dès lors essentiellement de paramètres météorologiques tels que la direction et la force du vent.

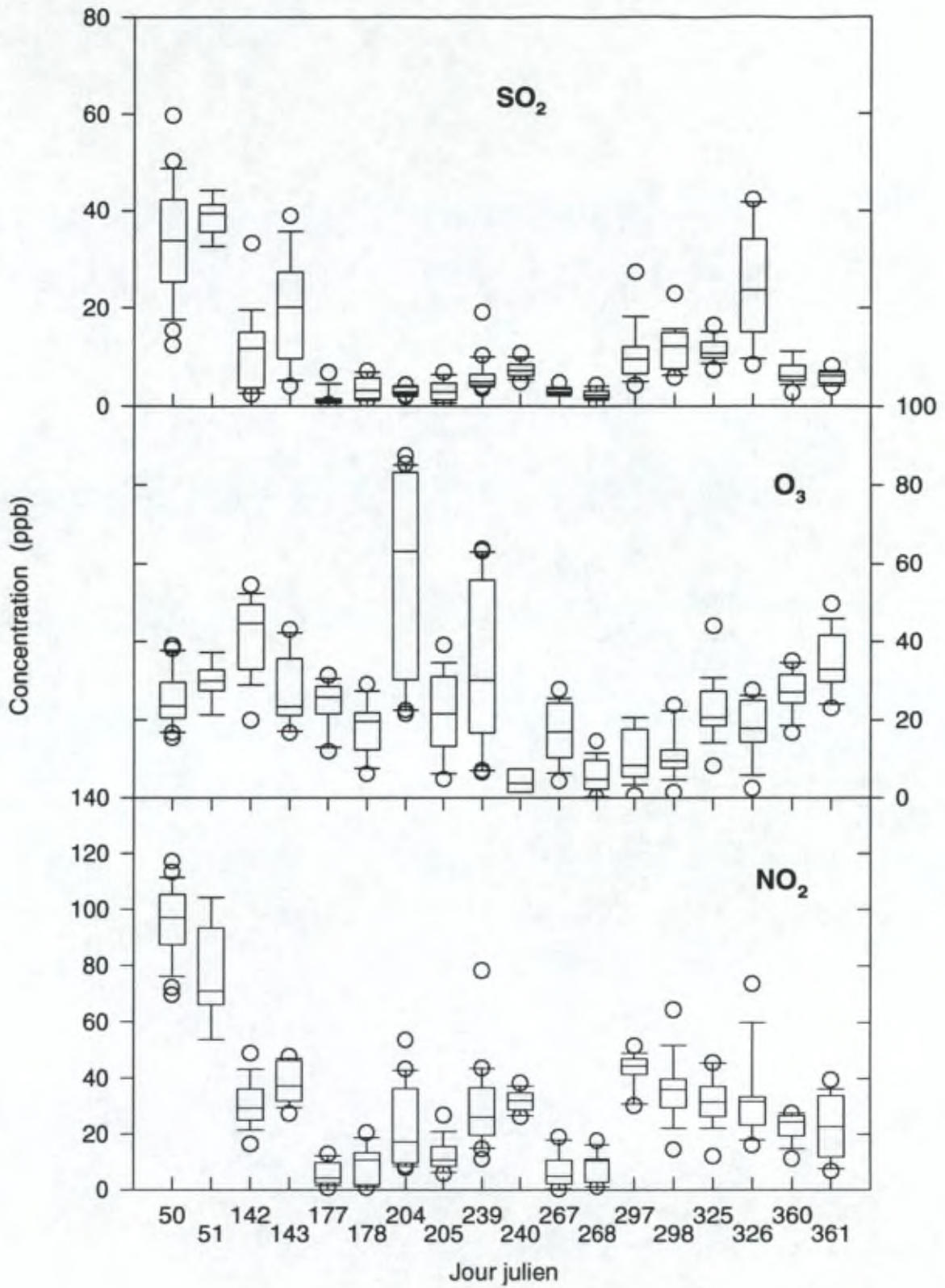


Figure 2.1 : Concentrations de SO₂, O₃ et NO₂ au cours de l'année 1991.

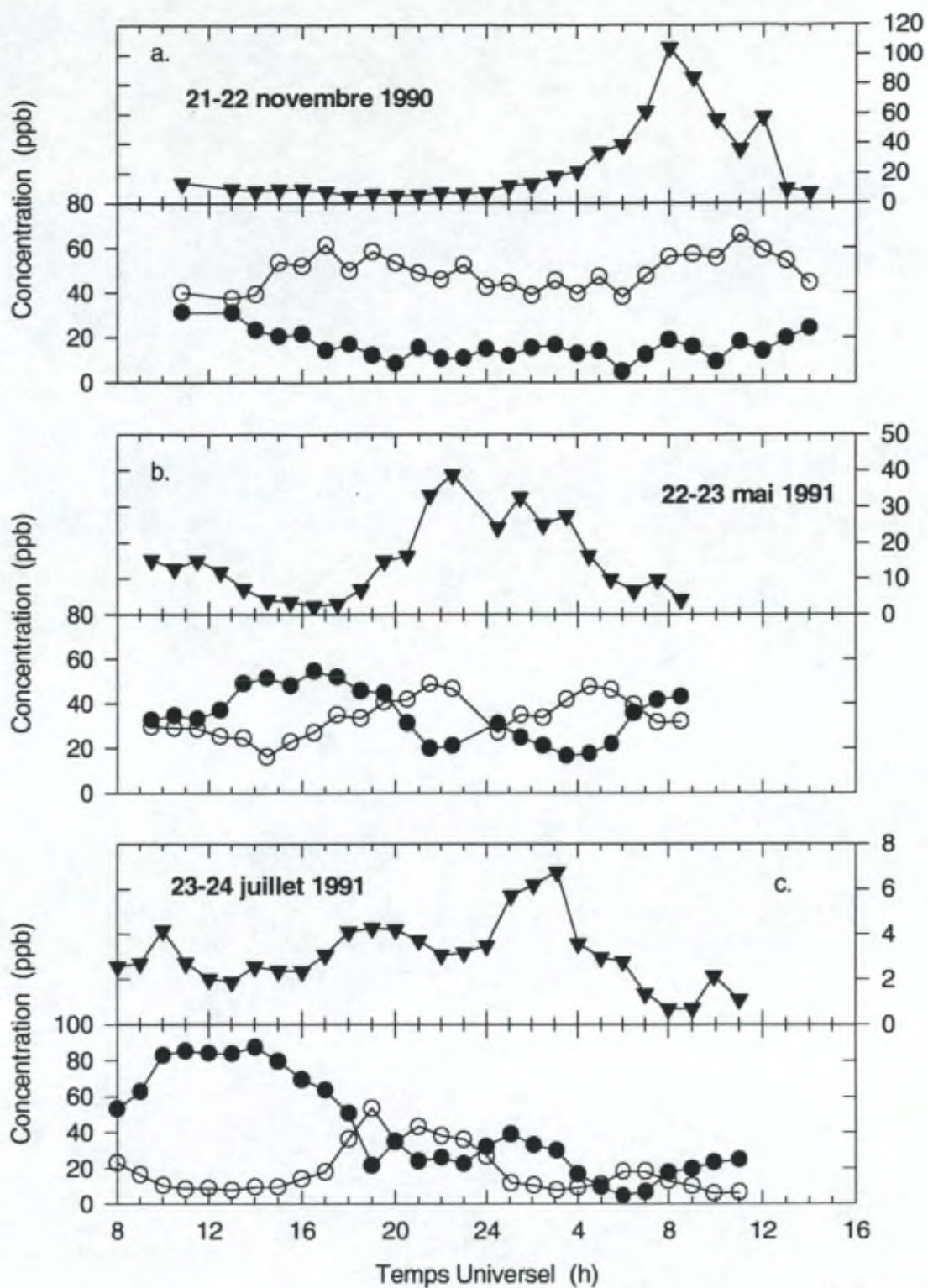


Figure 2.2 : Evolution journalière des concentrations de SO₂ (▼), O₃ (●) et NO₂ (○) au cours des 21-22 novembre 1990 (a), 22-23 mai 1991 (b) et 23-24 juillet 1991 (c).

2.2 CAMPAGNE *TOPAS92*

La campagne d'intercomparaison d'instruments *TOPAS92* s'est déroulée à Bruxelles sur le Campus du Solbosh de l'Université Libre de Bruxelles. Huit instruments différents ont mesuré la pollution urbaine entre le 7 et le 18 septembre 1992. Tous les instruments participant étaient basés sur l'application de la méthode DOAS dans le domaine UV-visible. Il s'agissait de la première campagne ayant réuni autant d'instruments différents. Son but était de comparer les résultats des instruments et d'en déduire des limites d'erreur pour ce genre de mesure. La campagne se limitait à la détection de trois molécules atmosphériques : NO_2 , SO_2 et O_3 .

2.2.1 Description des instruments

Le Tableau 2.1 donne un aperçu des caractéristiques des différents instruments (type de spectromètre, focale, nombre f , réseau, dimension de la fente d'entrée, résolution et dispersion) et le Tableau 2.2 indique les caractéristiques des détecteurs utilisés. On trouvera dans Camy-Peyret et al. [1994] une description complète de chacun des instruments. Deux de nos instruments étaient présents lors de cette campagne : le spectromètre par transformée de Fourier (instruments dénommé 'ULB' dans la suite) et le spectromètre à réseau associé au détecteur PDA (instrument 'IAS').

Sept des instruments étaient situés dans le laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, situé au 5^{ème} étage du bâtiment D, à une altitude de 27 m au dessus du sol. Tous ces instruments pointaient vers une série de miroirs réflecteurs et un projecteur placés à différentes distances (Figure 2.3). Les deux rétro-réflecteurs A et B, appartenant aux instruments SERI1 et UH1, furent placés sur le toit de la Cité (18 m de haut) réalisant ainsi des trajets optiques de 232 et 237 m. Le troisième réflecteur D était le miroir légèrement concave de l'installation permanente sur le campus de l'ULB, placé sur le toit du bâtiment de Sociologie (50 m de haut) à une distance de 394 m du laboratoire. Deux rétro-réflecteurs E et F des instruments SERI1 et UH1, furent également placés sur le toit de la tour ITT (93 m de haut) à 1007 m du laboratoire. L'instrument CNRS imposait le placement d'une source de lumière C à une distance comprise entre 200 et 400 m du spectromètre. Il fut placé sur le toit de la Cité à une distance de 230 m du laboratoire.

Pendant la campagne, les instruments ULB, IAS, SERI2 et UEA ont utilisé le trajet optique D ainsi que la même source de lumière (lampe au xénon). L'instrument CNRS a effectué la plupart de ses mesures avec le trajet C, mais à des fins de comparaisons, a également utilisé le trajet D en de nombreuses occasions. SERI1 a employé principalement le trajet E et occasionnellement le trajet A, alors que UH1 a effectué ses mesures à l'aide du trajet F et occasionnellement avec le trajet B. En plus de ces appareils, l'instrument UH2 basé sur une cellule à multiples réflexions était installé sur le toit du bâtiment D (à 45 m d'altitude).

Acronyme	Institution	Spectromètre	Distance focale (mm)	Nombre f	Réseau (tr/mm)	Fente d'entrée (µm)	Résolution (nm)	Dispersion (nm/mm)
SER11	Swedish Environmental Research Institute	SPEX 1870B	500	6.9	plan (1200)	200	0.5	1.6
SER12	id.	Home-built	225	3.0	concave (1200)	100	0.6	4.0
ULB	Université Libre de Bruxelles	FTS BRUKER IFS120HR	-	5.0	-	φ 2 mm	0.15 @ 300 nm	-
UEA	University of East Anglia	SPEX 1870B	500	6.9	plan (1200)	500	0.8	1.4
CNRS	Service d'Aéronomie du CNRS	JOBIN-YVON CP200	190	2.9	concave (360)	25	0.4	13.6
IAS	Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique	ORIEL MULTISPEC	125	3.7	plan (600)	100	1.2	13.2
UH1	Universität Heidelberg	Home-built	100	2.7	concave	100	1.0	8.0
UH2	id.	CHEMSPEC	100	2.2	concave	60	1.2	7.0

Tableau 2.1 : Caractéristiques des instruments ayant participé à la campagne *TOPAS92*.

Acronyme	Détecteur	Nb de pixels / channel	Type	Résolution ADC	Température (°C)
SER11	PMT + slotted disc	-	EM19758QB	12	20
SER12	PDA	1024	Hamamatsu S2304-1024Q	12	5
ULB	diode UV	-	-	12	20
UEA	PDA	1024	EGG1412	14	-20
CNRS	PDA	512	Hamamatsu NMOSS3901-512Q	12	20
IAS	PDA	1024	EGG/PI	16	-45
UH1	PMT + slotted disc	-	Hamamatsu 1462	16	20
UH2	PDA	1024	EGG RL1024RS	16	-30

Tableau 2.2 : Caractéristiques des détecteurs.

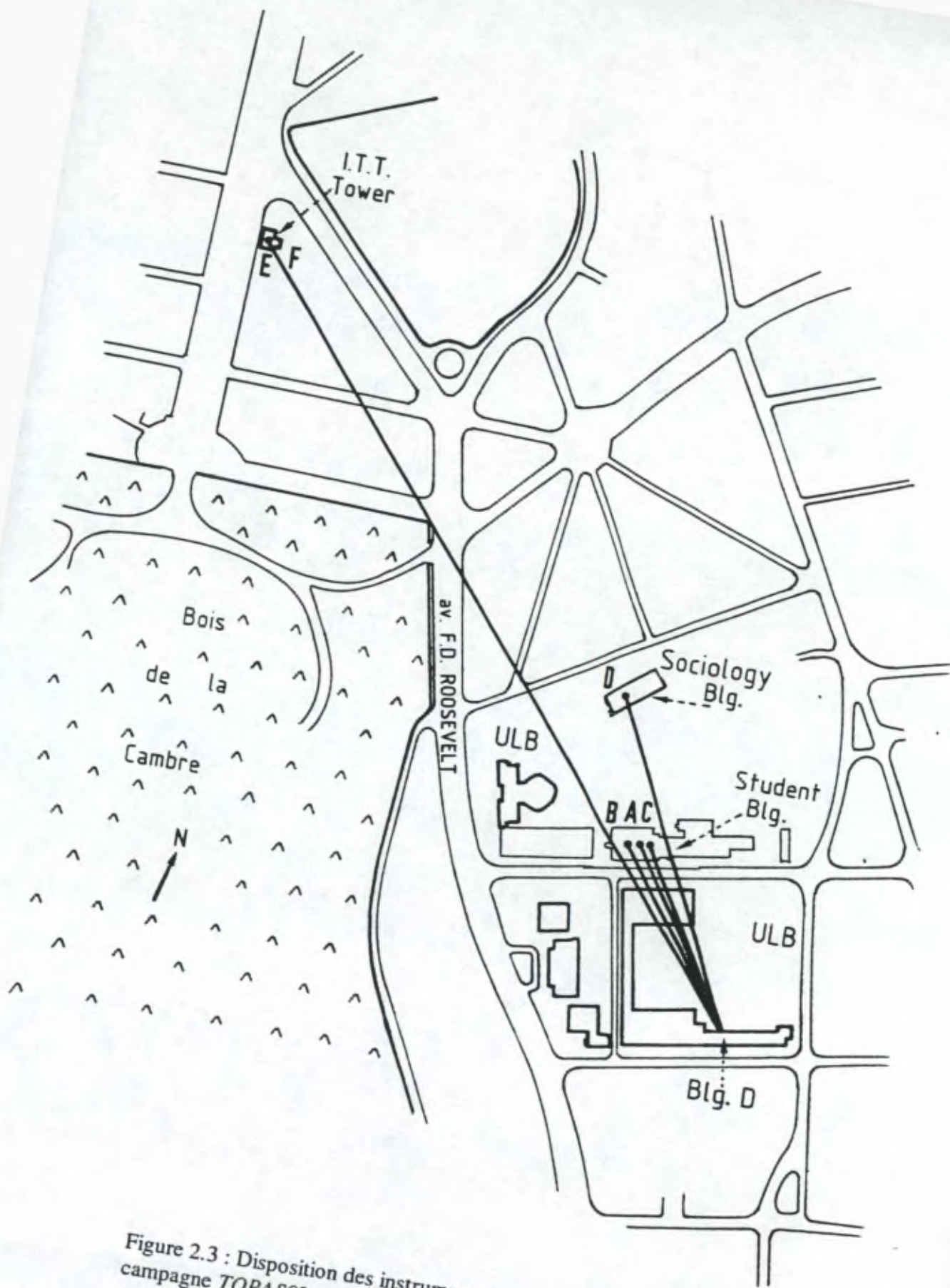


Figure 2.3 : Disposition des instruments lors de la campagne TOPAS92.

L'instrument 'IAS' utilisé au cours de cette campagne est composé d'un spectromètre à réseau fixe associé à un détecteur de type PDA1, dont les caractéristiques sont reprises dans le Tableau 1.3. Le détecteur, refroidi à -45°C , est dans une enceinte dans laquelle une pompe externe doit continuellement faire le vide. Une roue à filtres placée devant l'entrée du spectromètre et possédant une position obstruée, permet l'enregistrement du courant noir au cours de la campagne. Une fente d'entrée de $100\ \mu\text{m}$ couplée à un réseau de $600\ \text{traits/mm}$ (blaze à $300\ \text{nm}$) assure une résolution de $1.2\ \text{nm}$. L'intervalle spectral enregistré s'étend de 260 à $600\ \text{nm}$. Le temps d'intégration est de l'ordre de 1 à $6\ \text{s}$ suivant l'intensité du signal; chaque spectre correspondait à la sommation de 100 à 400 balayages. Durant la campagne, cet instrument a fourni des concentrations de NO_2 et de SO_2 . Le Tableau 2.3 indique l'erreur estimée sur la concentration de NO_2 et SO_2 , dérivée à partir de la méthode de moindres carrés appliquée. Nous avons également indiqué la région spectrale utilisée pour la détermination des concentrations, ainsi que les seuils de détection. Ces paramètres sont déterminées à partir de l'amplitude du signal dans la région choisie, en considérant que la concentration minimale détectable correspond à l'amplitude du bruit de fond. On en déduit que le seuil de détection correspondant à un rapport signal sur bruit (S/N) donné peut se calculer en utilisant l'expression suivante :

$$n_{\text{lim}} = \frac{1}{\sigma_{\text{diff}}([\lambda])d} \ln\left(\frac{S/N+1}{S/N-1}\right) \quad (2.5)$$

dans laquelle d est la longueur du trajet d'absorption et $\sigma_{\text{diff}}([\lambda])$ est une valeur représentative de la section efficace différentielle sur l'intervalle considéré. En pratique cette quantité est choisie égale à la valeur maximale que prend la section efficace différentielle sur cet intervalle. Le seuil de détection déterminé de cette manière est toujours une sur-estimation de la limite de détection effectivement réalisée. En effet, l'expression précédente suppose que le seuil de détection est déterminé pour une longueur d'onde, celle correspondant au maximum de la section efficace différentielle. En fait la méthode de moindres carrés mise en oeuvre pour la détermination des concentrations utilise un grand nombre de points. Les valeurs plus élevées dans le cas du SO_2 s'expliquent d'une part par le faible signal dans la région spectrale utilisée et d'autre part par le phénomène d'étalement (voir §1.2.1.4) qui n'a pu être totalement éliminé.

	Région spectrale (nm)	Détection limite	Erreur
NO_2	425.0 - 433.5	$4.2 \times 10^{10}\ \text{molec/cm}^3$ (2 ppb)	$2.0 \times 10^{10}\ \text{molec/cm}^3$ (0.8 ppb)
SO_2	297.5 - 301.5	$2.9 \times 10^{11}\ \text{molec/cm}^3$ (10 ppb)	$7.0 \times 10^{10}\ \text{molec/cm}^3$ (3 ppb)

Tableau 2.3 : Limites de détection et erreurs pour l'instrument 'IAS'.

Le spectromètre par transformée de Fourier utilisé au cours de la campagne *TOPAS92* est le spectromètre BRUKER IFS120HR situé dans le Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire. Le détecteur utilisé était une diode UV, permettant ainsi la détection de

SO₂, NO₂ et O₃. La résolution était de 16 cm⁻¹, avec une dispersion entre points de 7.7 cm⁻¹. Les interférogrammes ont été enregistrés lors des mouvements aller et retour du miroir mobile. Chaque spectre était le résultat de la sommation de 2000 interférogrammes. Le temps requis pour l'enregistrement d'un spectre était de 45 minutes, valeur imposée principalement par la réponse en fréquence du détecteur et du préamplificateur qui lui est associé. La prise de mesure n'était pas automatisée. Le Tableau 2.4 reprend les indications relatives aux détections limites et aux erreurs commises sur les mesures de NO₂, O₃ et SO₂. La détermination de ces concentrations a été effectué sur une seule fenêtre s'étendant de 27500 à 38500 cm⁻¹ (260-363 nm).

	Détection limite	Erreur
NO ₂	1.4x10 ¹¹ molec/cm ³ (5.8 ppb)	4x10 ¹⁰ molec/cm ³ (1.6 ppb)
O ₃	3.9x10 ¹⁰ molec/cm ³ (1.6 ppb)	2x10 ¹⁰ molec/cm ³ (0.8 ppb)
SO ₂	3.0x10 ⁹ molec/cm ³ (0.1 ppb)	2x10 ⁹ molec/cm ³ (0.08 ppb)

Tableau 2.4 : Limites de détection et erreurs pour l'instrument 'ULB'.

Le Tableau 2.5 reprend différentes informations concernant l'analyse des spectres par les différents groupes présents. Il indique notamment les molécules mesurées, le temps nécessité par l'enregistrement d'un spectre, les limites spectrales utilisées lors de la détermination des concentrations des trois molécules NO₂, O₃ et SO₂. Il mentionne également les différents trajets optiques utilisés et représentés à la Figure 2.3.

Remarquons que le choix des sections efficaces d'absorption des trois molécules a été imposé pour tous les groupes (O₃ : Daumont et al., 1992; NO₂ : Schneider et al., 1987; SO₂ : ce travail). Bien que la section efficace de NO₂ mesurée par Schneider et al [1987] présente des discontinuités dans l'échelle des longueurs d'onde, elle a été choisie comme référence. En effet, la plupart des instruments à réseau effectuent la mesure de NO₂ sur un petit intervalle de longueur d'onde sur lequel le décalage peut être considéré constant. Seul le spectromètre par transformée de Fourier utilise la section efficace sur un plus grand intervalle. Mais, les problèmes de calibration n'apparaissent que pour des longueurs d'onde supérieures à 425 nm, zone spectrale qui n'est pas utilisée par cet instrument.

Acronyme	Molécules détectées	Temps d'enregistrement	Trajet optique	Intervalle spectral (nm)		
				NO ₂	O ₃	SO ₂
SERI1	NO ₂ , O ₃ , SO ₂ , H ₂ CO	20 min/molec	A,E	422-435	271-289	293-307
SERI2	NO ₂ , O ₃ , SO ₂	6 min	D	331-371	278-290	293-307
ULB	NO ₂ , O ₃ , SO ₂	45 min	D	260-363	260-363	260-363
UEA	NO ₂ , O ₃	8 min/molec	D	344-379	309-345	-
CNRS	NO ₂ , O ₃ , SO ₂ , H ₂ CO, HNO ₂ , hydrocarbures	1 min	C, D	332-369	258-271	278-307
IAS	NO ₂ , SO ₂	6 min	D	425-434	-	297-302
UH1	NO ₂ , SO ₂	20 min/molec	B,F	424-435	-	295-350
UH2	NO ₂ , NO ₃	2 min/molec	G	470-540	-	-

Tableau 2.5 : Description des paramètres utilisés par chacun des instruments lors de l'analyse.

2.2.2 Description générale

Durant la campagne, les vents furent principalement orientés du SW. Le lever du soleil se produisait vers 7 h et le coucher vers 20 h. La pression barométrique était mesurée dans le laboratoire. De plus des données météorologiques recueillies sur le site de l'ULB étaient disponibles. De manière générale, les températures atteignaient environ 25°C en début d'après-midi et tombaient à environ 10°C pendant la nuit.

L'évolution des concentrations des trois molécules NO₂, O₃ et SO₂ au cours de la campagne est représentée à Figure 2.4. Les données qui y sont représentées correspondent aux moyennes des mesures effectuées par tous les instruments. Comme attendu pour un site urbain, ces variations sont grandes, permettant ainsi de tester les instruments dans des conditions de faible et de forte pollution. Les concentrations moyennes pour NO₂ et O₃ étaient de l'ordre de 5x10¹¹ molec/cm³ et celles de SO₂ de 1x10¹¹ molec/cm³. Ces valeurs sont représentatives d'une atmosphère urbaine relativement peu polluée. On observe sur cette figure l'anti-corrélation attendue entre NO₂ et O₃.

Seuls les instruments CNRS et SERII étaient complètement automatisés et ont fonctionné sans interruption durant toute la campagne. Les autres instruments, qui requéraient une intervention humaine, soit au niveau de leur fonctionnement, soit au niveau de l'alignement de la lampe utilisée en commun, n'ont dû effectuer des mesures continues que lors de périodes de mesure coordonnées. Quatre périodes furent organisées au cours de la campagne. Les Périodes I et II, chacune de 8 h, ont eu lieu les 10 et 11 septembre. La période la plus importante (Période III) a débuté le 14 septembre à 16 h et a duré 24 h. Enfin, la Période IV a commencé le 16 septembre à minuit et a duré deux jours. L'étendue de ces périodes est représentée à la Figure 2.4. De plus le Tableau 2.6 reprend pour chacune d'elles, les instruments y ayant participé.

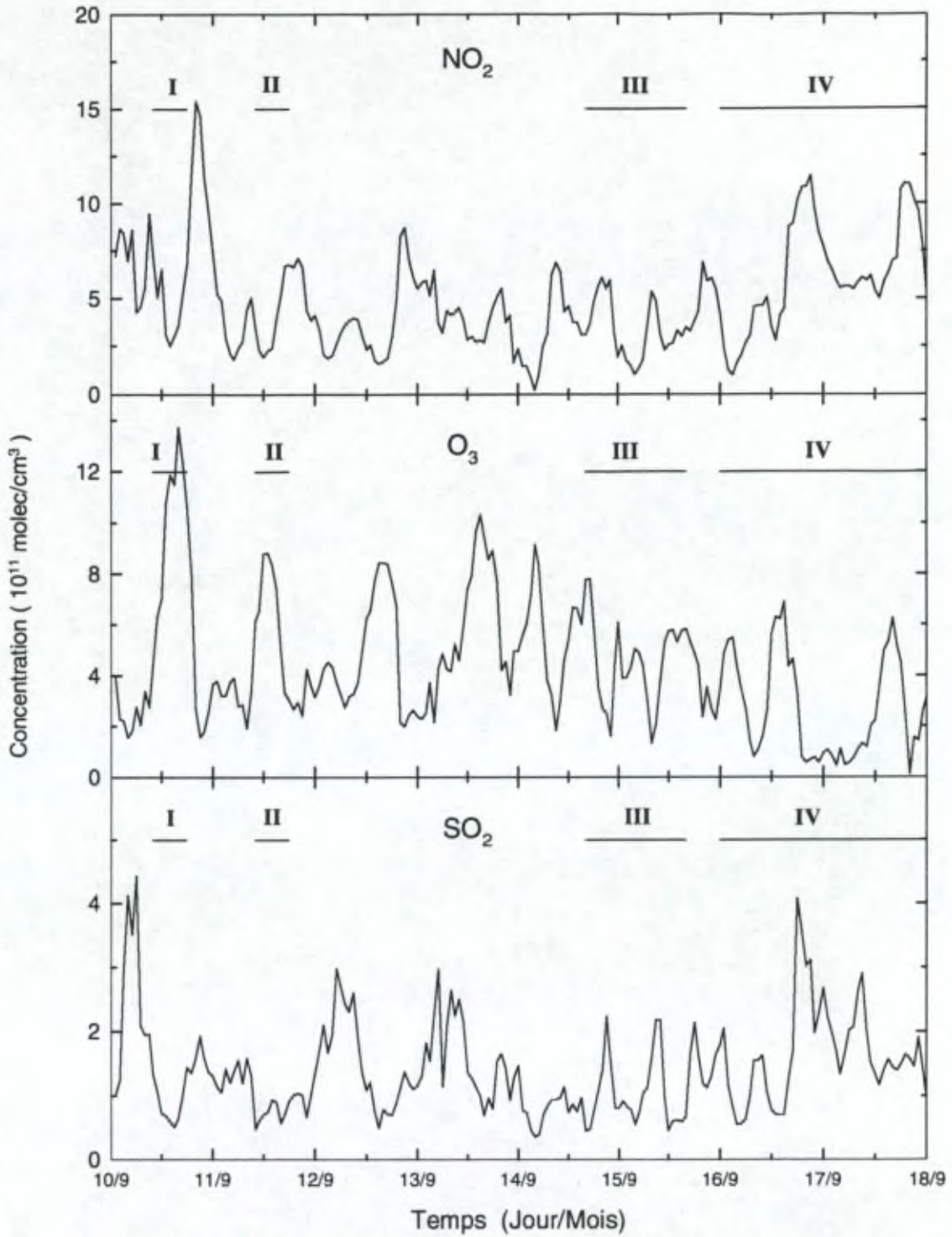


Figure 2.4 : Evolution des concentrations de NO₂, O₃ et SO₂ au cours de la campagne TOPAS92. Les quatre périodes de mesures coordonnées sont également indiquées.

	PERIODE I (10/9)
NO ₂	SERI1, ULB, CNRS
O ₃	SERI1, ULB, CNRS
SO ₂	SERI1, ULB, CNRS

	PERIODE II (11/9)
NO ₂	SERI1, ULB, UEA, CNRS, IAS, UH1
O ₃	SERI1, ULB
SO ₂	SERI1, ULB, CNRS, UH1

	PERIODE III (14-15/9)
NO ₂	SERI1, SERI2, ULB, UEA, CNRS, IAS, UH1, UH2
O ₃	SERI1, SERI2, ULB, UEA, CNRS
SO ₂	SERI1, SERI2, ULB, CNRS, IAS, UH1

	PERIODE IV (16-17/9)
NO ₂	SERI1, UEA, CNRS, UH1, UH2
O ₃	SERI1
SO ₂	SERI1, CNRS, UH1

Tableau 2.6 : Description des périodes de mesure coordonnées.

Dans la suite de cet exposé, nous effectuerons une comparaison détaillée entre tous ces instruments. Une première remarque s'impose, qui concerne l'ordre de grandeur du temps d'enregistrement des spectres atmosphériques. Le Tableau 2.5 montre que l'on peut distinguer trois types d'instruments :

1. les instruments 'rapides' (SERI2, UEA, CNRS, IAS et UH2) qui enregistrent des spectres pendant des temps courts de 1 à 6 minutes,
2. des instruments qui enregistrent leurs spectres sur une base de 20 minutes (SERI1 et UH1),
3. et le spectromètre par transformée de Fourier ULB qui met 45 minutes pour enregistrer un spectre.

La comparaison doit évidemment tenir compte de ces différences. Il est donc nécessaire d'effectuer des comparaisons suivant trois échelles de temps différentes. Pour les instruments rapides, l'échelle de temps de l'instrument le plus rapide (CNRS) a été choisie comme référence. Les valeurs pour les autres instruments sont alors interpolées de manière à correspondre à cette nouvelle échelle. Dans le cas des instruments effectuant leurs mesures en 20 minutes, l'échelle de temps a été construite indépendante des instruments et les valeurs des concentrations ont été interpolées pour y correspondre. Notons que dans cette comparaison, les données du CNRS ont également été intégrées de manière à fournir une connexion avec les comparaisons que nous avons effectuées pour les deux autres échelles de temps. Pour cet instrument, les valeurs des concentrations ont été intégrées sur des intervalles de temps de 20 minutes. Enfin, tous les instruments rapides ont été comparés au spectromètre par transformée de Fourier en intégrant leurs résultats sur des intervalles de temps de 45 minutes, de manière à correspondre à l'échelle de temps de l'instrument ULB.

Un autre problème que la comparaison doit résoudre est l'inexistence de concentrations 'exactes' ou de référence. Choisir un instrument comme référence serait lui donner trop d'importance a priori. Nous avons donc décidé de comparer les résultats par rapport à leur moyenne. Cependant certains instruments n'ont fourni que peu de données ou des données fort disséminées. En général, les résultats de ces instruments n'ont pas été inclus dans la moyenne. De plus, dans certains cas, comparer à la moyenne n'avait pas de sens, par exemple pour des périodes pendant lesquelles seuls deux instruments ont effectué des mesures. Les concentrations ont alors été comparées à celles obtenues par l'instrument le plus rapide.

Dans la suite, nous développerons les résultats que nous avons obtenus en comparant les divers instruments. Nous les expliciterons période par période, et sur l'ensemble de la campagne. Les comparaisons seront explicitées sous forme de tableaux et de graphiques, dans lesquels seront indiqués divers paramètres reflétant la concordance des résultats entre eux. Ainsi, seront mentionnés les coefficients de la régression linéaire représentant le comportement d'un instrument par rapport à la référence (moyenne ou autre instrument spécifié), un coefficient de corrélation (r) donnant une indication sur la qualité de cette régression et une valeur rms (s) indiquant la dispersion des points autour de la linéarité.

2.2.3 Période I

Seuls les instruments SERI1, ULB et CNRS ont fourni des données pour cette période. Il n'a donc été possible d'effectuer que les comparaisons SERI1/CNRS sur 20 min et ULB/CNRS sur 45 min. Le Tableau 2.7 indique le résultat de ces comparaisons en considérant à chaque fois les valeurs du CNRS comme références. Ces résultats permettent d'observer le bon accord existant entre les deux instruments ULB et CNRS.

y	NO ₂	O ₃	SO ₂
SERI1	$y = 3.8e10 + 0.87 x$ $r = 0.78$ $s = 2.28e11$	$y = 1.48e11 + 0.99 x$ $r = 0.98$ $s = 1.04e11$	$y = -3.25e10 + 0.99 x$ $r = 0.68$ $s = 1.09e10$
ULB	$y = 1.33e11 + 1.10 x$ $r = 0.99$ $s = 6.40e10$	$y = 1.07e11 + 0.98 x$ $r = 0.99$ $s = 6.38e10$	$y = -2.16e10 + 1.01 x$ $r = 1.00$ $s = 2.16e8$
x = CNRS			

Tableau 2.7 : Résultats des comparaisons pour la période I.

2.2.4 Période II

Comme le montre le Tableau 2.6, pratiquement tous les instruments, excepté UEA, ont participé à la période II. Cependant, seuls SERI1 et ULB ont obtenus des données relatives à O₃. Les Tableaux 2.8, 2.9 et 2.10 présentent les résultats pour les trois types d'instruments (rapides, sur 20 min, sur 45 min).

y	NO ₂	SO ₂
UEA	$y = -2.47e10 + 0.93 x$ $r = 0.88$ $s = 6.22e10$	
IAS	$y = -5.69e09 + 1.01 x$ $r = 0.93$ $s = 6.32e10$	
UH1	$y = 1.37e12 - 3.65 x$ $r = -0.99$ $s = 2.18e10$	$y = -1.07e10 + 0.55 x$ $r = 0.99$ $s = 2.45e09$
x = CNRS		

Tableau 2.8 : Comparaison des instruments rapides pendant la Période II.

y	NO ₂	O ₃	SO ₂
SERII	$y = 6.02e10 + 0.88 x$ $r = 0.90$	$y = 1.56e11 + 1.12 x$ $r = 0.91$	$y = -1.20e10 + 0.84 x$ $r = 0.90$
x = CNRS			

Tableau 2.9 : Comparaison sur 20 minutes pendant la Période II.

y	NO ₂	O ₃	SO ₂
ULB	$y = -2.61e12 + 1.01 x$ $r = 1.00$ $s = 1.23e09$	$y = 2.75e11 + 0.74 x$ $r = 0.60$ $s = 1.09e11$	$y = -5.08e10 + 1.32 x$ $r = 1.00$ $s = 1.50e09$
UEA	$y = -1.15e12 + 0.48 x$ $r = 0.77$ $s = 7.84e10$		
IAS	$y = -1.05e12 + 0.46 x$ $r = 1.00$ $s = 3.57e09$		
x = CNRS			

Tableau 2.10 : Comparaison sur 45 minutes pendant la Période II.

2.2.5 Période III

La Période III sera examinée plus en détail. En effet, tous les instruments y ont participé: 8 instruments ont effectué des mesures de NO₂ (voir Tableau 2.6), 5 des mesures de O₃ et 6 ont obtenu des résultats pour SO₂. La Figure 2.5 donne un aperçu des concentrations des trois molécules au cours des 24 h de mesure pour l'ensemble des instruments.

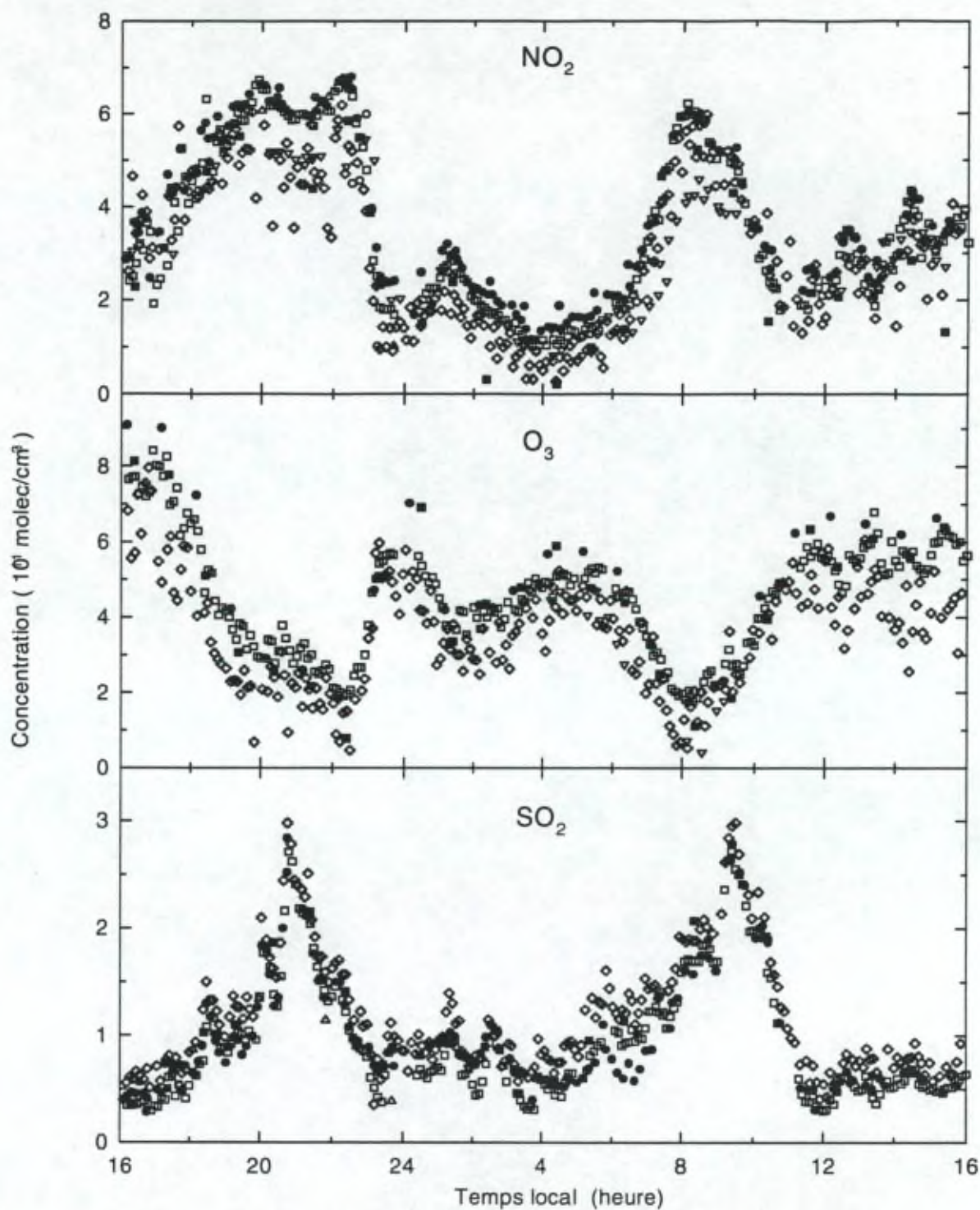


Figure 2.5 : Evolution des concentrations de NO₂, O₃ et SO₂ mesurées par tous les instruments pendant la Période III : ⊕ SERI1, □ SERI2, ■ ULB, ▽ UEA, ◇ CNRS, • IAS, △ UH1, ○ UH2.

2.2.5.1 Intercomparaison des instruments rapides

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au comportement relatif des divers instruments rapides entre eux. A cet effet, nous avons comparé leurs résultats à la moyenne obtenue en considérant les données de tous les groupes. La Figure 2.6 montre l'évolution de la concentration du NO_2 pendant la période III, mesurée par les 6 instruments rapides. La ligne continue grasse représente la moyenne des mesures. Rappelons que pour obtenir cette dernière, les résultats de chacun des instruments sont interpolés pour correspondre à une échelle temporelle commune.

La Figure 2.7 représente les déviations standard entre les mesures des différents instruments et leur moyenne, respectivement pour NO_2 , O_3 et SO_2 . Nous y avons également indiqué la concentration moyenne. Remarquons que seuls les instruments ayant effectué une mesure endéans 60 minutes ont été retenus. Les instruments UH1 et UH2 ne font donc pas partie de cette comparaison. Dès lors, ces graphiques sont représentatifs uniquement d'instruments ayant utilisé des trajets optiques courts (C et D sur la Figure 2.3). Pour les trois molécules, on observe que les déviations standards sont plus petites pour les grandes valeurs de la concentration et plus grandes pour les petites valeurs.

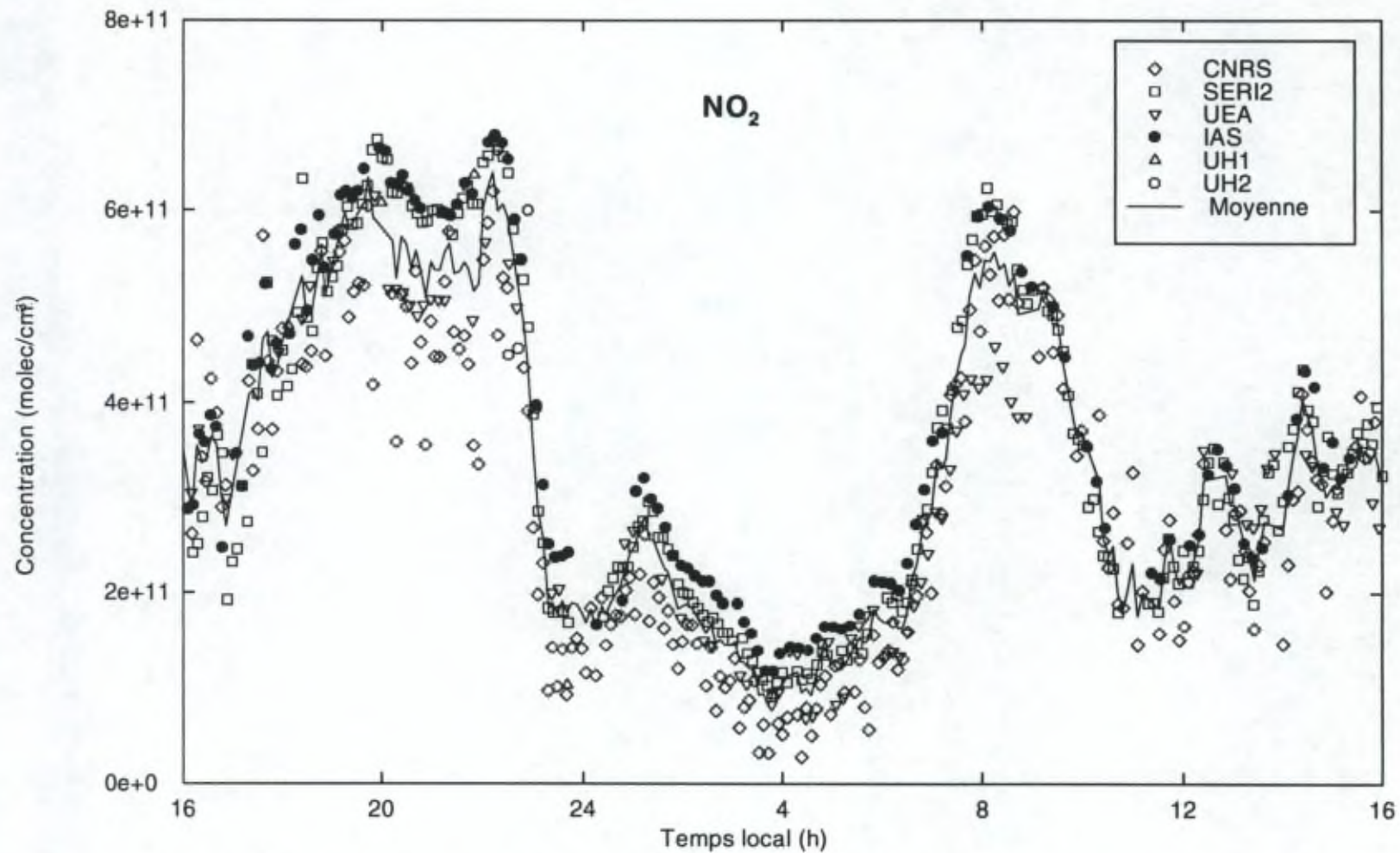


Figure 2.6 : Concentrations de NO₂ mesurées par les instruments rapides ainsi que leur moyenne, pendant la période III. Mêmes symboles que pour la Figure 2.5.

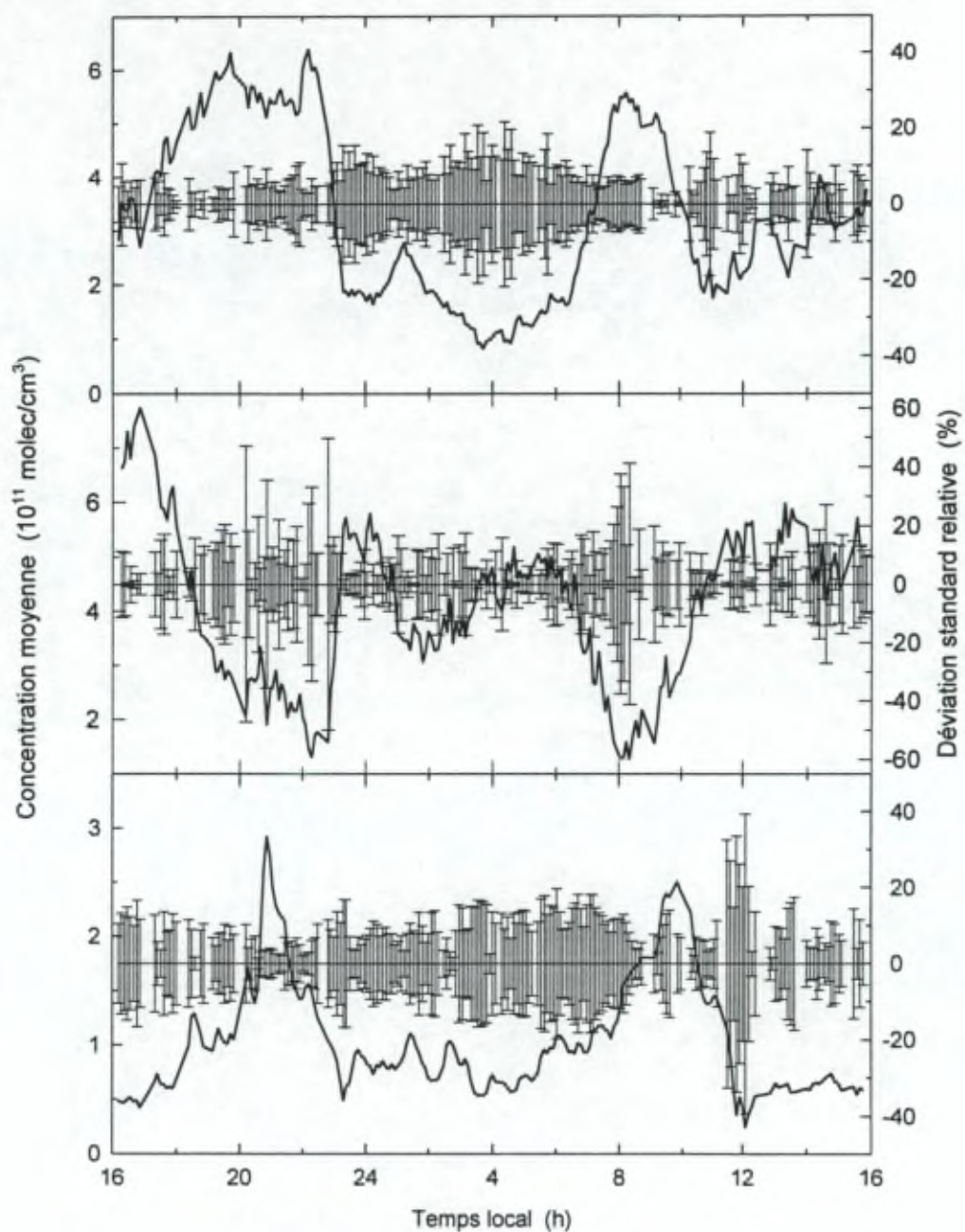


Figure 2.7 : Déviations standard entre les instruments rapides pour les mesures de NO₂, O₃ et SO₂.

Nous avons également comparé le comportement de chacun des instruments par rapport à la moyenne, pour NO_2 (Figure 2.8), O_3 (Figure 2.9) et SO_2 (Figure 2.10). Considérons les résultats obtenus par l'instrument IAS. Dans le cas du NO_2 , nous observons que la régression est fortement linéaire et que la pente est très proche de 1. Par contre, un offset de $2.28 \times 10^{10} \text{ molec/cm}^3$ ($\sim 0.95 \text{ ppb}$) semble être présent. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de l'erreur estimée sur ces mesures (voir Tableau 2.3). En ce qui concerne les concentrations du SO_2 , l'offset est très petit ($-2.34 \times 10^9 \text{ molec/cm}^3 \sim 0.1 \text{ ppb}$), valeur qui est bien inférieure à l'erreur estimée sur ces mesures ($7.0 \times 10^{10} \text{ molec/cm}^3$).

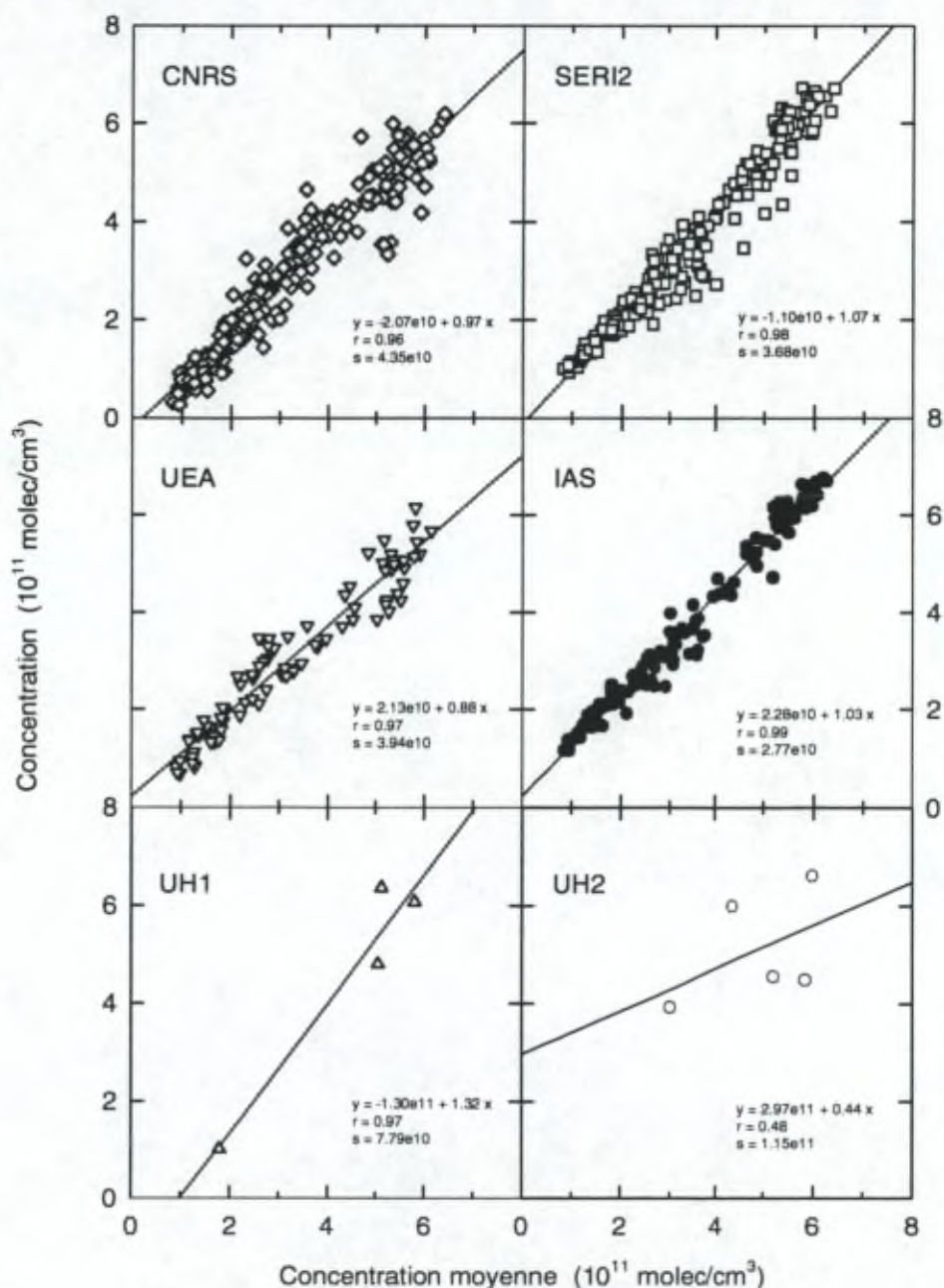


Figure 2.8 : Comparaison des instruments rapides par rapport à leur moyenne pour les mesures de NO_2 .

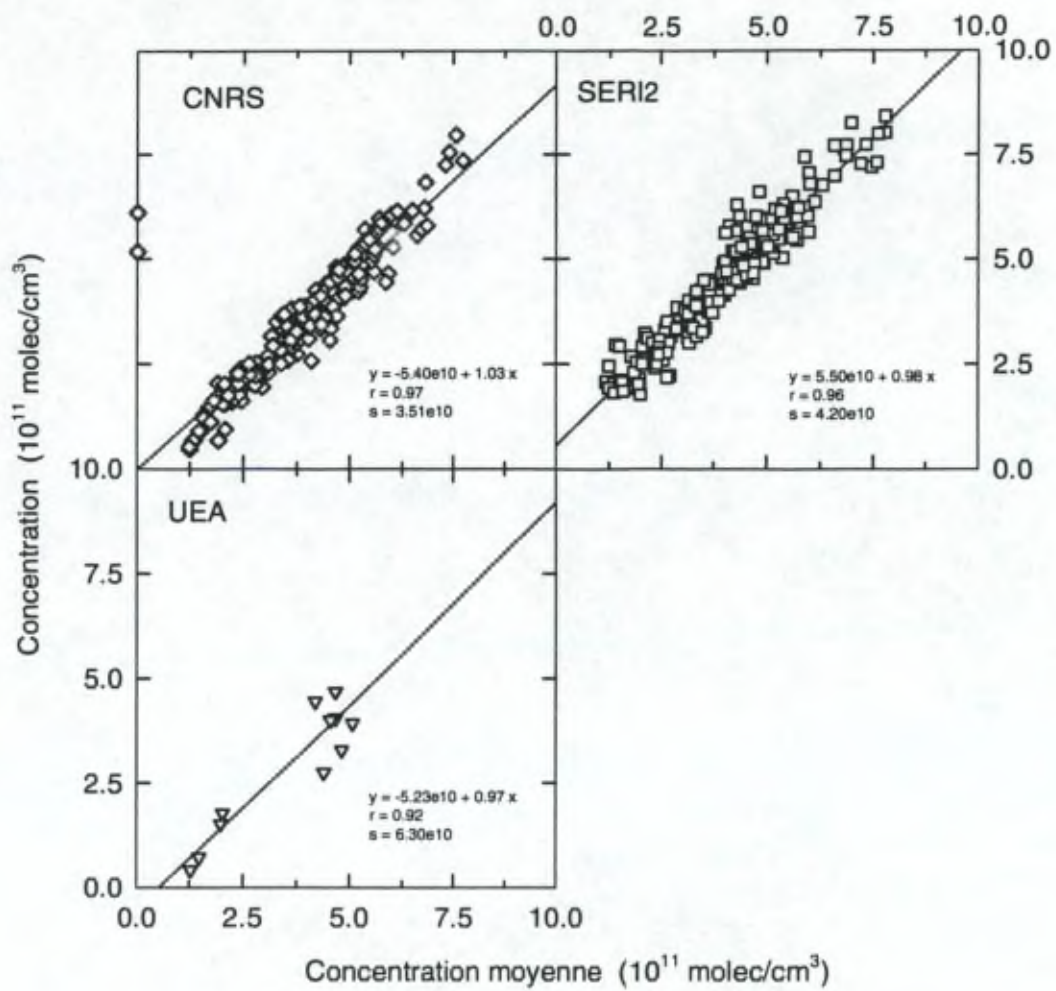


Figure 2.9 : Comparaison des instruments rapides par rapport à leur moyenne pour les mesures de O_3 .

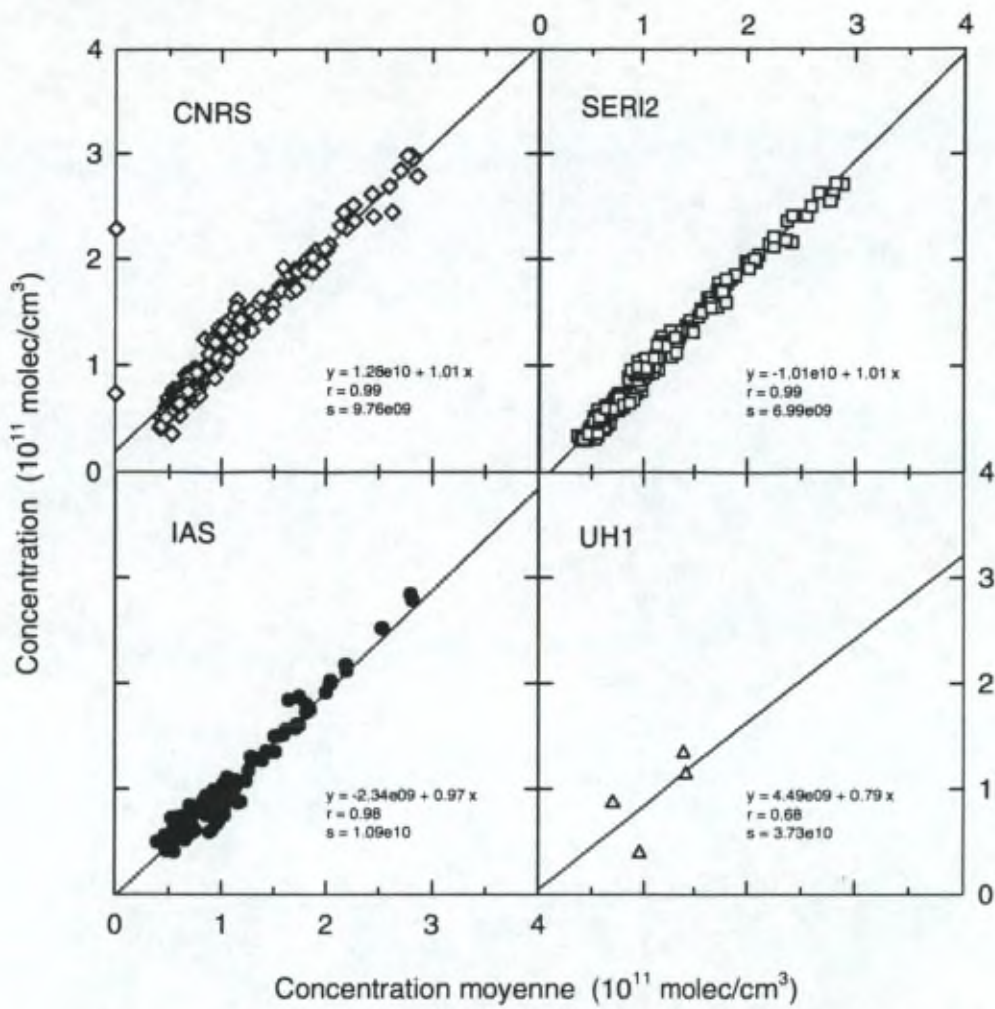


Figure 2.10 : Comparaison des instruments rapides par rapport à leur moyenne pour les mesures de SO₂.

2.2.5.2 Intercomparaison sur 45 minutes

La comparaison effectuée sur les données intégrées sur 45 minutes permet, outre de tenir compte des données du spectromètre par transformée de Fourier, d'indiquer si les différences observées entre les instruments rapides peuvent être dues aux fluctuations rapides de l'atmosphère. La Figure 2.11 représente l'évolution des concentrations pour les instruments concernés par cette comparaison (SERI2, ULB, UEA, CNRS et IAS), ainsi que leur moyenne. La Figure 2.12 permet de mieux apprécier les différences existant entre chacun des instruments par rapport à la moyenne. Nous y avons également représenté la déviation standard pour chacune des molécules. On observe que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées lors de la comparaison effectuée sur une base de temps plus courte. De ceci, nous pouvons affirmer que les différences observées, tant pour les instruments rapides que pour les valeurs intégrées sur 45 minutes, ne dépendent pas des fluctuations atmosphérique, mais proviennent des instruments eux-mêmes ou des méthodes d'analyse qui leur sont particulières. Nous en déduisons ainsi que les dispersions ($\pm 1\sigma$) des mesures DOAS de NO₂, O₃ et SO₂ effectuées par un ensemble d'instruments différents sur des parcours optiques de quelque centaines de mètres sont :

NO ₂	:	$\pm 5 \times 10^{10}$ molec/cm ³	(2.0 ppb)
O ₃	:	$\pm 6 \times 10^{10}$ molec/cm ³	(2.4 ppb)
SO ₂	:	$\pm 1 \times 10^{10}$ molec/cm ³	(0.4 ppb)

La valeur inférieure trouvée pour SO₂ s'explique par des valeurs élevées de sa section efficace.

A nouveau, la comparaison de chaque instrument vis-à-vis de la moyenne a été effectuée pour chacune des trois molécules cibles. Les résultats de ces comparaisons sont représentés à la Figure 2.13.

En ce qui concerne les résultats obtenus par l'instrument IAS, les conclusions sont évidemment comparables à celles déduites de la comparaison réalisée entre les instruments rapides. Le spectromètre par transformée de Fourier (ULB) a fourni des données sur les trois molécules visées. De manière générale, l'instrument semble présenter un comportement légèrement non-linéaire en sur-estimant pour chaque molécule, les concentrations les plus élevées. La dispersion des valeurs de la concentration de NO₂ est grande et reflète la moins bonne qualité de ces mesures étant donné l'intervalle spectral utile pour l'analyse (27500-38500 cm⁻¹). En effet, celui-ci n'est pas optimum pour la détection du NO₂, qui présente des structures d'absorption intenses vers 23000 cm⁻¹.

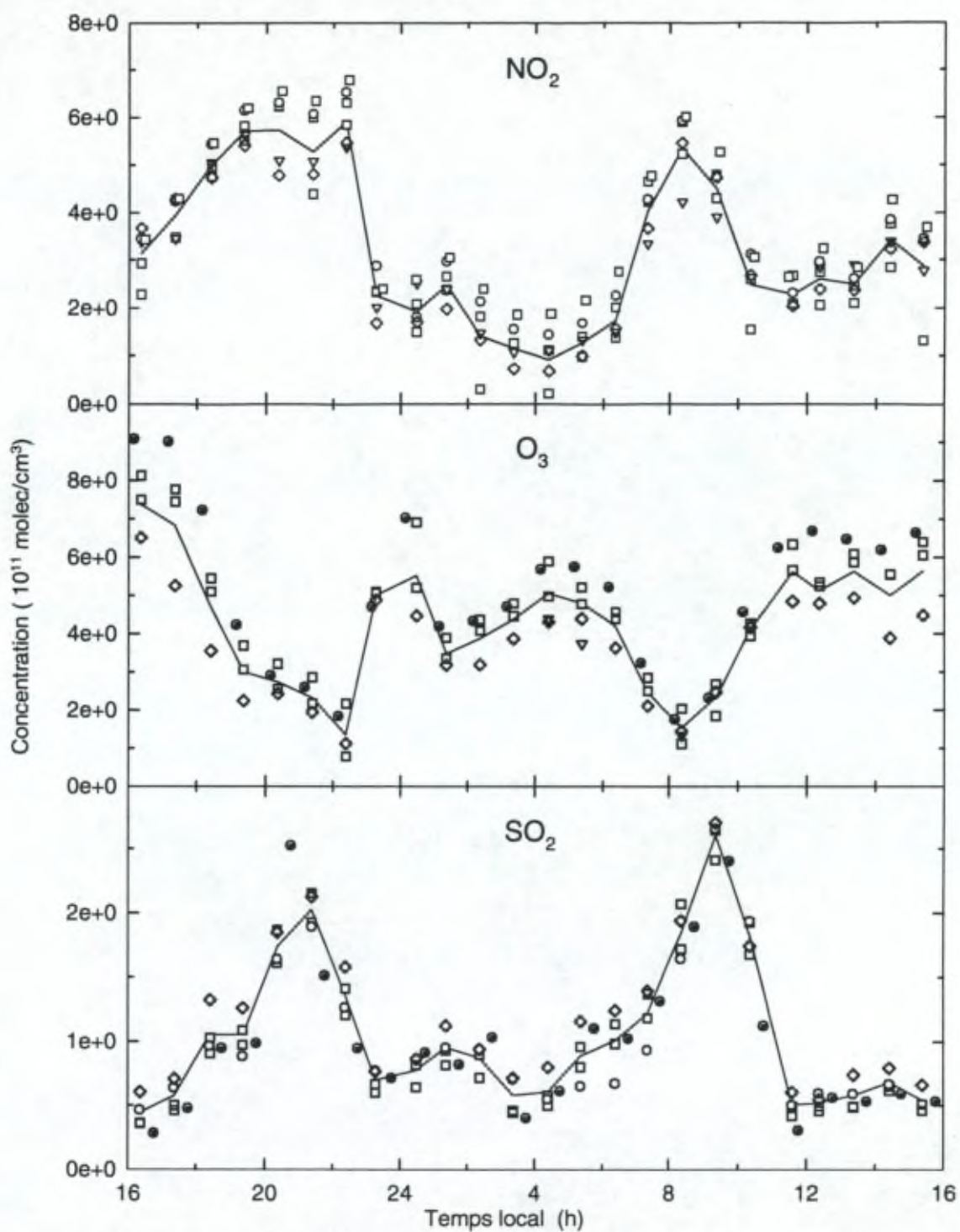


Figure 2.11 : Comparaisons des concentrations intégrées sur 45 minutes pour la Période III. Mêmes symboles que pour la Figure 2.5

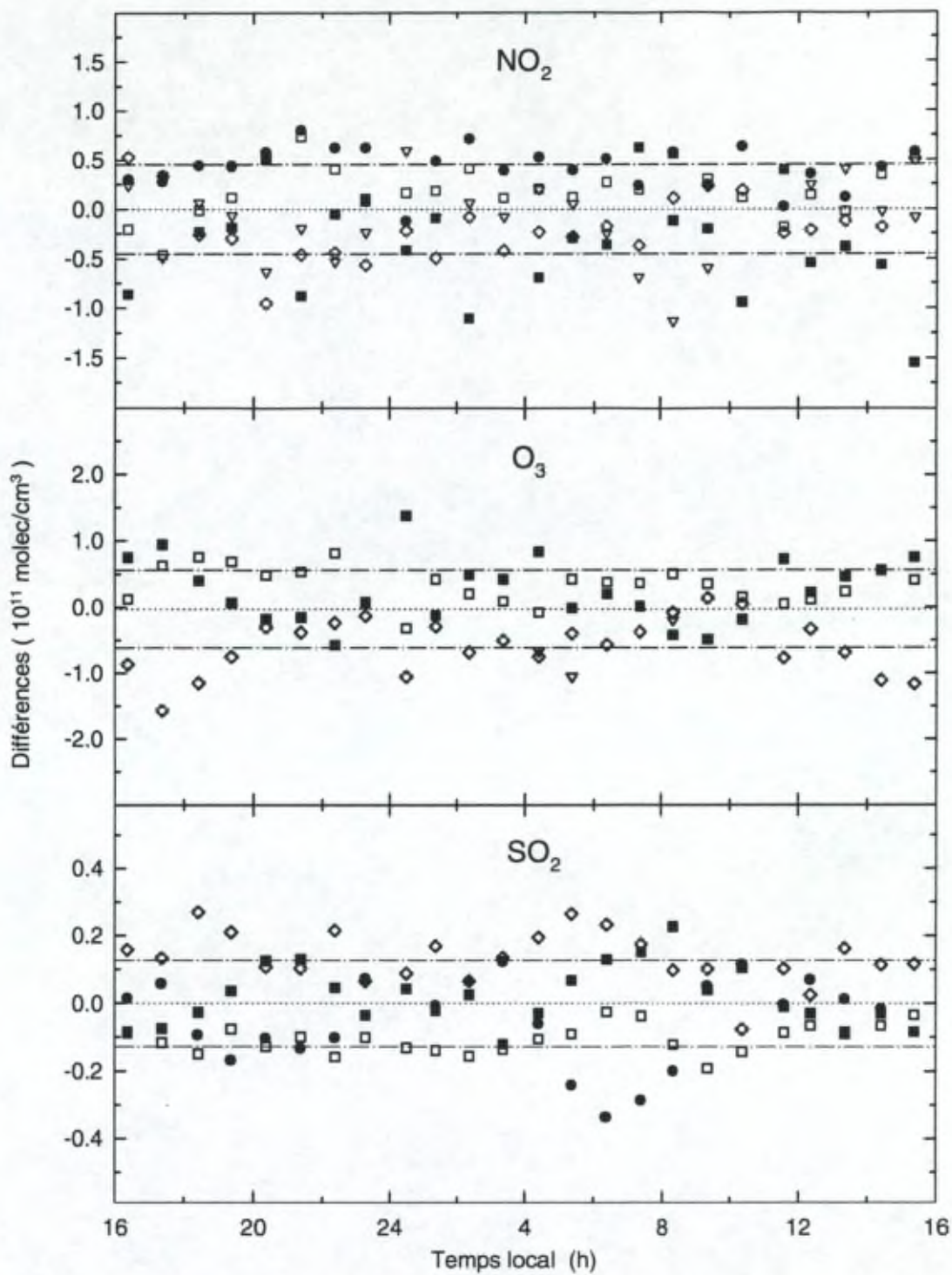


Figure 2.12 : Différences entre les valeurs intégrées et leur moyenne pour chacun des instruments pour la Période III. Mêmes symboles que pour la Figure 2.5

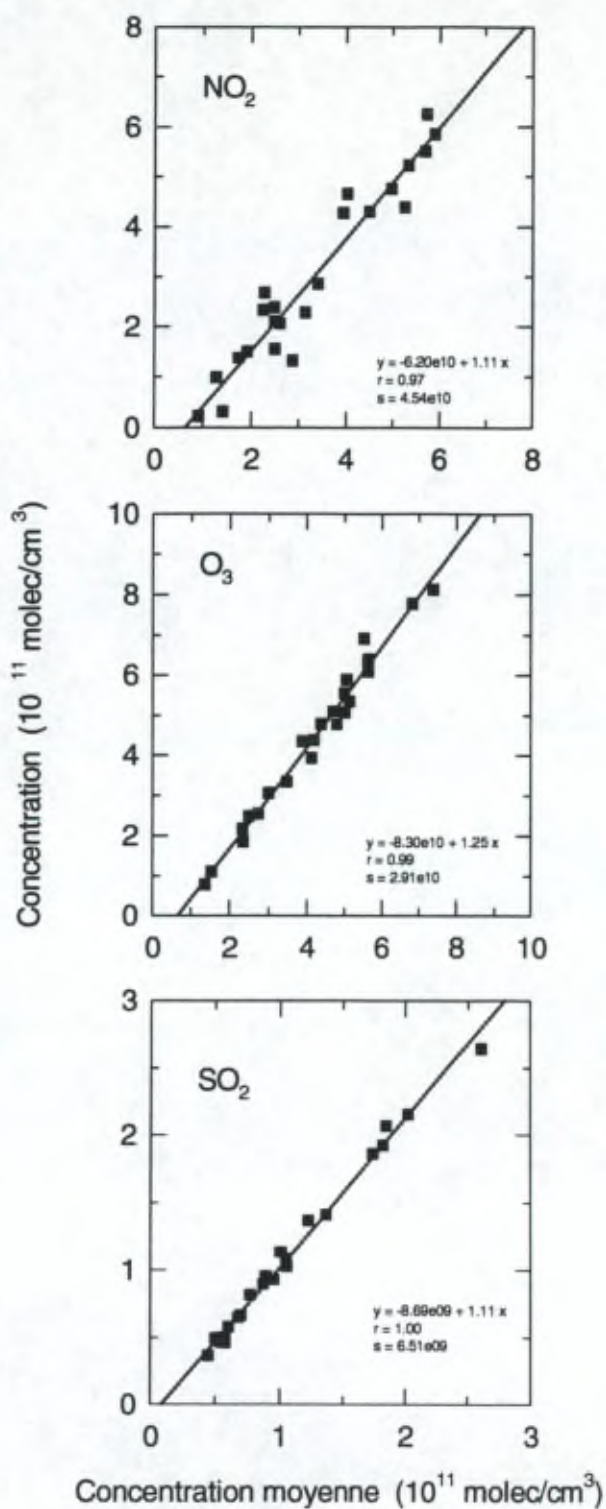


Figure 2.13 : Comparaison de l'instrument ULB par rapport à la moyenne de toutes les mesures intégrées sur 45 minutes pour les mesures de NO₂, O₃ et SO₂.

2.2.6 Période IV

Pour cette période, seuls les groupes SERI1, CNRS, UH1 et UH2 ont effectué des mesures de NO₂. La Figure 2.14 représente l'évolution de la concentration du NO₂ au cours des deux journées 16 et 17 septembre. Le plus long temps d'acquisition (20 minutes) est celui du groupe SERI1. Les résultats des autres groupes ont donc été intégrés sur cet intervalle de temps. Rappelons que les différents groupes concernés par cet exercice ont utilisé des longueurs de trajet optique différentes. L'instrument UH2, installé sur le toit du bâtiment D (50 m de haut), utilisait une cellule à multiples réflexions. Les trajets optiques des groupes UH1 et SERI1 (E et F) étaient longs de 1007 m, passaient au dessus de l'avenue Roosevelt et étaient situés à une altitude moyenne de 59 m. Enfin le CNRS sondait le trajet C, entre le bâtiment D et la Cité des étudiants (altitude moyenne de 23 m). Les masses d'air analysées par chacun de ces instruments étaient donc très différentes quant à leur élévation par rapport au niveau du sol et leur situation par rapport aux axes routiers. La Figure 2.14 montre que les résultats obtenus par les deux instruments CNRS et UH1 ne concordent pas pendant la période s'étendant de 16 à 20 h du 16/9. Cet intervalle correspond précisément à un pic d'activité du trafic routier, pendant lequel la concentration du NO₂ croît très rapidement. La présence ce jour-là d'un vent léger (1m/s) de direction NW, pourrait expliquer que le NO₂ ait été rapidement transporté au niveau du trajet C situé à basse altitude, mais pas jusqu'au point G, situé à 50 m d'altitude. On peut conclure d'autre part qu'il a fallu 4 h au nuage de NO₂ pur atteindre le toit du bâtiment D. Une situation similaire semble se présenter le jour suivant à la même heure, mais malheureusement l'instrument UH2 a dû interrompre ses mesures à 17 h suite à des problèmes techniques.

La Figure 2.15 indique l'évolution des différences entre chacun des groupes et leur moyenne. Nous observons que, si on exclut les périodes de pollution intenses entre 16 et 20 h, la déviation standard des instruments est à nouveau 5×10^{10} molec/cm³. Cette valeur est identique à celle trouvée lors de la comparaison effectuée pour la période III, où seuls les instruments utilisant de courts trajets optiques étaient considérés. Dès lors, même lorsque la partie de la troposphère étudiée est homogène et que les concentrations ne varient pas trop vite, il reste néanmoins une différence systématique entre les divers instruments, indiquant que ces différences proviennent essentiellement de différences entre les instruments.

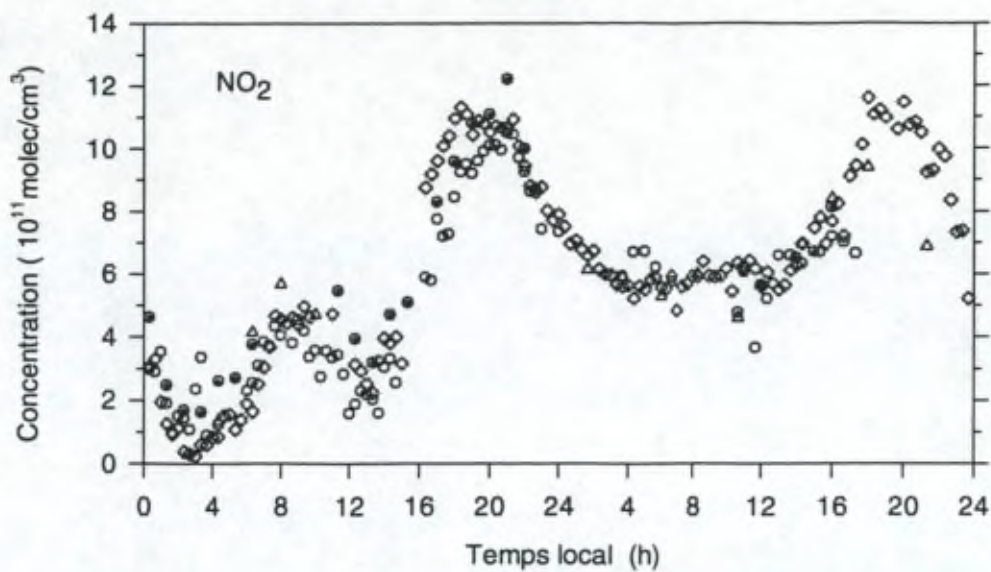


Figure 2.14 : Evolution de la concentration de NO_2 intégrée sur 20 minutes pour la Période IV. Mêmes symboles que pour la Figure 2.5

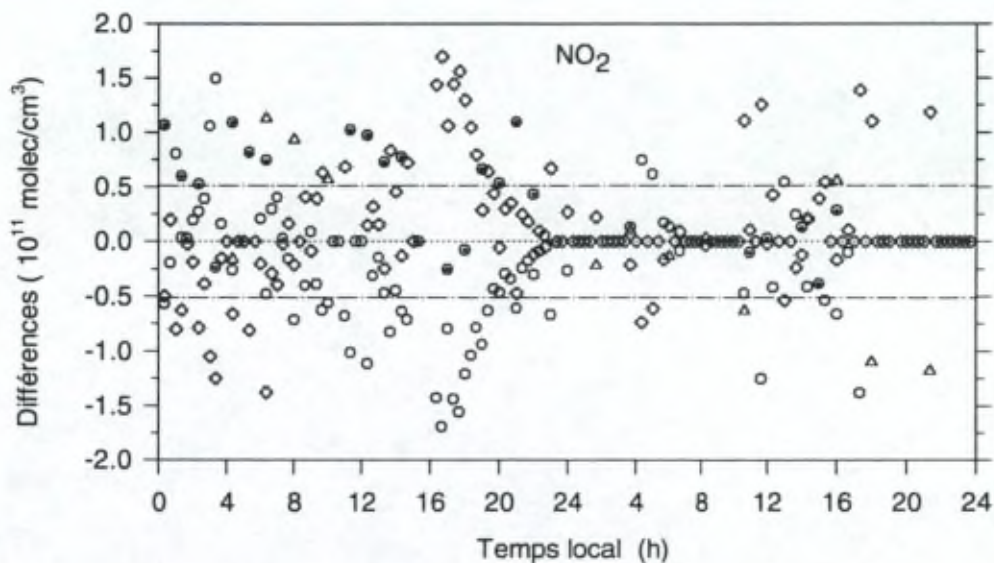


Figure 2.15 : Différences des concentrations intégrées sur 20 minutes de chaque instrument par rapport à leur moyenne pour la Période IV. Mêmes symboles que pour la Figure 2.5

2.2.7 Comparaison sur l'ensemble de la campagne

Les performances de chacun des instruments ayant utilisé les courts trajets C et D ont été analysées en comparant pour chacun des instruments concernés (SERI2, ULB, UEA, CNRS, IAS), les concentrations de NO₂ (Figure 2.16), O₃ (Figure 2.17) et SO₂ (Figure 2.18) intégrées sur 45 minutes et mesurées pendant les quatre périodes de mesures coordonnées, par rapport à la moyenne calculée sur tous les instruments.

Comme expliqué précédemment, pour chaque instrument, une régression linéaire indique la correspondance existant entre les mesures d'un instrument et la moyenne. Les paramètres sont repris sur chaque graphique. De ces comparaisons, nous pouvons déduire le comportement de chacun des instruments, en notant par exemple l'existence de déviations systématiques au niveau des décalages ou des pentes. Nous tirons à nouveau la conclusion que le spectromètre par transformée de Fourier indique des valeurs trop basses aux faibles concentrations et trop élevées aux hautes concentrations.

Il nous a également semblé intéressant de comparer les instruments UH1 et SERI1, ayant tous deux effectué des mesures sur de longs trajets optiques. Les résultats de cette comparaison, effectuée sur une base temporelle de 20 minutes, sont présentées à la Figure 2.19. Cette comparaison tient compte de l'ensemble des points de mesures obtenus au cours de la campagne et montre un accord semblable aux comparaisons précédentes.

2.2.8 Conclusion

Des différentes comparaisons établies, il semble clair que les divergences existant entre les différents instruments ne sont pas aléatoires et ne dépendent pas de la masse d'air analysée. Elles pourraient provenir de différences au niveau des appareils eux-mêmes ou des techniques d'analyse mises en oeuvre. Citons par exemple l'influence possible de la résolution et de la dispersion, les corrections amenées aux spectres bruts (courant noir, linéarité, variation inter-pixels), la technique de filtrage, ou la méthode de moindres carrés. Notons en revanche que tous les groupes ont utilisé les mêmes sections efficaces absolues d'absorption. Néanmoins des sources d'erreur liées à ces paramètres subsistent, puisque d'une part ces sections efficaces doivent être adaptées à chaque instrument par convolution avec la fonction instrumentale, et d'autre part la variable réellement utilisée lors de l'analyse est la section efficace non pas absolue, mais différentielle. Les techniques employées pour réaliser ces deux dernières opérations étaient laissées au soin de chacun des groupes.

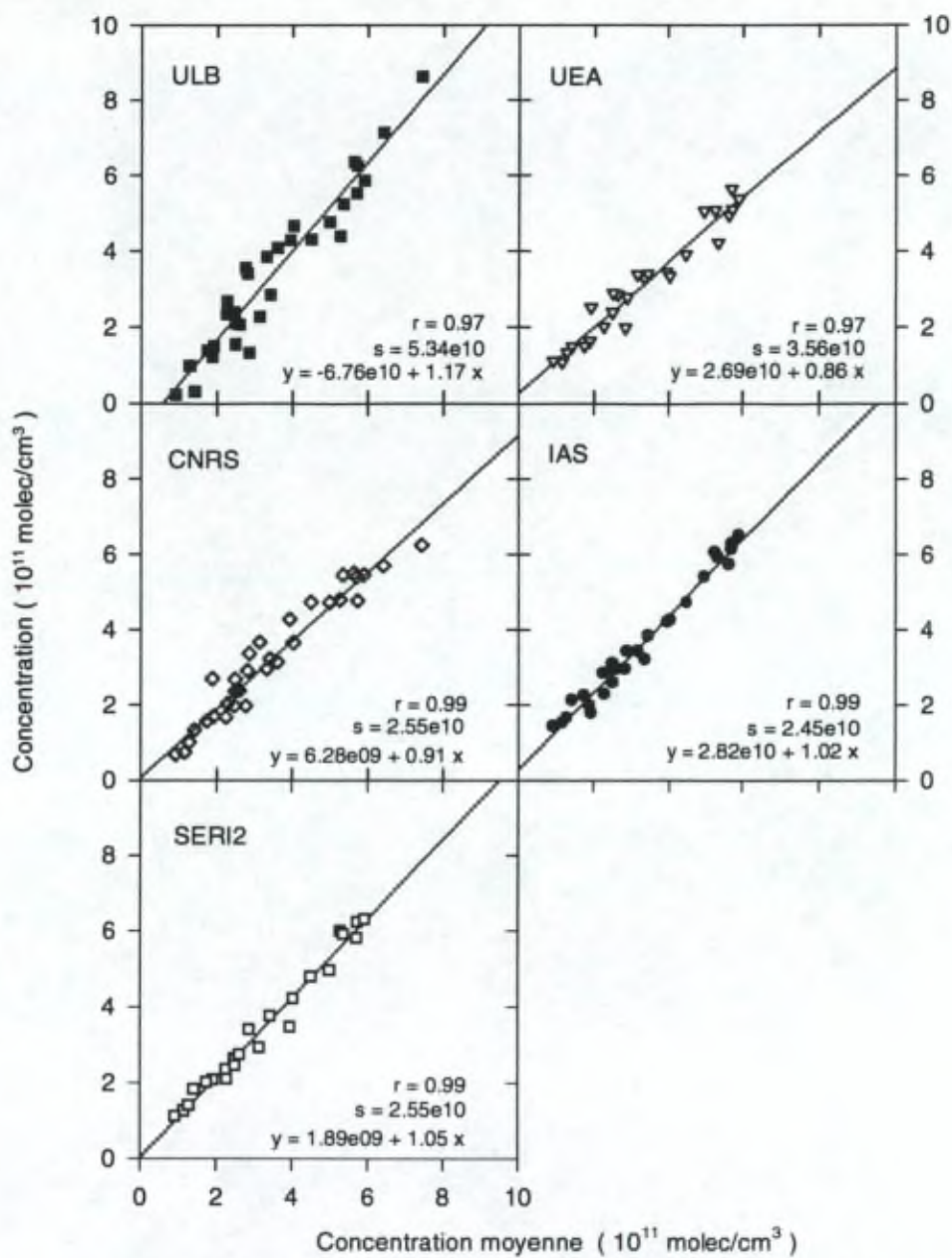


Figure 2.16 : Comparaisons des mesures de NO₂ intégrées sur 45 minutes pendant toutes les périodes coordonnées.

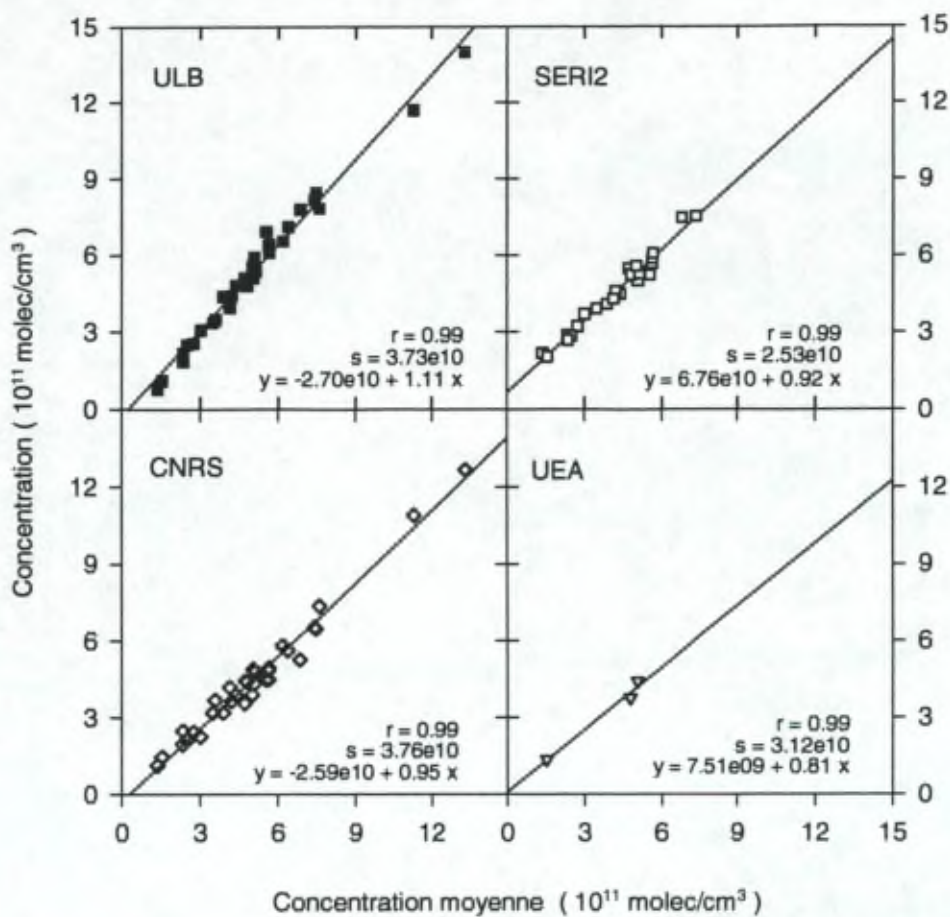


Figure 2.17 : Comparaisons des mesures de O₃ intégrées sur 45 minutes pendant toutes les périodes coordonnées.

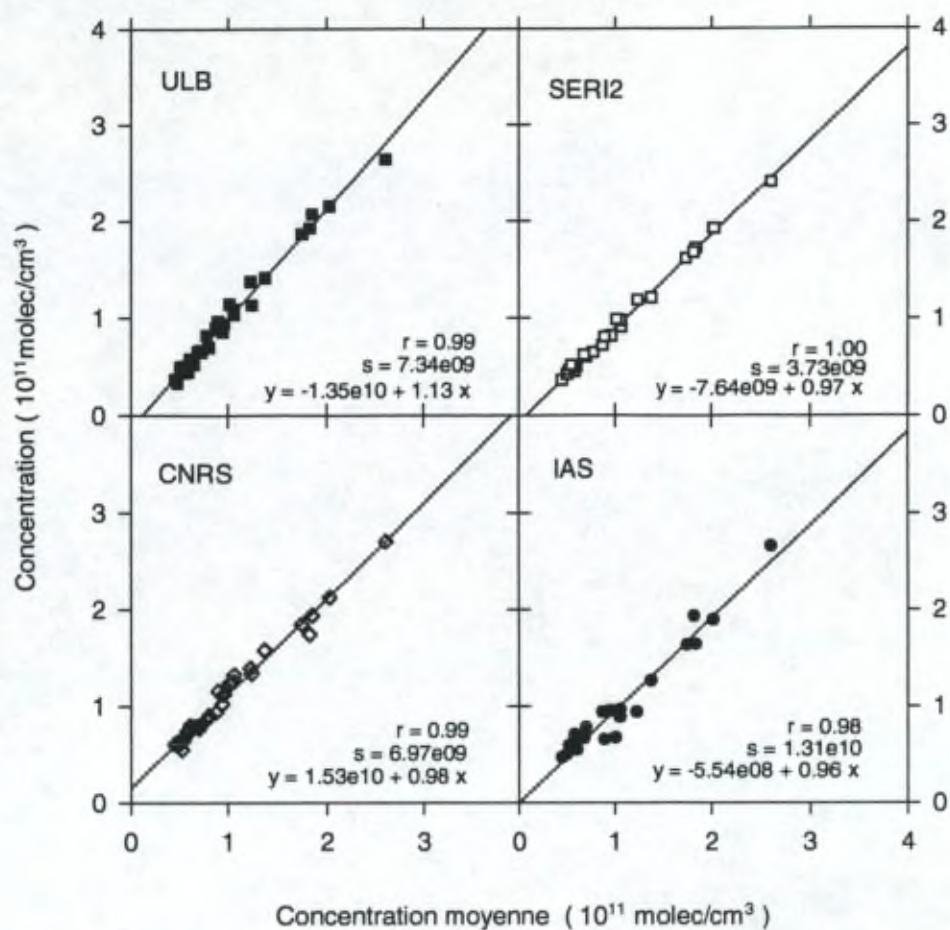


Figure 2.18 : Comparaisons des mesures de SO₂ intégrées sur 45 minutes pendant toutes les périodes coordonnées.

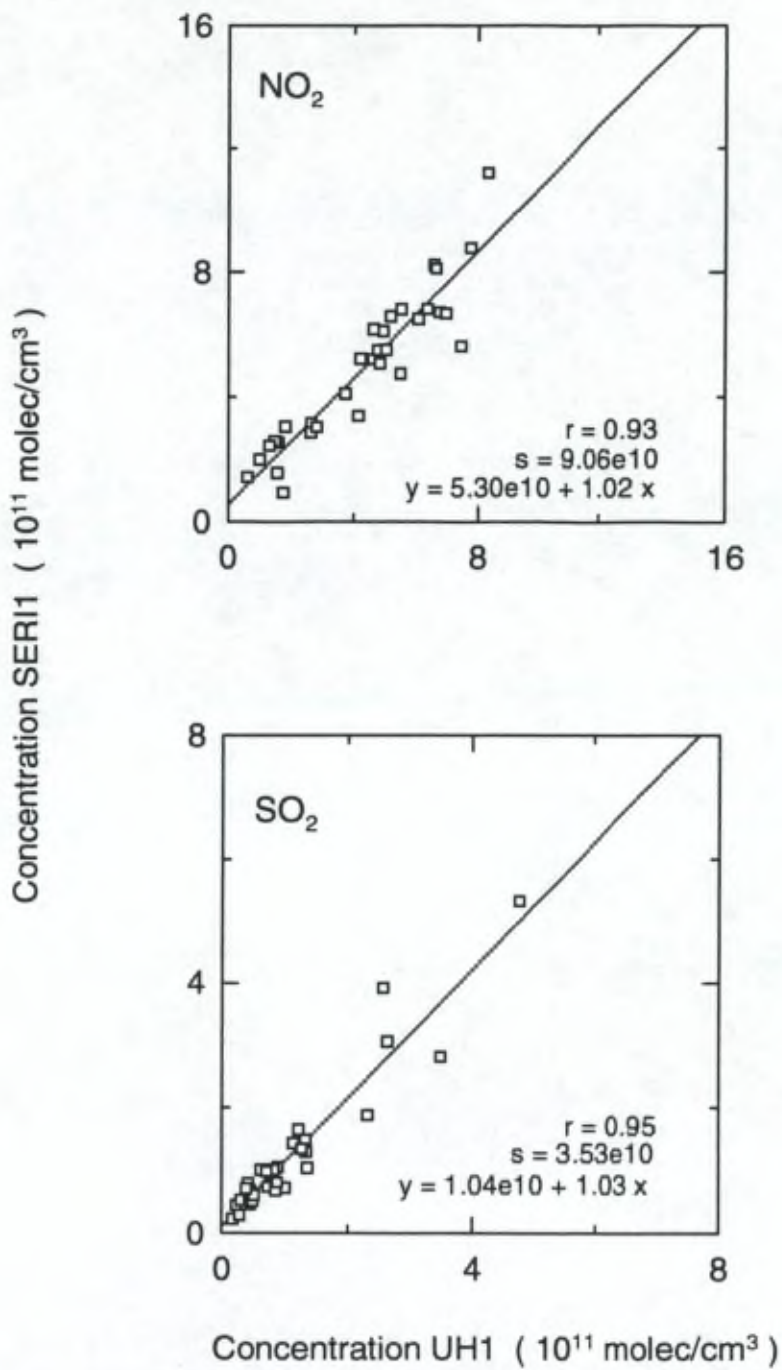


Figure 2.19 : Comparaisons des mesures de NO₂ et SO₂ des instruments SERI1 et UH1 pendant toutes les périodes coordonnées.

2.3 CAMPAGNE TOPAS94

Une seconde campagne d'intercomparaison d'instruments, organisée dans le cadre du sous-projet EUROTRAC/TOPAS, s'est déroulée à l'Observatoire Atmosphérique de Weybourne entre le 26 septembre et le 7 octobre 1994. Le laboratoire est situé sur la côte Nord du Norfolk (Angleterre) et fait partie des infrastructures de l'Université d'East-Anglia (UEA). Faisant partie du réseau de mesures TOR (Tropospheric Ozone Research, station n°11), ce site est pourvu de nombreuses possibilités quant à la mesure de polluants en trace. Il est en outre exposé à des conditions météorologiques fort différentes, puisqu'il peut être influencé par des masses d'air provenant de l'intérieur du pays et donc polluées, mais également par des masses d'air arctiques exemptes de pollution.

Les buts poursuivis lors de cette campagne étaient multiples :

1. comparer les instruments par des mesures intenses et continues de la pollution, les molécules visées étant cette fois-ci SO_2 , NO_2 , O_3 et H_2CO , ainsi que NO_3 pour certains des instruments,
2. comparer les résultats obtenus par des instruments DOAS avec les mesures in situ effectuées par des instruments commerciaux (analyseur NO_2 Ecophysics CRANOX, analyseur Thermo-Electron SO_2 et analyseur Thermo-Electron O_3),
3. comparer les procédures d'analyse utilisées par chacun des groupes, par l'analyse de spectres synthétiques et la mesure d'une cellule.
4. déterminer avec précision les limites d'erreur et de détection fournies par les divers instruments.

Les six instruments, dont le Tableau 2.11 donne certaines de leurs caractéristiques, étaient tous automatisés au niveau de la prise de mesure.

Acronyme	Trajet (m)	Type d'instrument	Région spectrale utilisée		
			NO_2	O_3	SO_2
ULB	155	FTS	263 - 364	263 - 364	263 - 364
IAS	155	Réseau/CCD	-	263 - 271	285 - 310
CNRS	292	Miroir/Réseau/PDA	330 - 370	254 - 275	280 - 310
UH1	1600	White Cell/Réseau/PDA	430 - 443	-	-
UH2	5000	Retro/Réseau/PDA	350 - 380	285 - 300	285 - 300
UEA	5000	Retro/Réseau/PDA	345 - 380	300 - 335	300 - 335

Tableau 2.11 : Caractéristiques des instruments participant à la campagne TOPAS94.

Les trois instruments développés au cours de ce travail ont participé à cette campagne de mesures. Tous trois ont utilisé le même trajet d'absorption constitué par la lampe et le télescope de réception, formant un trajet optique de 155 m de long. Le spectromètre par transformée de Fourier était le modèle transportable BRUKER 120M. Quelques modifications ont été apportées à ce modèle par rapport au BRUKER IFS120HR du laboratoire, à savoir un programme différent de gestion du déplacement du miroir mobile et des amplificateurs à gain moins élevé au niveau du détecteur (diode UV). Dès lors, pour l'accumulation de 128 balayages à la résolution de 16 cm^{-1} , 3 minutes étaient nécessaires. Rappelons que dans la configuration utilisée lors de la campagne précédente, 45 minutes étaient requises pour l'enregistrement de 2000 interférogrammes. Ceci est un gain considérable, puisqu'il permet à cet instrument de sonder l'atmosphère avec une fréquence plus élevée tout en conservant la qualité des spectres enregistrés. Le Tableau 2.12 donne les limites de détection et l'erreur déduite de l'analyse pour les constituants NO_2 , SO_2 , O_3 et H_2CO . Les valeurs élevées de l'erreur pour NO_2 et H_2CO s'expliquent par la courte distance utilisée (155 m), par la situation des structures d'absorption (à la limite inférieure de l'enregistrement pour le NO_2 ; superposées aux bandes de SO_2 pour H_2CO) et par les faibles valeurs de leurs concentration (les concentrations de H_2CO ont toujours été inférieures à la limite de détection).

	Détection limite molec/cm ³ (ppb)	Erreur molec/cm ³ (ppb)
NO_2	3.0×10^{11} (12)	9.0×10^{10} (4)
O_3	3.5×10^9 (14)	2.5×10^{10} (1)
SO_2	2.5×10^{10} (1)	4.0×10^9 (0.2)
H_2CO	5.0×10^{10} (20)	1.5×10^{11} (6)

Tableau 2.12 : Détections limites et erreur due à l'analyse sur les constituants mesurés par le spectromètre par transformée de Fourier lors de la campagne *TOPAS94*.

Le réseau de l'instrument CCD était placé en une position fixée tout au long de la campagne, permettant l'enregistrement de spectres sur l'intervalle 240-360 nm. La fente d'entrée de $25 \mu\text{m}$ assurait une résolution de 0.45 nm. Etant donné le choix de la plage spectrale enregistrée, seules les concentrations de O_3 et SO_2 ont pu être mesurées. L'instrument PDA, bien que semblable à l'instrument utilisé lors de la campagne précédente, différait de celui-ci par le détecteur. Celui-ci était une version plus récente du EGG RETICON 1471A ne nécessitant plus de pompage, la cavité contenant la partie sensible étant parcouru par un courant d'azote. La manipulation de cet instrument a rencontré de nombreux problèmes au cours de la campagne : bruit important au niveau du détecteur, les phénomènes d'étalon, et surtout une modification importante de l'échelle des longueurs d'onde (5 pixels ou 1.6 nm entre le début et la fin de la campagne). Ces problèmes ont fait qu'aucun résultat obtenu par cet instrument n'a été considéré.

Dans cette version du caisson, l'optique servant à l'introduction de la lumière dans les deux spectromètres est différente de celle décrite au chapitre 1.2. Le caisson était en effet

pourvu de deux entrées indépendantes pour chacun des instruments et les lentilles utilisées pour focaliser la lumière étaient externes au caisson, placées à la verticale des fentes d'entrée des spectromètres.

2.3.1 Comparaison des instruments

La comparaison entre les différents instruments a été confiée aux responsables de la campagne : Hugh Coe de l'UEA et Rod Jones de l'Université de Cambridge.

L'évolution des concentrations de NO_2 , O_3 et SO_2 mesurées par le spectromètre par transformée de Fourier est représentée à la Figure 2.20. Les valeurs obtenues par les instruments commerciaux y sont également indiquées. Les concentrations présentent de grandes variations, qui peuvent être mises en rapport avec les conditions météorologiques, et notamment avec la direction du vent. Les données sur le NO_2 sont fort bruitées comme nous l'avons déjà expliqué précédemment. Les concentrations de O_3 et SO_2 sont par contre très proches des valeurs mesurées par les instruments commerciaux. La Figure 2.21 montre le bon accord existant entre le spectromètre par transformée de Fourier et l'instrument commercial (Teco 43A) pour la mesure de O_3 . Ces données sont relatives à la journée du 3 octobre 1994, pendant laquelle de très faibles concentrations d'ozone ont été observées. La différence entre les deux instruments semble être une différence constante de 0.5 ppb.

Les résultats obtenus avec l'instrument CCD semblent être en bon accord avec les instruments commerciaux pour certains intervalles de temps, comme le montre la Figure 2.22. Le fait que ces périodes soient communes aux deux molécules semble indiquer que la cause de ces divergences est liée à l'instrumentation et non à l'analyse proprement dite. Un désalignement progressif de l'optique d'entrée pourrait expliquer ces résultats.

L'étude détaillée des résultats obtenus par l'ensemble des instruments est encore en cours.

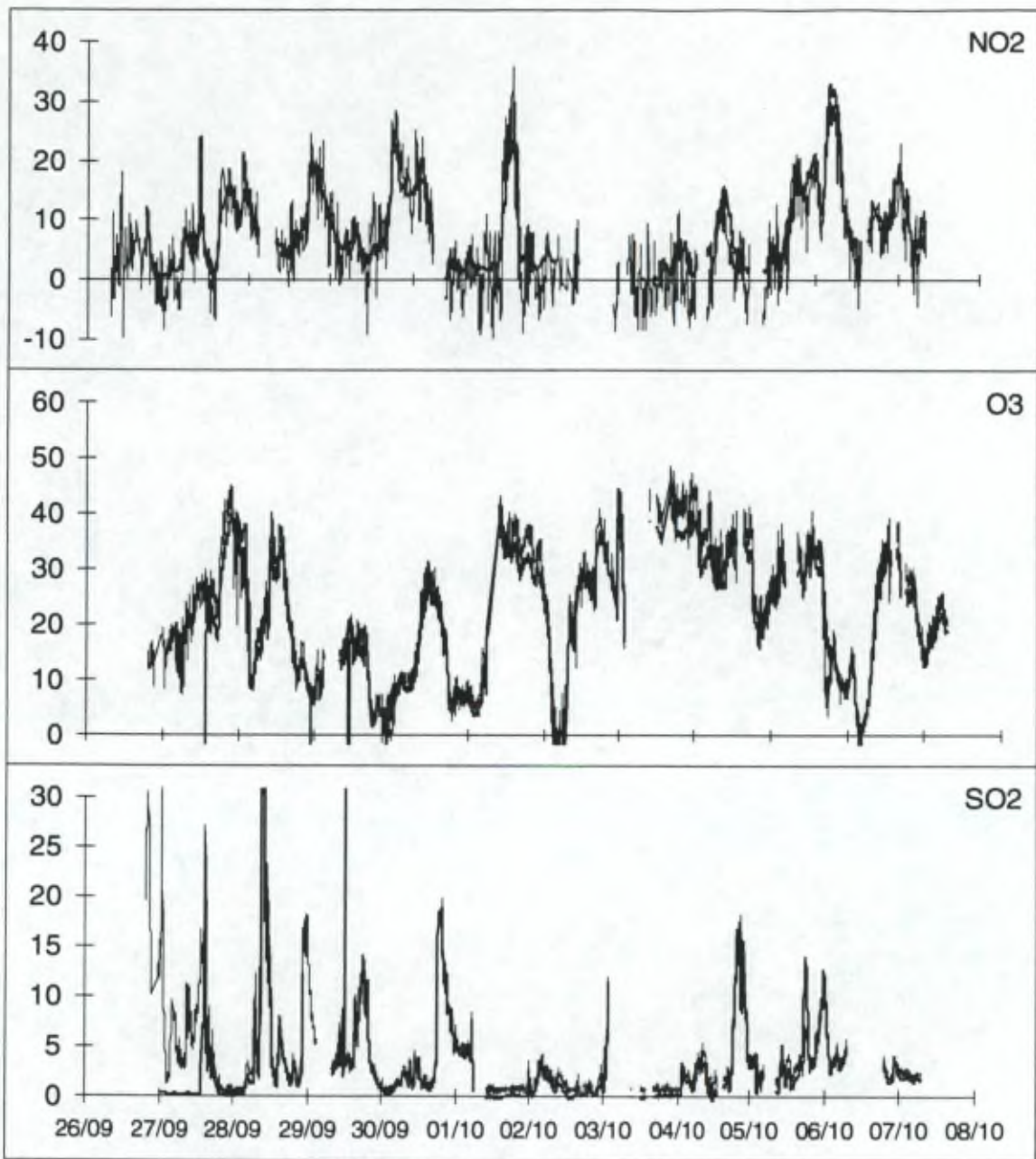


Figure 2.20 : Mesures de NO₂, O₃ et SO₂ par le spectromètre par transformée de Fourier au cours de la campagne *TOPAS94* (trait épais) comparées aux mesures obtenues par les instruments commerciaux.

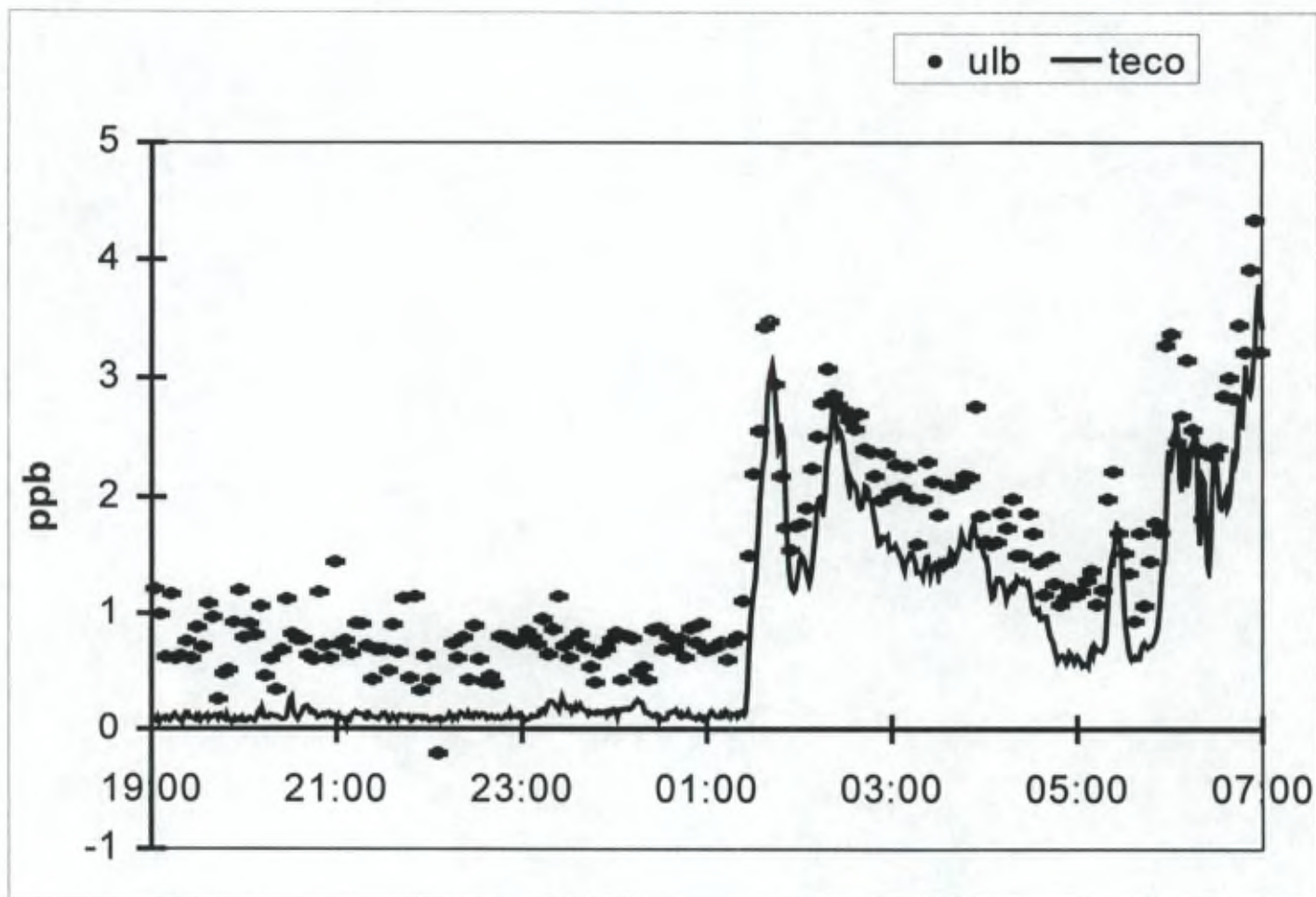


Figure 2.21 : Concentrations de O₃ mesurées par le spectromètre par transformée de Fourier ('ulb') et l'instrument commercial (Teco 43A) pendant la journée du 3 octobre 1994.

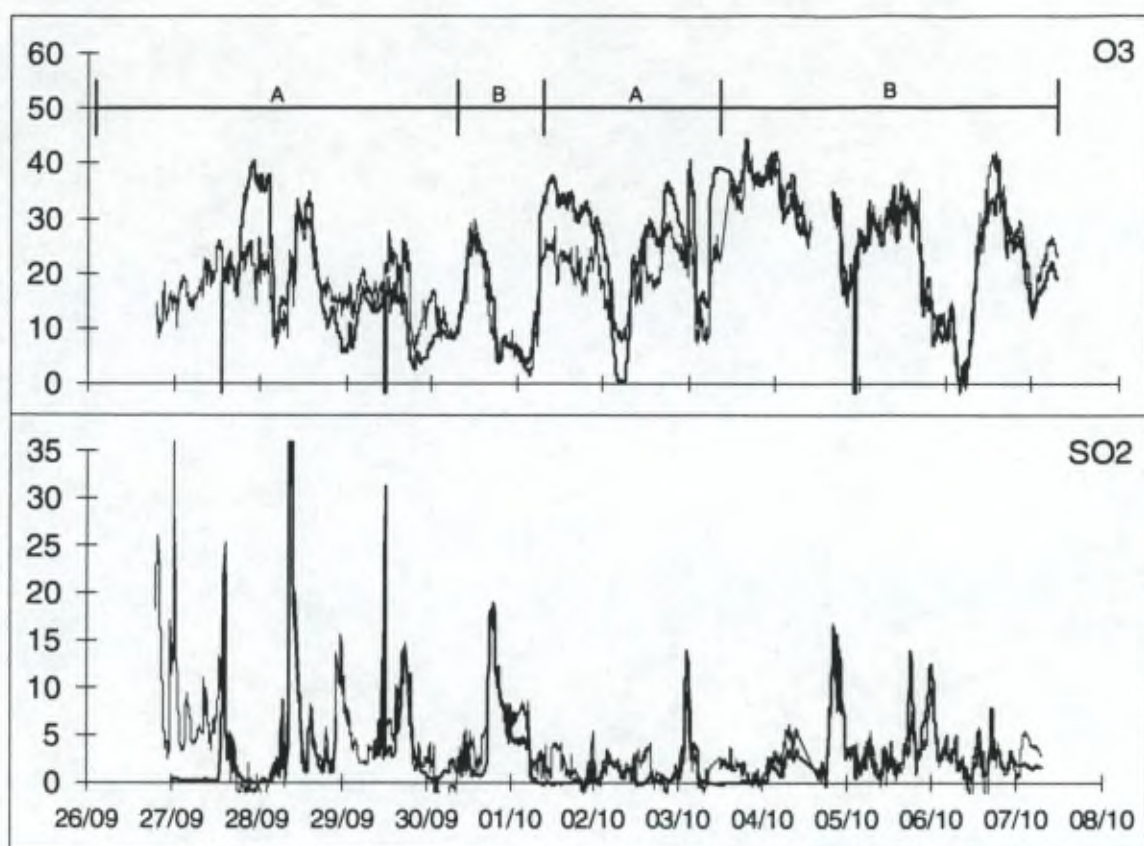


Figure 2.22 : Mesures de O_3 et SO_2 par l'instrument CCD au cours de la campagne *TOPAS94* (trait épais) comparées aux mesures obtenues par les instruments commerciaux.

2.3.2 Analyse de spectres synthétiques

Cinq spectres synthétiques représentatifs de l'absorption atmosphérique sur une distance de 5 km ont été fournis par le coordinateur de la campagne. Chacun contenait des quantités différentes de NO_2 , O_3 et H_2CO . Ces spectres étaient rendus de plus en plus difficiles à analyser, par l'introduction de concentrations de plus en plus faibles, des quantités croissantes de bruit, ainsi que des décalages en longueur d'onde. Chaque participant était tenu de les analyser, sans apporter de modifications excessives à son programme d'analyse et en utilisant une série de sections efficaces commune. Remarquons que le programme d'analyse du spectromètre par transformée de Fourier n'a pas opéré dans des conditions optimales pour plusieurs raisons :

1. les spectres synthétiques étaient exprimés en fonction de la longueur d'onde et non pas du nombre d'onde. L'échelle était donc non linéaire,
2. les spectres n'ont été calculés que pour un petit intervalle de longueur d'onde (35 nm s'étendant de 309 à 344 nm) et ont donc dû être artificiellement prolongés pour respecter les conditions imposées par le filtrage par transformée de Fourier,
3. certains spectres présentaient des décalages en longueur d'onde, que le programme ne peut pas compenser.

La Figure 2.23 montre les résultats obtenus par les différents groupes dans le cas du Test V, le plus difficile de la série. Pour chaque groupe, les concentrations de NO_2 , O_3 et H_2CO exprimées en ppb y sont représentées. On observe que pour NO_2 et O_3 , toutes les valeurs sont en accord endéans 5% et, pour H_2CO , endéans 10%.

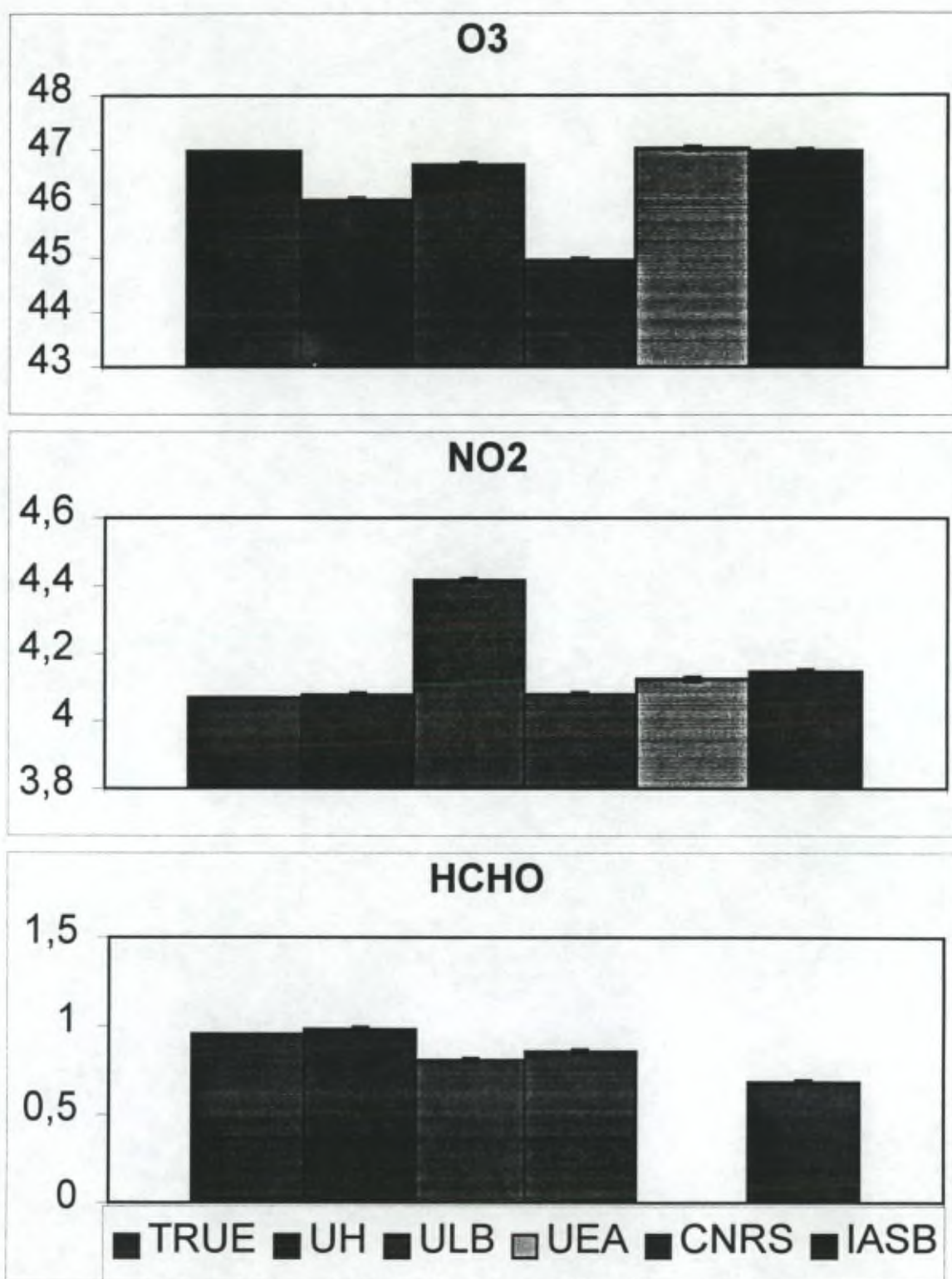


Figure 2.23 : Résultats de l'analyse du spectre synthétique TestV.

2.3.3 Cellule atmosphérique

D'autre part, chaque instrument a enregistré des spectres d'une cellule contenant un mélange de quantités connues de NO_2 et SO_2 , à nouveau représentatif pour un trajet optique de 5 km. La Figure 2.24 montre les concentrations des deux constituants déterminées par chaque instrument. Ces valeurs sont exprimées en ppb, en ayant eu soin de tenir compte de la température de la cellule lors de l'expérience. Les concentrations de NO_2 et SO_2 ont été déterminées par les différents instruments endéans 7%. Il faut cependant garder à l'esprit que la mesure d'une cellule n'est pas nécessairement représentative des capacités d'un instrument lors des mesures atmosphériques. Lors de la mesure d'une cellule le nombre de constituants est restreint, de sorte que les problèmes liés à la superposition des absorptions des différentes molécules sont réduits. De plus, les concentrations recherchées sont élevées et l'élimination des structures dues à la lampe ou à des effets instrumentaux est moins critique.

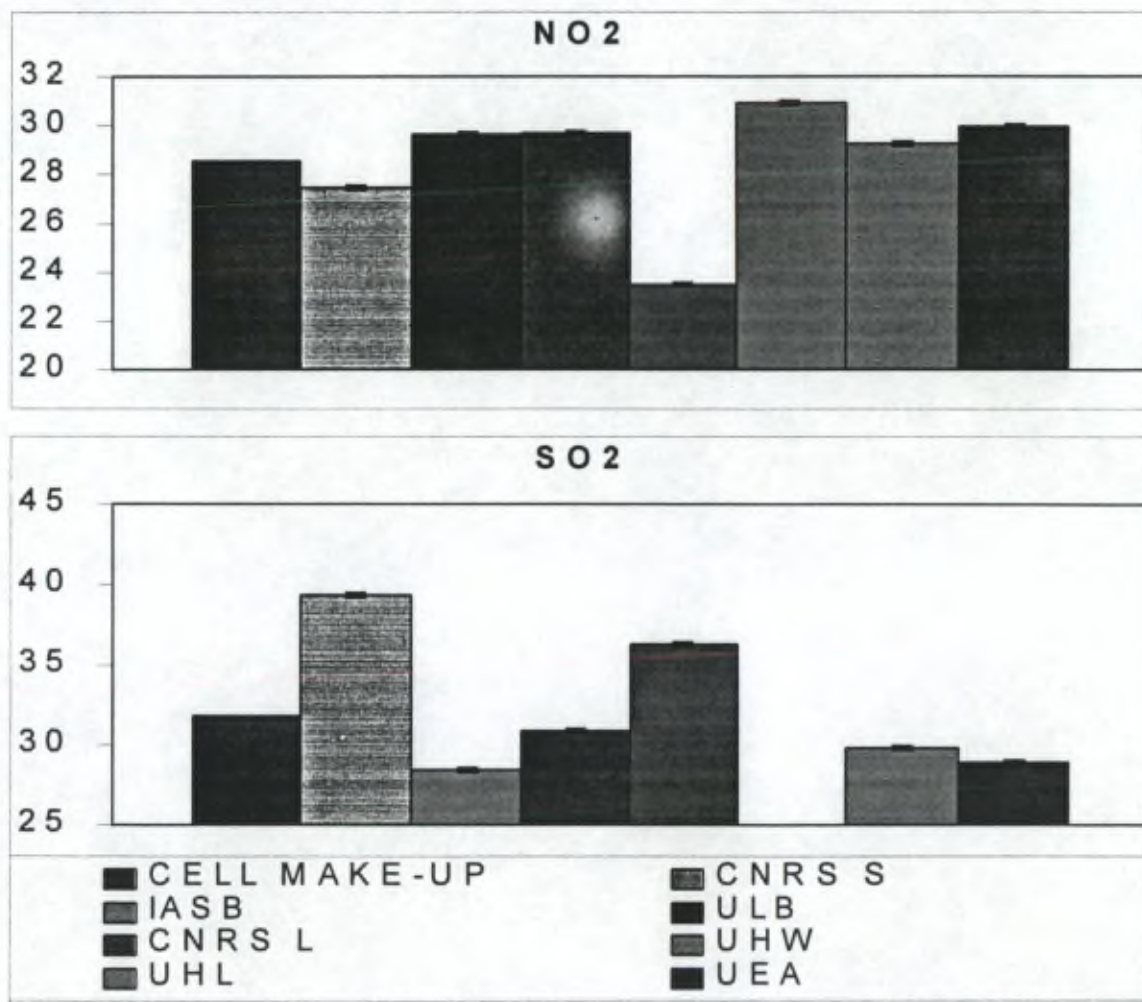


Figure 2.24 : Résultats de l'analyse de la cellule.

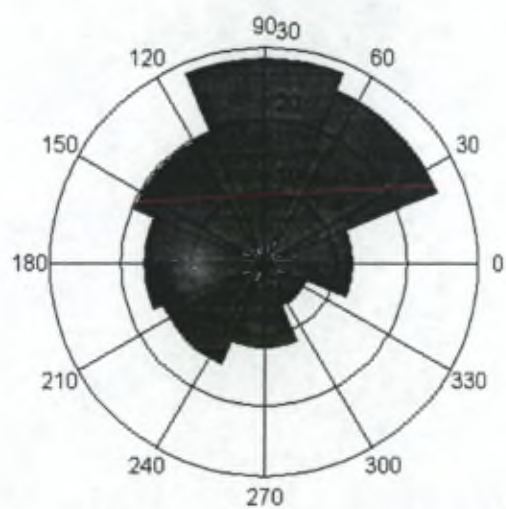
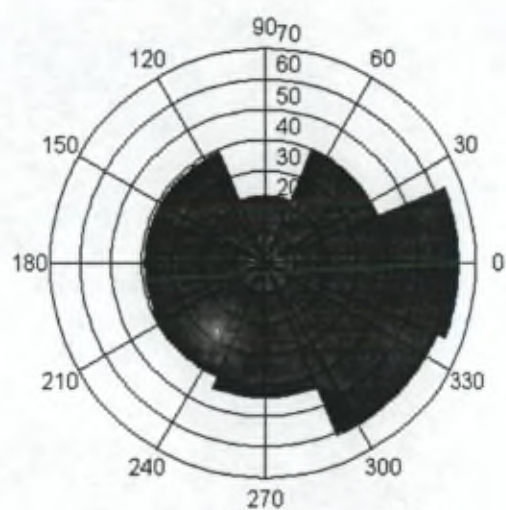
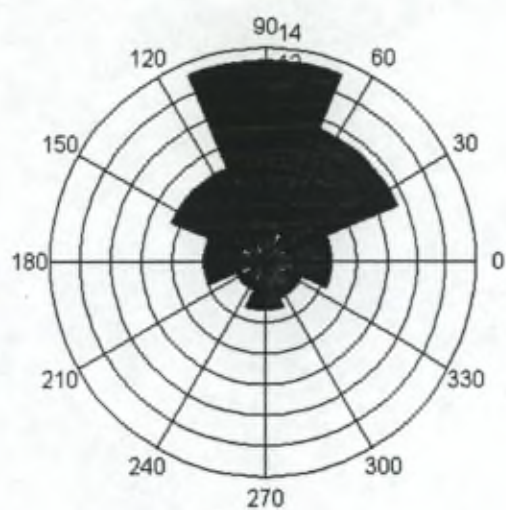


Figure 2.26 : Influence de la direction du vent sur les concentrations de SO₂ (haut), O₃ (milieu) et NO₂ (bas).

2.3.4 Conclusions

Le spectromètre par transformée de Fourier a démontré la grande qualité de ses enregistrements en fournissant des concentrations de SO_2 et O_3 fort voisines de celles obtenues avec des instruments commerciaux, considérés aujourd'hui comme des instruments de référence. Le programme d'analyse a en outre prouvé sa justesse lors des exercices d'analyse de spectres synthétiques et du spectre d'une cellule. Les résultats sur le NO_2 montrent néanmoins que le choix du détecteur (diode UV) n'est pas optimum pour sa détection.

Le spectromètre à réseau associé au CCD a fourni des concentrations pour SO_2 et O_3 pour l'ensemble de la campagne. Il n'a pu mesurer NO_2 suite au choix de la position de son réseau. Le spectromètre à réseau couplé au détecteur PDA a présenté un certain nombre de problèmes durant la campagne : décalage de l'échelle des longueurs d'onde, interférences, ... et n'a pu fournir de données. Les résultats obtenus par ces deux instruments semblent être fortement liés à la qualité de l'alignement optique. Le système optique était externe au caisson, rendant l'alignement sensible aux courants d'air, aux variations de température, aux chocs. Ces problèmes ont stimulé la construction du système optique interne au caisson et basé sur l'utilisation de fibres optiques, qui a été décrit au chapitre 1.2.

2.4 CAMPAGNE *ULB95*

Pendant les mois de mai, juin et juillet 1995, les trois instruments ont été installés dans la coupole astronomique située au dessus du bâtiment D sur le campus du Solbosch de l'ULB. La lampe utilisée (Xénon, 450W) était située également dans la coupole, ainsi que les deux télescopes d'émission et de réception, la lumière étant réfléchi sur le miroir placé sur le toit du bâtiment de l'Institut de Sociologie. La longueur du chemin optique ainsi réalisé est de 773 m. Cette campagne avait pour but principal de tester le fonctionnement automatique des trois instruments complètement.

Les caractéristiques du spectromètre par transformée de Fourier étaient les mêmes que celles utilisées lors de la campagne *TOPAS94* (diode UV, intervalle spectral enregistré utile depuis 27000 cm^{-1} jusque 40000 cm^{-1}). Une macro écrite dans le langage de gestion de l'instrument a permis l'acquisition et la sauvegarde des spectres toutes les 10 minutes. Les seuls paramètres introduits par l'utilisateur sont le nombre de balayages à co-additionner et le nombre de spectres atmosphériques à enregistrer. La macro détermine ensuite l'ensemble des paramètres relatifs à l'instrument, effectue l'enregistrement et la sauvegarde sous un nom de fichier créé de manière automatique. Les concentrations de O_3 , SO_2 , NO_2 , H_2CO , HNO_2 , toluène et benzène ont été mesurées tout au long de la campagne. Les seuils de détection, l'erreur introduite par l'analyse, ainsi que le domaine spectral choisi sont repris dans le Tableau 2.13, pour chaque molécule.

	Intervalle spectral (cm^{-1})	Détection limite (ppb)	Erreur (ppb)
O_3	37500-40500	3.0	2
SO_2	32100-34500	0.8	0.08
NO_2	28600-32500	10	1.7
H_2CO	31500-33900	15	1.2
HNO_2	28000-30000	4	-
Toluène	37200-37600	0.7	0.2
Benzène	37100-38900	1	-

Tableau 2.13 : Caractéristiques de l'analyse des données enregistrées avec le spectromètre par transformée de Fourier.

L'instrument basé sur le détecteur de type PDA présentait les caractéristiques suivantes lors de cette campagne :

réseau	: 600 tr/mm (blazé à 250 nm)
fente d'entrée	: 50 μ m
dispersion	: 0.3 nm
résolution	: 0.7 nm
refroidi à -10°C	

Un cycle de mesures était enclenché toutes les 20 min et était constitué de l'enregistrement de deux spectres, l'un couvrant la zone spectrale de 225 à 555 nm et l'autre se limitant à la zone de 225 à 325 nm. Cette dernière est choisie pour optimiser la mesure du SO₂. A titre d'exemple, le temps d'intégration pour la première zone était de l'ordre de 0.3 ms et un spectre résultait d'environ 325 accumulations; pour la seconde zone, ces valeurs étaient respectivement de 1.0 et 175.

L'instrument basé sur le CCD était caractérisé par les paramètres suivants :

réseau	: 300, 600 et 1200 tr/mm (blazé à 300 nm)
fente d'entrée	: 50 μ m
dispersion	: 0.2 nm pour 300 tr/mm
résolution	: 0.6 nm pour 300 tr/mm
refroidi à -30°C	

Pour cet instrument, la série suivante d'enregistrements a été effectuée :

- 1) réseau 300 tr/mm, région spectrale [245-360] nm
- 2) réseau 600 tr/mm, région spectrale [400-455] nm
- 3) réseau 600 tr/mm, région spectrale [265-325] nm
- 4) réseau 1200 tr/mm, région spectrale [245-273] nm
- 5) réseau 1200 tr/mm, région spectrale [285-313] nm
- 6) réseau 1200 tr/mm, région spectrale [425-453] nm

Le choix des réseaux et de leurs positions a été motivé dans le but de vérifier les capacités du programme d'acquisition. D'autre part les positions 1 et 2 sont optimisées pour la détection de O₃, SO₂ et NO₂.

Un souci particulier a été apporté à la détermination automatique du temps d'intégration en fonction de l'intensité du signal reçu pour les instruments basés sur un spectromètre à réseau. Il s'agit en effet d'optimiser la quantité de signal, tout en respectant les valeurs possibles que peut prendre le temps d'intégration. Il faut en outre veiller à opérer dans la zone de linéarité du détecteur.

Deux problèmes au niveau du réglage de la position du miroir intermédiaire, sont apparus pendant le déroulement de la campagne et nous ont empêché d'effectuer des mesures de nuit. D'une part, un des moteurs servant à l'ajustement de la position du miroir ne répondait plus comme attendu, et d'autre part, la structure sur laquelle repose le télescope protégeant le miroir, était fort sensible aux conditions d'ensoleillement et au vent. Une intervention humaine était nécessaire pour corriger l'alignement du miroir.

La Figure 2.25 donne un aperçu des concentrations de SO₂, NO₂, O₃, toluène et H₂CO observées lors de la campagne à l'aide du spectromètre par transformée de Fourier. Les concentrations de benzène et de HNO₂ ont été inférieures au seuil de détection tout au

long de la campagne. Les limites inférieure et supérieure des boîtes représentent les percentiles 25 et 75 des données accumulées pendant une journée, dont le numéro julien est donné en abscisse. Les limites inférieure et supérieure des barres d'erreur représentent les percentiles 10 et 90, la ligne horizontale à l'intérieure des boîtes est le percentile 50. Les valeurs non comprises entre les percentiles 10 et 90 sont représentées par des points. Elles donnent ainsi une idée des minima et maxima observés. On remarque les valeurs élevées que peuvent atteindre les concentrations d'ozone et de dioxyde d'azote.

L'influence des paramètres météorologiques sur les concentrations des différents polluants a été étudiée. La concentration de SO_2 est fortement dépendante de la direction du vent, comme le montre la Figure 2.26a, où on a représenté les concentrations horaires moyennes en fonction de la direction d'où venait le vent. Assez étonnamment, les concentrations de NO_2 et O_3 dépendent également de ce paramètre (Figure 2.26b, c). Cela signifierait que l'ozone présent à Bruxelles est influencé par les conditions météorologiques régionales régnant sur l'Europe centrale.

Des contacts ont été pris avec l'Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement (IBGE), qui se sont conclus par des échanges de données relatives aux mesures de pollution troposphérique en région bruxelloise. La Figure 2.27 compare les résultats obtenus avec les trois instruments présents et les données de l'IBGE pour les trois jours 19, 20 et 21 juillet 1995. En ce qui concerne les concentrations de SO_2 , O_3 et NO_2 , l'accord entre les trois instruments de mesure est très bon. Les résultats obtenus pour le NO_2 montrent le bon accord entre le FTS et le PDA. La station de mesure de l'IBGE que nous avons considérée, est située à Uccle, à environ 3 km du campus de l'ULB. De plus les deux points de mesure sont séparés par le Bois de la Cambre. Ceci pourrait expliquer certaines des différences observées. Ce graphique permet en outre de comparer les résultats obtenus pour le SO_2 par l'instrument PDA, en fonction de la zone spectrale enregistrée. Rappelons que, outre un spectre obtenu pour l'entièreté de l'intervalle spectral possible, un second spectre est enregistré en ne considérant que la partie UV du signal. Dès lors seule une partie de la barrette de photodiodes est considérée, la partie non utilisée étant à saturation. Bien que la détection limite ait augmenté pour SO_2 dans le cas du second spectre, puisque la quantité de signal reçue est plus élevée, l'erreur sur la concentration déduite de l'analyse ne semble pas avoir diminué. Elle reste comprise dans les deux cas entre 0.3 et 1 ppb.

Cette campagne a permis de mettre au point les programmes d'acquisition des spectres atmosphériques pour les trois instruments. Elle a également permis de mettre en évidence les carences présentées par certains des instruments : bruit de fond et courant noir plus important pour le PDA que ceux mesurés en laboratoire, désalignement progressif du système optique, automatisation non parfaite du miroir placé sur le toit du bâtiment de sociologie.

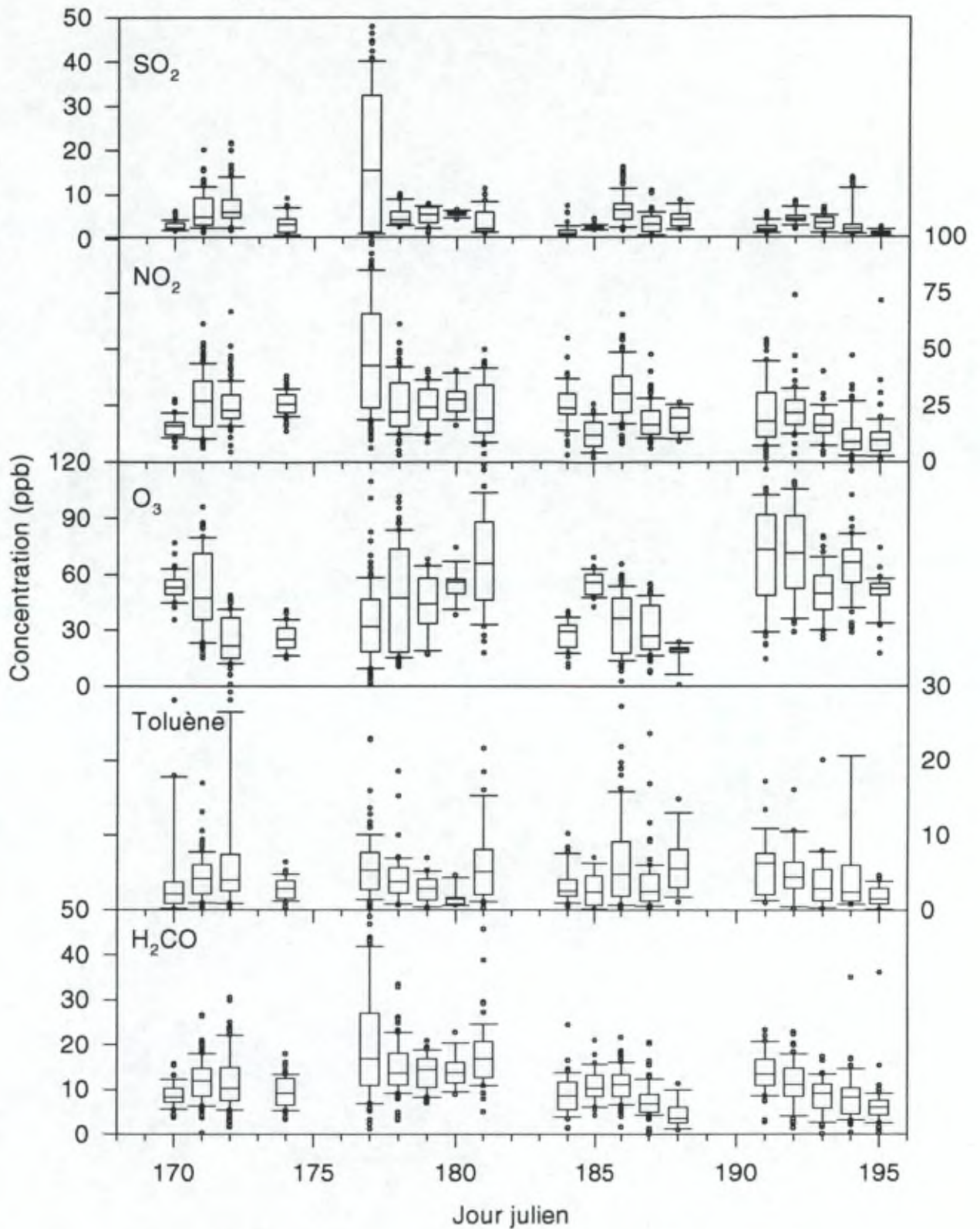


Figure 2.25 : Aperçu des concentrations de SO₂, NO₂ et O₃ au cours de la campagne de mesure.

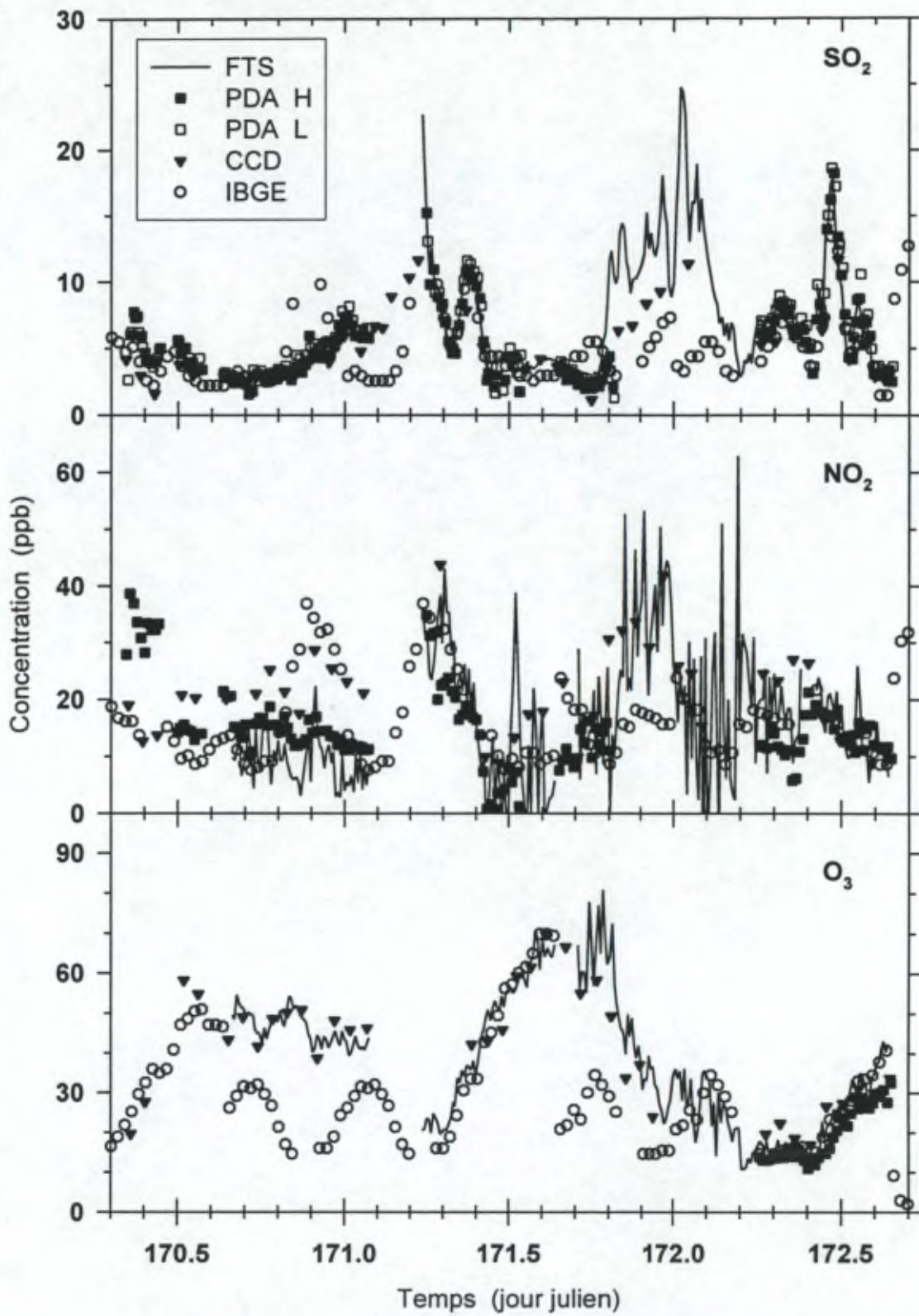


Figure 2.27 : Comparaison des données obtenues par les différents instruments.

2.5 CAMPAGNE IASB96

La campagne *IASB96* a été organisée à l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique entre le 6 décembre 1996 et le 2 février 1997. Le but poursuivi était l'étude des performances du spectromètre par transformée de Fourier lors de l'utilisation de très courts trajets optiques. Les instruments étaient installés sur le toit de l'Institut, long d'environ 50 m. Trois trajets de 50 m, 80 m et 110 m ont été utilisés, les deux derniers étant réalisés par l'emploi d'un miroir plan intermédiaire. Les instruments basés sur les spectromètres à réseau étaient également présents, bien que les résultats obtenus lors de la campagne *TOPAS94* aient montré que sur de si courtes distances il ne leur est pas possible d'obtenir des données de qualité.

Les caractéristiques des instruments sont comparables à celles utilisées lors de la campagne *ULB95*. Le fonctionnement du spectromètre par transformée de Fourier était cette fois complètement automatisé. Deux détecteurs (diode UV et diode GaP) ont permis l'enregistrement dans deux régions spectrales différentes. La diode UV, couvrant l'intervalle 25000-42000 cm^{-1} , a permis la mesure de SO_2 , O_3 et du toluène. L'utilisation de la diode GaP sur l'intervalle 18000-35000 cm^{-1} a amélioré considérablement la détection du NO_2 . Cette amélioration provient de ce que, d'une part l'intervalle utile enregistré par la diode GaP correspond à des structures fort intenses de NO_2 et que d'autre part, le signal mesuré par cette diode est plus élevé. L'enregistrement des deux spectres, chacun de 256 balayages pendant les mouvements aller et retour du miroir mobile, prenait environ 15 minutes. La Figure 2.28 présente l'évolution des concentrations des molécules détectées pour l'ensemble de la campagne.

Une étude détaillée [Nanga, 1997] de l'évolution de l'intensité du signal mesuré, du bruit de fond présent dans les spectres et de l'erreur introduite lors de l'analyse a mis en évidence les points suivants :

1. Les intensités mesurées avec les trois distances se répartissent sur un même ensemble de valeurs, sans présenter de valeur moyenne bien définie. On n'observe donc pas la dépendance attendue en $(\frac{1}{L^2})$, si L représente la distance entre la lampe et l'instrument. L'intensité du signal mesuré est plus influencée par les conditions météorologiques.
2. Le bruit est essentiellement constant, indépendant de l'intensité de lumière reçue. Il est de l'ordre de 1.5×10^{-5} pour les deux diodes UV et GaP et pour des valeurs de l'intensité variant de 0.2 à 0.7 pour la diode GaP et de 0.02 à 0.15 pour la diode UV[†]. Le bruit est donc directement limité par le détecteur.

[†] Ces valeurs son exprimées en unité arbitraire, fournie après amplification et conversion du signal mesuré.

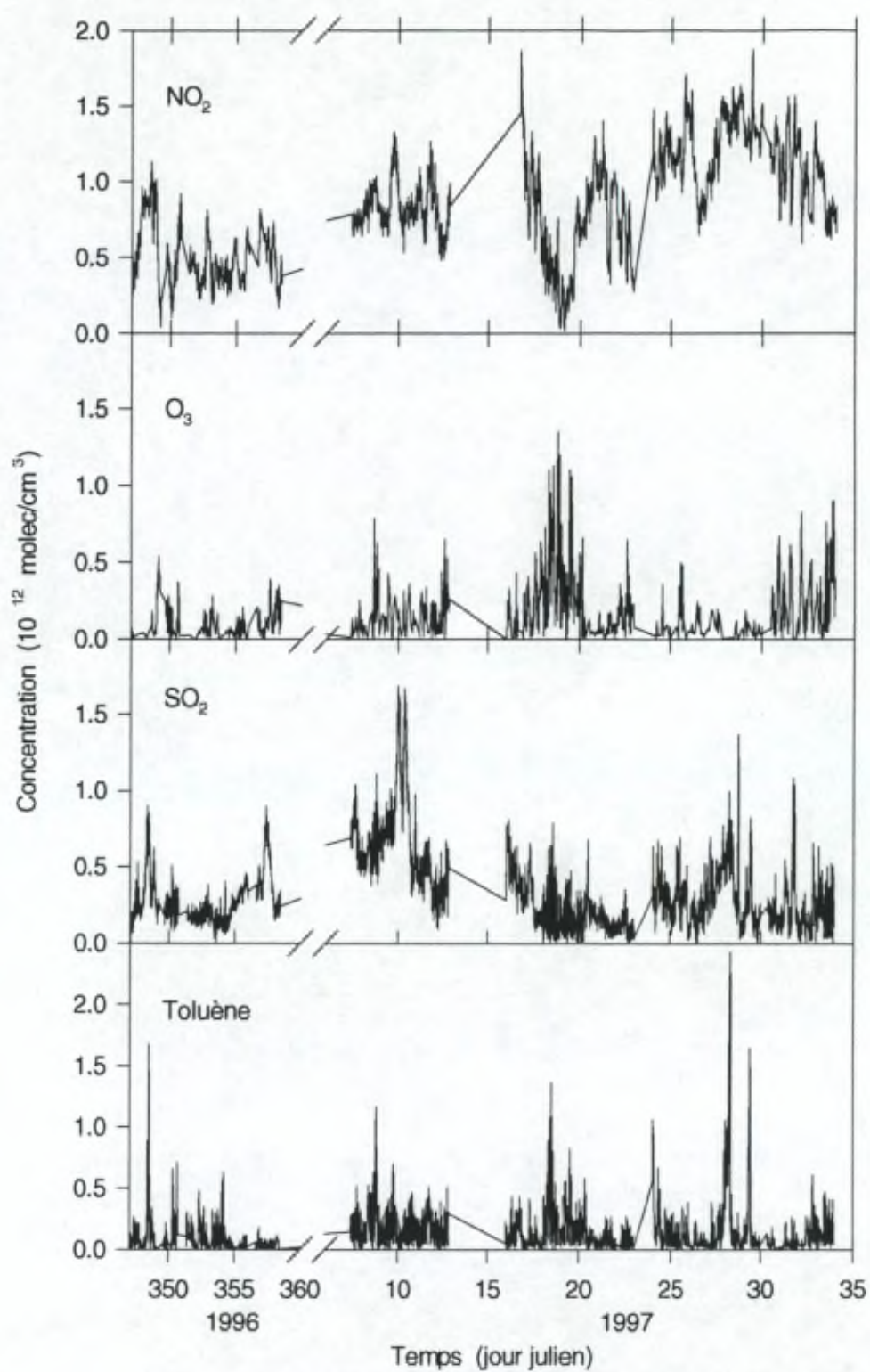


Figure 2.28 : Evolution des concentrations de NO₂, SO₂, O₃ et de toluène au cours de la campagne IASB96.

3. Dès lors, en considérant une valeur identique de l'intensité de lumière obtenue pour chacun des trajets optiques, les détections limites dépendent de la distance L par une loi simple ($n_{lim} + \frac{1}{L}$). Il ne semble donc pas exister de distance optimale pour la détection d'un constituant.
4. L'erreur commise sur la concentration est indépendante de la valeur de la concentration. Elle dépend uniquement de l'intensité du signal et de la quantité de bruit présente. L'erreur est calculée via la procédure de moindres carrés mise en oeuvre. Pour un système linéaire de la forme $y=ax$ ($y \equiv \ln\left(\frac{I_0}{I}\right), x = \sigma d$), l'erreur commise sur le paramètre a est proportionnelle à celle commise sur y . Dès lors, la relation entre l'erreur sur la concentration d'un constituant (σ) et le bruit présent dans un spectre d'intensité I , est de la forme $\sigma + \frac{\text{bruit}}{I}$. Le bruit étant constant, cette relation se simplifie encore et devient $\sigma + \frac{1}{I}$. L'analyse de l'évolution de l'erreur en fonction de l'intensité du signal a permis de vérifier la validité de ce raisonnement.

Les mesures entreprises lors de la campagne *IASB96* ont démontré à nouveau les capacités du spectromètre par transformée de Fourier à mesurer de faibles concentrations sur de courts trajets optiques. L'utilisation d'une diode GaP a permis l'amélioration des mesures de NO_2 . L'analyse du bruit de fond et de l'erreur semble indiquer que contrairement à ce qui était attendu, il n'existe pas de distance optimale pour la détection de polluants troposphériques. D'autre part, le bruit est entièrement limité par le détecteur. Une façon de le réduire serait de refroidir ce dernier. Cependant des discussions avec le constructeur de l'appareil indiquent que des raisons techniques empêchent cette amélioration.

3. MESURE EN LABORATOIRE DE SECTIONS EFFICACES D'ABSORPTION

L'analyse quantitative de spectres atmosphériques tant troposphérique que stratosphérique requiert la connaissance de spectres de référence obtenus au laboratoire. Nous avons déjà mentionné, dans les chapitres précédents, l'influence de la qualité des sections efficaces d'absorption sur la précision des mesures des concentrations des constituants troposphériques.

Considérons par exemple la mesure de NO_2 dans la stratosphère. La spectroscopie dans le domaine visible est utilisée depuis longtemps pour mesurer le contenu vertical en NO_2 , c'est-à-dire la concentration intégrée depuis le niveau du sol jusqu'à la limite de l'atmosphère terrestre [Noxon, 1975; Solomon et al., 1987]. La quantité de NO_2 est habituellement déterminée à partir des structures d'absorption intenses situées entre 400 et 600 nm. Le besoin de sections efficaces de bonne qualité a été récemment illustré lors de campagnes internationales de mesures, centrées sur l'observation du NO_2 stratosphérique à l'aide de divers instruments UV-visible [Hoffmann et al., 1995; Vaughan et al., 1997]. Des différences allant jusqu'à 30% ont été observées entre les résultats des divers groupes et ont été attribuées en grande partie à la disparité des sections efficaces utilisées. D'autre part, une analyse détaillée des résidus obtenus après soustraction de la signature de NO_2 a montré la présence de structures résiduelles de NO_2 dans des régions spectrales où la section efficace dépend de la température. Sanders [1996] a mis en évidence que l'utilisation de sections efficaces mesurées à basse température réduisait considérablement les résidus (jusqu'à 50%). La détermination de la

section efficace du NO_2 et de sa dépendance à la température est donc primordiale pour l'amélioration des mesures atmosphériques.

D'autre part, des valeurs précises des taux de photodissociation de molécules telles que O_3 ou NO_2 sont nécessaires pour la modélisation de la chimie troposphérique et stratosphérique, et pour le calcul du bilan radiatif de l'atmosphère. Ces taux de photodissociation dépendent directement de la section efficace de la molécule considérée, et doivent être calculés pour les différentes conditions atmosphériques rencontrées dans la troposphère et la stratosphère. A nouveau, la connaissance de la dépendance de la section efficace à la température, et à la pression, est donc indispensable. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux molécules SO_2 , CS_2 et NO_2 , qui présentent toutes un intérêt atmosphérique.

Le dioxyde de soufre est une espèce minoritaire de l'atmosphère terrestre surtout présent dans la troposphère [Möhler and Arnold, 1992; Platt and Perner, 1980; Sandroni and Cerutti, 1977]. Les sources naturelles les plus importantes sont l'oxydation du disulfure de carbone (CS_2) et du sulfure de diméthyle ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) produit par le phytoplancton. Les éruptions volcaniques et les marais participent également à la production du SO_2 . Les sources anthropiques du SO_2 proviennent essentiellement de la combustion du charbon et de fuels, du traitement de minerais non-ferreux (particulièrement le cuivre), et de la culture sur brûlis. SO_2 a été détecté dans la stratosphère [Jaechke et al., 1976; Sagawa and Itoh, 1977; Krueger, 1983], où sa présence s'explique par transport depuis la troposphère, par injection directe lors d'éruptions volcaniques majeures et par la photooxydation de l'oxysulfure de carbone (COS) [Crutzen, 1976]. SO_2 serait également rejeté dans la stratosphère parmi les gaz de combustion des avions circulant dans la basse stratosphère [Hoffmann, 1991]. Son rôle dans la chimie atmosphérique est important puisque SO_2 est un précurseur à la formation de l'acide sulfurique, participant ainsi à l'augmentation de l'acidité des pluies [Bricker and Rice, 1993], et d'aérosols sulfatés. Ceux-ci influencent le climat de manière directe en renvoyant vers l'espace une partie du rayonnement solaire incident, et de manière indirecte en favorisant la formation de nuages, qui à leur tour modifieront l'albedo global de la terre. Les actions directe et indirecte ont toutes deux comme conséquence de refroidir l'atmosphère terrestre, contrebalançant ainsi l'effet des gaz dits à effet de serre. La présence de SO_2 dans des comètes [Kim and A'Hearn, 1991], sur Venus [Barker, 1979; Belton, 1982], sur Io [Bertaux and Belton, 1979; Ballester et al., 1990; Spencer and Schneider, 1996], sur Europe [Ockert et al., 1987] et récemment sur Callisto [Noll et al., 1997] a également été confirmée.

Le disulfure de carbone est émis par les océans, les sols et les végétaux, et par la combustion de charbon et autres fuels. Cette espèce joue un rôle particulier dans le cycle du soufre atmosphérique. En effet son oxydation produit du COS, espèce soufrée principale de la troposphère. COS est relativement inerte dans la troposphère et peut donc être transporté dans la stratosphère où se produit rapidement sa photodissociation. L'oxydation du soufre résultant de cette photodissociation contribue de manière non négligeable à la formation de la couche d'aérosols sulfatés située dans la stratosphère [Crutzen, 1976]. Il existe très peu de mesures de ce constituant. CS_2 a également été détecté dans les spectres de l'atmosphère de Vénus [Barker, 1979; Wayne, 1991].

Le dioxyde d'azote joue un rôle important dans la chimie de la troposphère et celle de la stratosphère. Il est essentiellement produit par l'oxydation du monoxyde d'azote dans la troposphère, où il représente la source principale d'ozone. Il est en outre un précurseur de l'acide nitrique, qui joue un rôle primordial dans l'acidification de notre environnement. Son rôle dans la photochimie de la stratosphère a été mis en évidence par Crutzen [1970]. Outre son action catalytique lors de la destruction de l'ozone, NO_2 contrôle la quantité de ClO qui à son tour influence la perte d'ozone via le cycle catalytique du chlore. Il contrôle également la quantité de ClONO_2 , un important réservoir stratosphérique de chlore. NO_2 joue ainsi un rôle prépondérant dans le couplage des familles chimiques NO_x et ClO_x .

Les instruments utilisés dans le domaine UV-visible pour les mesures des concentrations de polluants atmosphériques opèrent pour la plupart avec des résolutions comprises entre 0.3 et 1.5 nm [Hofmann et al., 1995; Camy-Peyret et al., 1996]. Cependant de nombreuses expériences atmosphériques exigent des sections efficaces mesurées avec une meilleure résolution, par exemple 0.02 nm, de manière à fournir des résultats plus précis lors de la convolution de ces sections efficaces avec la fonction instrumentale de l'appareil. L'emploi de sections efficaces dans un contexte atmosphérique implique donc leur mesure sur le plus large intervalle spectral possible (240 - 600 nm) avec une résolution de l'ordre de 0.02 nm.

L'utilisation d'un spectromètre par transformée de Fourier permet de répondre au mieux à ces exigences de résolution et d'intervalle spectral, tout en assurant une grande précision et reproductibilité de l'échelle des nombres d'onde.

Dans ce chapitre nous détaillons les instruments et les techniques utilisés pour la mesure des sections efficaces d'absorption. Nous exposons ensuite les résultats obtenus pour les molécules SO_2 , CS_2 et NO_2 . Le cas du NO_2 sera traité plus en détail, puisque nous avons également analysé la dépendance de la section efficace à la température et à la pression. Pour chacune des molécules étudiées, les résultats obtenus sont comparés avec des données existant dans la littérature.

3.1 TECHNIQUES DE MESURE ET INSTRUMENTATION

L'appareillage typique utilisé pour la mesure des sections efficaces d'absorption est constitué d'une source de lumière, d'une cellule contenant le gaz étudié et de l'instrument de mesure. La loi de Beer-Lambert exprime la dépendance entre les intensités de lumière incidente $I_0(\lambda)$ et mesurée $I(\lambda)$ et la section efficace du gaz absorbant :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-n\sigma(\lambda)d] \quad (3.1)$$

La section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$ est une caractéristique intrinsèque de l'espèce et représente la probabilité d'absorber un quantum d'énergie.

On définit l'absorbance en logarithme népérien par la relation suivante :

$$A(\lambda) = -\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) \quad (3.2)$$

La relation de Beer-Lambert, telle qu'exprimée par la relation (3.1), est d'application pour autant que le milieu absorbant soit homogène et que les phénomènes de diffusion de la lumière soient négligeables. Des divergences peuvent apparaître entre la réalité et l'expression de cette loi, lorsque par exemple des réactions de dissociation ou d'association existent entre les molécules du milieu, ou si une déviation par rapport à la loi des gaz parfaits est observée. On peut également constater une saturation des bandes d'absorption si la quantité de lumière est trop importante. L'effet de la température sur la section efficace est multiple. Une variation de température provoque une modification de la distribution dans les états énergétiques des molécules et de l'équilibre chimique à l'intérieur de la cellule, donc de la concentration des divers composants.

Plusieurs problèmes se posent lors de la mesure de sections efficaces. Ils sont liés d'une part à l'instrumentation et d'autre part à la molécule étudiée. Citons par exemple la sensibilité de l'appareil de mesure à la température, qui pourrait modifier légèrement son alignement optique, la qualité et la reproductibilité de l'échelle des longueurs d'onde, la résolution, le bruit associé à l'électronique d'acquisition ou au détecteur. La stabilité de la température et de la pression est également primordiale. La détermination de la pression du gaz étudié peut être compliquée par la présence d'autres composés dans la cellule. Dans le cas du NO_2 par exemple, il faut tenir compte de la présence inévitable de son dimère N_2O_4 , en équilibre chimique avec NO_2 . Il faut tenir compte des dépendances des pressions partielles et des sections efficaces vis-à-vis de la température et de la pression.

Les mesures de sections efficaces effectuées au cours de ce travail ont été obtenues à l'aide de deux spectromètres par transformée de Fourier (BRUKER IFS120HR et BRUKER 120M) décrits au Chapitre 1. Nous expliciterons les conditions d'utilisation des deux instruments lors de la mesure de chacune des molécules traitées.

3.2 SO₂

Dans son état fondamental, SO₂ est une molécule non linéaire appartenant au groupe de symétrie C_{2v} comprenant un axe de rotation C₂ de 180°, et deux plans de symétrie σ_v (Figure 3.1). Son état électronique fondamental est de symétrie A₁ et est caractérisé par une distance S-O de 1.43 Å et un angle OSO de 120°.

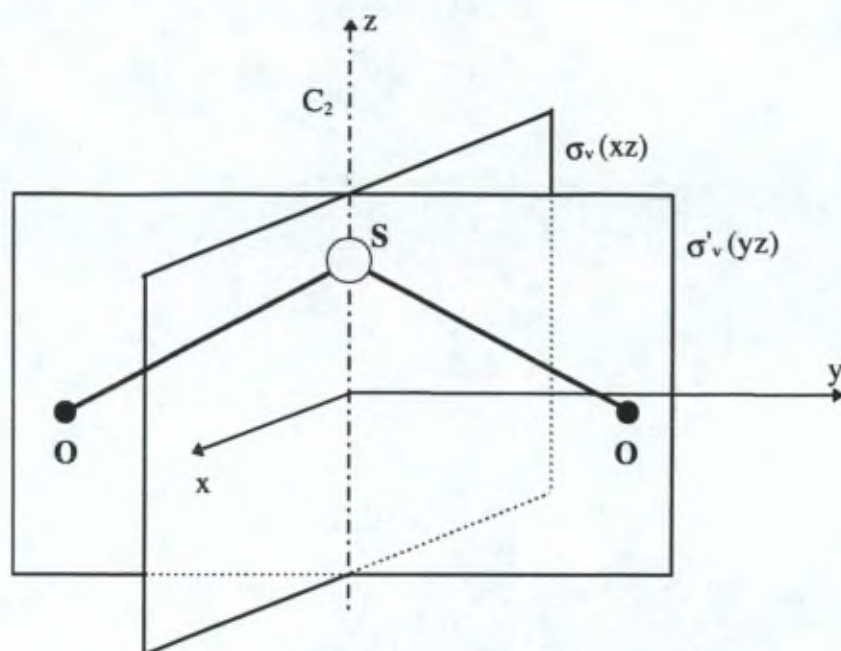


Figure 3.1 : Symétries de la molécule SO₂.

SO₂ possède 3 modes normaux de vibration décrits à la Figure 3.2. Il s'agit de l'élongation S-O (ν₁), du pliage symétrique (ν₂) et du pliage anti-symétrique (ν₃).

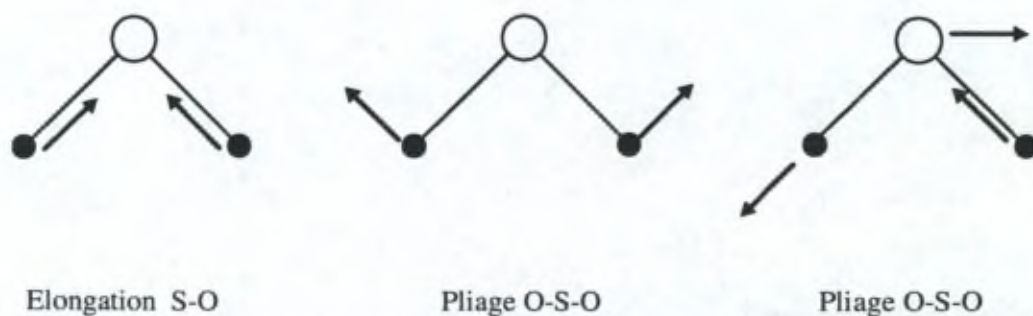


Figure 3.2 : Modes de vibration de la molécule SO₂.

On distingue trois régions principales d'absorption dans le spectre UV-visible de SO_2 : un système de faible intensité entre 330 et 410 nm, une absorption plus intense entre 250 et 320 nm et un système de très grande intensité entre 170 et 230 nm.

L'absorption entre 330 et 410 nm résulte d'une transition de l'état fondamental vers l'état triplet $^3\text{B}_1$. Une analyse vibrationnelle et rotationnelle détaillée de ce système [Brand et al., 1971; Brand et al., 1973] suggère l'existence de deux autres états triplets $^3\text{A}_2$ et $^3\text{B}_2$.

Hamada and Merer [1975] ont montré que l'absorption dans la région s'étendant de 250 à 320 nm résultait de deux transitions électroniques de l'état fondamental vers les états $^1\text{A}_2$ et $^1\text{B}_1$. La première $\tilde{\text{A}}^1\text{A}_2\text{-X}^1\text{A}_1$, interdite, provient de l'existence de forts couplages vibroniques par l'intermédiaire du mode de vibration ν_3 et est fortement perturbée par la présence de l'état $^1\text{B}_1$. La transition permise $\text{B}^1\text{B}_1\text{-X}^1\text{A}_1$ est tellement perturbée qu'aucune analyse vibrationnelle ou rotationnelle n'est possible. Elle forme un continuum tant elle est composée de nombreuses bandes superposées.

Enfin SO_2 présente une absorption très intense dans la région de 220 nm attribuée à la transition $\text{C}^1\text{B}_2\text{-X}^1\text{A}_1$ suite aux calculs théoriques de Hillier and Saunders [1971]. Cette attribution a ensuite été confirmée expérimentalement par Brand et al. [1976].

Nous nous sommes intéressés à la région s'étendant de 30000 à 40000 cm^{-1} (250 - 330 nm), qui concerne les transitions $\tilde{\text{A}}^1\text{A}_2\text{-X}^1\text{A}_1$ et $\text{B}^1\text{B}_1\text{-X}^1\text{A}_1$. Notre travail a consisté à enregistrer le spectre d'absorption du SO_2 dans des conditions proches de celles existant dans l'atmosphère terrestre.

La section efficace d'absorption du SO_2 dans cette région a déjà été mesurée à différentes résolutions et sous différentes conditions de température. Warneck et al [1964] ont mesuré l'absorption de SO_2 entre 185 et 315 nm avec un monochromateur McPherson de 2.2 m de focale. Leur résolution annoncée est de 0.1 nm, mais l'analyse de leurs résultats montre que la résolution effective est bien plus grande.

Thompson et al. [1975] ont analysé la région de 296.2 à 301.75 nm à haute résolution (0.03 nm) à l'aide d'un laser à colorant doublé en fréquence comme source et un monochromateur de 0.75m de focale pour la mesure des longueurs d'onde.

Woods et al. [1980] ont également utilisé un laser à colorant doublé en fréquence pour mesurer la section efficace du SO_2 entre 297 et 301 nm. Leur résolution annoncée est de 0.002 nm.

Brassington [1981] a analysé la région spectrale de 290 à 317 nm avec un laser à colorant doublé en fréquence. Les longueurs d'onde ont été mesurées à l'aide d'un monochromateur de 1 m de focale, permettant une résolution de 0.05 nm. La reproductibilité de l'échelle des longueurs d'onde est estimée à ± 0.01 nm.

Wu and Judge [1981] ont effectué des mesures dans l'intervalle 299-339 nm, à une résolution de 0.06 nm. Ils ont ainsi montré que les mesures de Warneck et al. présentaient un décalage en longueur d'onde variant de 0.1 à 0.5 nm.

McGee and Burris [1987] ont étudié la dépendance de la section efficace du SO_2 en fonction de la température. Ils ont enregistré l'absorption de SO_2 sur l'intervalle 300-320.4 nm à 210 et 295 K. Ces auteurs ont utilisé une lampe à deutérium couplée à un monochromateur de 0.6 m de focale. La calibration est basée sur le spectre émis par une lampe à Hg basse pression. Ils ont estimé l'erreur sur leur échelle des longueurs d'onde à ± 0.01 nm. Ils ont montré que la section efficace augmente au niveau des pics

d'absorption et diminue dans les régions se trouvant entre ces pics lorsque la température diminue.

Thomsen [1990] a effectué des mesures à haute résolution (meilleure que 0.003 nm) à l'aide d'un laser à colorant excité par un laser excimer. Ses données couvrent l'intervalle de 265 à 298 nm.

Hearn and Joens [1991] ont étudié la section efficace de SO₂ entre 228 et 339 nm à 300K.

Ahmed and Kumar [1992] ont étudié les régions s'étendant de 188 à 231 nm et 278.7 à 320 nm à l'aide d'un monochromateur de 0.2 m de focale. La résolution de ces données est de 0.2 nm.

Récemment, Prahlad et al. [1996] ont étudié la dépendance de la section efficace de SO₂ en fonction de la température. Ils ont effectué des mesures entre 280 et 320 nm, et à des températures comprises entre 220 et 300 K. Leur résolution est de 0.1 nm. Ils ont observé une dépendance vis-à-vis de la température, dont l'effet serait différent suivant les bandes d'absorption considérées. Ils ont en effet montré que l'intensité de certaines bandes augmentait avec la température, pour d'autres elle diminue, pour d'autres encore elle semble indépendante de la température.

Les conditions expérimentales et une estimation des erreurs sur les mesures pour ces différentes données sont résumées dans le Tableau 3.1. De nombreuses différences existent entre les données de la littérature (voir par exemple la compilation faite par Manatt and Lane [1993]), tant au niveau des valeurs de la section efficace que des échelles de longueurs d'onde. Il nous a donc semblé intéressant de mesurer la section efficace du SO₂ sur l'intervalle 250-330 nm, à l'aide d'un spectromètre par transformée de Fourier de manière à obtenir une meilleure qualité de l'échelle des longueurs d'onde. Dans le chapitre suivant nous exposerons les conditions expérimentales que nous avons utilisées pour ces mesures ainsi que les résultats obtenus. Nous détaillerons également les comparaisons que nous avons effectuées avec les différentes valeurs de la littérature.

	Intervalle (nm)	Résolution (nm)	Température (K)	Description de l'appareillage	Erreur
Warneck et al., 1964	185-315	0.1 ^a	295 ^b	lampe Hg + monochromateur 2.2m	
Thompson et al., 1975	296.2-301.75	0.02	295 ^b	laser à colorant doublé en fréquence	2% (±0.01 nm)
Woods et al., 1980	297-301	0.002	293	laser à colorant doublé en fréquence double beam ^d	6% (±0.002 nm)
Brassington, 1981	290-317	0.05	292-300 ^c	laser à colorant doublé en fréquence single et double beam ^d	3% (±0.01 nm)
Wu and Judge, 1981	299-339	0.06	294	radiation synchroton + monochromateur 1m	10% (±0.05 nm)
McGee and Burris, 1987	300-320	0.03	210 295	lampe deutérium + monochromateur 0.6m	2% - 10% (±0.01 nm)
Thomsen, 1990	265-298	0.003	295	laser à colorant pompé par un laser eximer double beam ^d	4% (±0.004 nm)
Hearn and Joens, 1991	228-339	0.06	300	lampe deutérium ou tungstène + spectrophotomètre	4% (±0.03 nm)
Ahmed and Kumar, 1992	279-320	0.2	300	lampe à arc à argon + monochromateur 0.2m double beam ^d	3% (±0.03 nm)
Prahlad et al., 1996	280-320	0.1	220, 240, 260, 280, 300	lampe à arc à argon + monochromateur 1m double beam ^d	4%

^a Résolution annoncée par les auteurs

^b Donnée non spécifiée par les auteurs

^c Les résultats publiés par Brassington sont une moyenne de plusieurs mesures effectuées à des températures comprises entre 292 et 300K

^d 'double beam' signifie que le faisceau de lumière incident est séparé en deux composantes, l'une traversant la cellule d'absorption, et l'autre étant directement envoyée sur un second détecteur, permettant ainsi la mesure simultanée des quantités I et I₀. Lors d'une expérience 'single beam' les mesures de I et I₀ se font obligatoirement successivement.

Tableau 3.1 : Conditions expérimentales des différentes mesures de la section efficace de SO₂ provenant de la littérature.

3.2.1 Montage expérimental

Le schéma du montage expérimental est représenté à la Figure 3.3. Il est constitué de la source (lampe à arc au xénon de type "ozone free"), du spectromètre BRUKER IFS120HR, de la cellule et du système de mise sous vide et de remplissage de la cellule.

Deux cellules de longueurs différentes (5.15 et 21.1 cm) ont été utilisées. Ces cellules ont été développées au laboratoire de Chimie Physique Moléculaire [Hurtmans et al., 1993]. Leurs caractéristiques seront brièvement décrites ici. Le corps de la cellule est en aluminium anodisé; les fenêtres sont en quartz. La mesure de la pression y est effectuée au moyen d'un manomètre à capacitance de type MKS Baratron (100-mbar à fond d'échelle) stabilisé en température. Ce capteur est caractérisé par une erreur inférieure à 0.02% dans la gamme de pressions de 10 à 100 mbar. L'erreur sur la lecture peut atteindre 1% pour des valeurs de pression comprises entre 1 et 10 mbar. La température du gaz à l'intérieur de la cellule est contrôlée par un capteur dont la précision est de 0.2 K dans le domaine de températures utilisées lors de ce travail. La cellule peut être stabilisée en température (± 1 K) par passage de liquide à travers la double paroi. Ces cellules sont placées directement dans un des compartiment du spectromètre.

Le SO₂ (Union Carbide, pureté 99.98%) est introduit sans purification supplémentaire dans la cellule et sa pression partielle est mesurée. Un gaz, O₂ ou Ar, est alors introduit de manière à obtenir une pression totale de 1 atmosphère. Chaque spectre résulte de la somme de plusieurs balayages, dont le nombre a été choisi de manière à réduire le bruit tout en conservant un temps total d'enregistrement relativement court. Ces balayages ont été enregistrés en 4 blocs, moyennés en fin de mesure pour obtenir le spectre final. Les spectres ont été enregistrés uniquement pendant le mouvement avant du miroir mobile du spectromètre. Aucune fonction d'apodisation n'a été appliquée. Les conditions expérimentales sont reprises dans le Tableau 3.2. Des spectres de références (I₀) avec la cellule uniquement remplie d'une atmosphère soit d'oxygène soit d'argon, ont été enregistrés avant et après l'enregistrement des spectres d'absorption du SO₂, de manière à tenir compte de l'évolution de l'émission de la lampe au cours du temps.

Notre montage expérimental est tel qu'une grande quantité de lumière traverse l'échantillon étudié. Cette irradiation pourrait entraîner la décomposition du gaz analysé ou pourrait enclencher une série de réactions photochimiques. Il est donc important d'en analyser l'influence sur l'échantillon. Il existe plusieurs réactions d'excitation ou de décomposition du SO₂ pouvant se produire suite à l'illumination par une source UV-visible. La photodissociation du SO₂



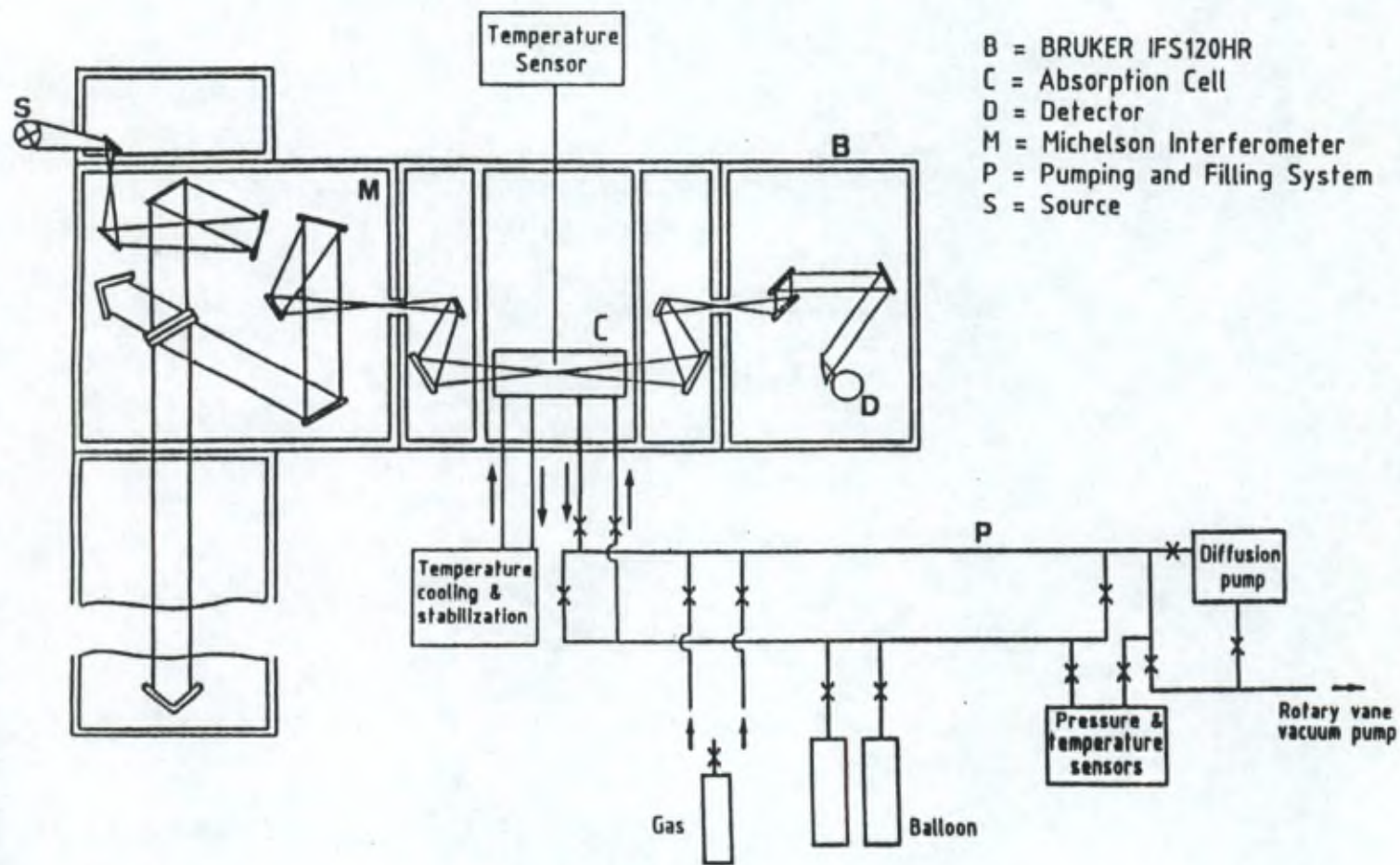


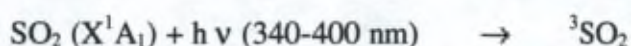
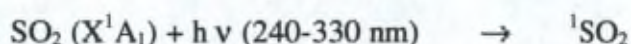
Figure 3.3 : Montage expérimental pour la mesure de la section efficace de SO_2 .

Résolution cm ⁻¹	Température K	Pression torr	Longueur cm	Gaz Buffer l atm	Nombre de balayages	Temps de mesure, min	Détecteur	Région spectrale , cm ⁻¹
16	296	1.47	21.1	O ₂	1024	15	GaP diode	25000-35000
16	295	1.24	21.1	O ₂	4096	90	UV diode	30000-40000
16	294	1.49	21.1	Ar	1024	15	Si diode	20000-37000
16	294	6.27	5.15	Ar	1024	15	Si diode	20000-37000
16	294	9.34	5.15	Ar	4096	90	UV diode	30000-40000
16	294	7.97	5.15	Ar	2048	45	UV diode	30000-40000
2	295	0.77	21.1	O ₂	4096	180	UV diode	30000-40000

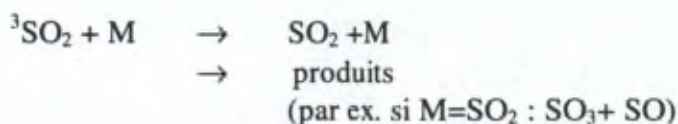
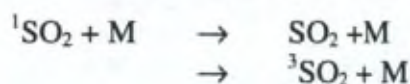
Tableau 3.2 : Conditions expérimentales pour l'enregistrement des sections efficaces du SO₂.

se produit pour des longueurs d'onde inférieures à 218 nm. Par l'utilisation d'une lampe xénon dite "ozone free", aucun rayonnement inférieur à 250 nm ne pénètre dans la cellule et la photodissociation du SO₂ ne peut donc s'y produire.

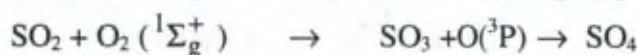
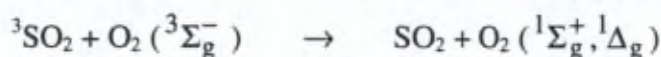
Cependant la molécule SO₂ peut passer de son état fondamental, de symétrie ¹A₁, à un état excité suite à l'absorption de lumière. Plusieurs transitions sont possibles :



¹SO₂ représente les états excités ¹A₂ et ¹B₁ et ³SO₂ représente l'état excité ³B₁. Rappelons que la formation de l'état ³B₁ est normalement interdite puisqu'il y a inversion de spin lors de l'excitation. Si on éclaire un échantillon de SO₂ avec un rayonnement de longueur d'onde comprises entre 240 et 330 nm, seuls les états excités ¹SO₂ sont formés. Une partie de ceux-ci subissent une désactivation vers l'état ³SO₂ (intersystem crossing) [Sidebottom et al., 1972]. Les états singulets réémettent également vers l'état X¹A₁. De plus, si la pression est élevée, un ensemble de processus de désactivation ou de dissociation collisionnelles sont à considérer.



En présence d'oxygène, on ne peut exclure l'existence des réactions suivantes [Sidebottom et al., 1972]:



Pour vérifier si la présence de O₂ comme gaz de remplissage provoquait une erreur systématique sur nos résultats, nous avons également enregistré des spectres en utilisant de l'argon pour obtenir la pression totale de 1 atmosphère (voir Tableau 3.2). Nous avons en outre refait certaines des expériences en modifiant le temps d'irradiation (de 15 à 90 minutes) et en travaillant avec différentes concentrations de SO₂ (de 0.8 à 10 torr). Ces expériences nous permettent d'affirmer qu'aucun phénomène photochimique ne s'est produit dans la cellule, ou en tout cas que leurs effets ne sont pas détectables et sont inclus dans la limite d'erreur.

La pureté du SO₂ utilisé pour ces mesures a été vérifiée grâce à l'enregistrement d'un spectre IR à haute résolution (0.005 cm⁻¹). Celui-ci nous a permis de déceler dans

l'échantillon des traces de NO₂ (<0.4%), de N₂O (<0.1%) et de CO₂ (<0.005%). L'estimation des proportions de chacune des impuretés a été obtenue par comparaison des intensités de raies mesurées dans l'IR avec les valeurs de la littérature (base de données HITRAN, [Rothman et al., 1992]).

3.2.2 Discussion des résultats

La section efficace d'absorption du SO₂ a été déterminée à température ambiante sur le domaine de 27000 à 40000 cm⁻¹ à partir de l'ensemble des spectres repris dans le Tableau 3.2. La Figure 3.4 représente le spectre obtenu à la résolution de 16 cm⁻¹ et la Figure 3.5 représente une portion du spectre enregistré à 2 cm⁻¹. Nous avons également reporté dans cette figure une mesure du bruit de fond. Celui-ci est nettement plus petit que les structures apparaissant dans le spectre.

3.2.2.1 Estimation de l'erreur

Nous avons tenu compte des facteurs suivants dans l'évaluation de l'erreur sur les mesures :

- erreur sur la mesure de la pression partielle du SO₂ et de la température,
- erreur sur la détermination de la longueur de la cellule,
- présence d'impuretés dans l'échantillon. Celle-ci est déterminée à partir de l'analyse du spectre IR
- erreur sur l'absorbance due au bruit, ainsi que
- les fluctuations de la source au cours du temps.

L'erreur sur l'absorbance des spectres mesurés à 16 cm⁻¹ est inférieure à 0.1% sur l'intervalle 31800-3700 cm⁻¹ et reste inférieure à 1% entre 30000 et 31800 cm⁻¹. Elle atteint cependant 2.5% dans les régions de 27500 à 30000 cm⁻¹ et de 37000 à 40000 cm⁻¹. Pour les spectres à 2 cm⁻¹, cette erreur est inférieure à 0.2% entre 31800 et 37000 cm⁻¹.

Nous avons estimé l'erreur introduite par la dérive de la source en analysant la variation d'intensité entre les deux spectres de référence enregistrés avant et après la mesure de l'absorption du SO₂. Elle est de l'ordre de 2%.

L'analyse chiffrée du bilan d'erreur est donnée dans le Tableau 3.3. L'erreur totale sur la section efficace d'absorption du SO₂, calculée d'après la relation (3.3), est de 2%.

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\delta P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2}}\right)^2 + \left(\frac{\delta T}{T}\right)^2 + \delta_{\text{impuretés}}^2 + \delta_{\text{source}}^2 + \delta_{\text{absorbance}}^2} \quad (3.3)$$

où d représente la longueur du chemin d'absorption, P_{SO_2} la pression partielle de SO_2 et T la température.

La reproductibilité de nos mesures a également été vérifiée en comparant toutes les sections efficaces mesurées à 16 cm^{-1} ainsi que celle mesurée à 2 cm^{-1} et dégradée à 16 cm^{-1} . Toutes ces mesures sont en accord endéans l'incertitude annoncée. Aucune erreur systématique, due par exemple à des phénomènes photochimiques n'a pu être mise en évidence.

	Erreur, %
	[31800-37000] cm^{-1}
Longueur de la cellule	0.5
Pression	1
Température	0.4
Impuretés	0.5
Dérive de la source	2
Absorbance	0.1
Erreur totale	$\pm 2.4\%$

Tableau 3.3 : Bilan d'erreur sur la section efficace d'absorption du SO_2 .

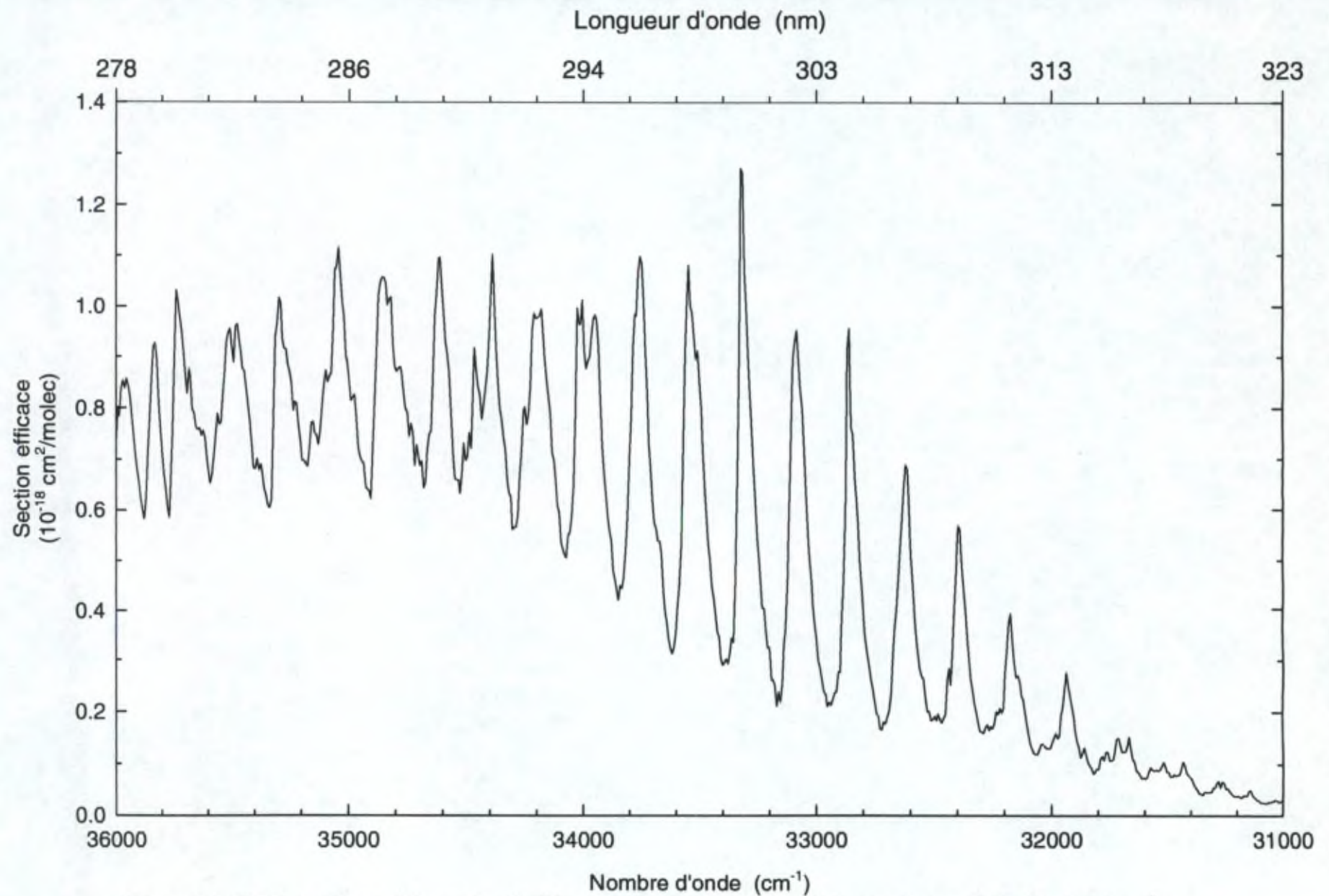


Figure 3.4 : Section efficace d'absorption du SO₂ mesurée à température ambiante et à une résolution de 16 cm⁻¹.

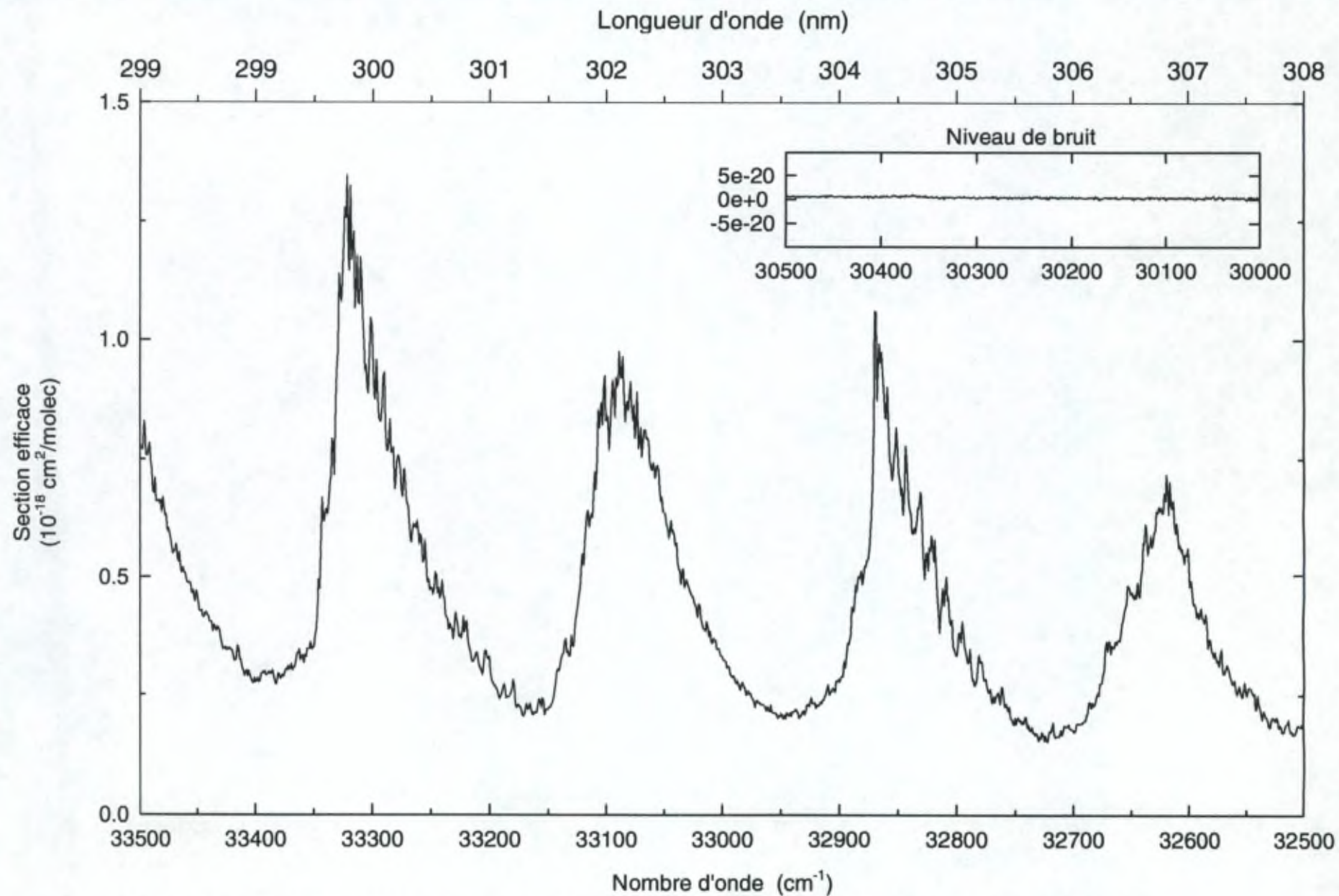


Figure 3.5 : Section efficace d'absorption du SO₂ mesurée à température ambiante et à une résolution de 2 cm⁻¹.

3.2.2.2 Comparaison avec les données de la littérature

La plupart des sections efficaces d'absorption de la littérature ont été mesurées à l'aide de spectromètres à réseau. Ces instruments présentent le désavantage de devoir faire appel à une calibration en longueur d'onde externe. Celle-ci est obtenue par l'enregistrement de spectres d'émission connus de lampes à raies. Souvent ces instruments ne peuvent enregistrer des spectres sur de larges intervalles spectraux en une seule expérience. Le spectre final résulte alors de la mise bout à bout de plusieurs enregistrements. Ceci peut introduire des discontinuités tant dans l'échelle de longueur d'onde que dans les valeurs de la section efficace.

Il nous semble opportun d'énoncer ici quelques remarques qui seront valables pour toutes les comparaisons que nous effectuerons entre des données recueillies par un spectromètre par transformée de Fourier et celles fournies par des spectromètres à réseaux, que ce soit pour SO_2 , CS_2 ou NO_2 .

1. Les résultats fournis par des spectromètres à réseaux sont généralement exprimés en fonction de la longueur d'onde dans l'air (λ_{air}). Celle-ci est reliée à sa valeur dans le vide (λ_{vac}) par la relation:

$$\lambda_{\text{vac}} = n \lambda_{\text{air}}$$

où n est l'indice de réfraction de l'air.

Le nombre d'onde (cm^{-1}) est par définition l'inverse de la longueur d'onde sous vide. Il est cependant habituel en spectroscopie atmosphérique de rencontrer la quantité $1/\lambda_{\text{air}}$.

Nos expériences ont toutes été menées avec l'instrument ouvert à la pression atmosphérique et les échelles de nombres d'onde sont donc définies dans l'air. Dans la suite, le terme nombre d'onde désignera un nombre d'onde dans l'air.

D'autre part, le passage d'une échelle de longueurs d'onde vers une échelle de nombres d'onde a pour conséquence de rendre l'échelle non linéaire et de ne pas conserver la dispersion et la résolution du spectre d'origine.

2. Le spectre mesuré est le résultat de la convolution de la section efficace théorique (celle qui serait obtenue avec une résolution infinie) et de la fonction instrumentale. Remarquons que, en toute rigueur, ce sont les quantités I et I_0 de l'équation (3.1) qui sont convoluées par la fonction instrumentale, et non pas σ directement. Il en résulte que la comparaison ne peut s'effectuer qu'entre spectres obtenus avec des résolutions identiques. Il faudrait en outre déconvoluer les spectres mesurés (I et I_0) par la fonction instrumentale. Ceci est théoriquement possible dans les cas d'un spectromètre par transformée de Fourier, puisque la fonction instrumentale est connue de manière analytique, mais est pratiquement impossible pour des spectromètres à réseau.

La solution que nous avons adoptée consiste à réduire la résolution d'un spectre par convolution avec une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est déterminée par la résolution souhaitée. Cependant cette solution n'est pas parfaite, puisqu'elle ne tient pas compte de la fonction instrumentale propre à chaque instrument. D'autre part, le problème soulevé au point 1, implique que la convolution doit avoir lieu avant la conversion de l'échelle des longueurs d'onde.

3. Une autre source de différences entre deux spectres provient de la qualité de l'échelle des longueurs d'onde proprement dite. Rappelons que l'échelle des nombres d'onde fournie par un spectromètre par transformée de Fourier est très précise et reproductible, à la différence de l'échelle des longueurs d'onde des spectromètres à réseau. Cette dernière peut être décalée, étirée ou déformée. De plus, comme ces spectromètres enregistrent des spectres sur des régions spectrales plus petites, des erreurs sont introduites lors de la jonction de deux régions successives.
4. En excluant le décalage possible entre les deux échelles des longueurs d'onde, deux sections efficaces peuvent être différentes au niveau de leur amplitude. Cette différence peut apparaître comme un facteur multiplicatif ou comme un décalage (offset). Un facteur multiplicatif peut avoir été introduit lors de la détermination de la pression partielle du gaz, suite par exemple à une erreur systématique de la jauge de mesure ou à la présence d'impuretés dans l'échantillon dont on ne tiendrait pas compte. La présence d'un offset peut aussi provenir de l'électronique associée au détecteur ou encore de la dérive progressive de l'intensité émise par la source.

En résumé, la comparaison entre deux sections efficaces doit tenir compte de différences au niveau de l'échelle de longueurs d'onde, de la résolution, de la dispersion, de la présence de "collages" éventuels de portion de spectres, d'un offset ou d'une différence au niveau des amplitudes.

Les valeurs de la section efficace de SO_2 que nous avons mesurées ont été comparées avec celles de la littérature, dont un résumé des caractéristiques est repris au Tableau 3.1. Pour chaque série de données, nous avons comparé les valeurs des sections efficaces absolues du présent travail et celles de la littérature (respectivement courbe noire et pointillé rouge des cadres supérieurs de la Figure 3.6 à la Figure 3.11). Nous avons également représenté les différences absolues entre les deux séries de mesures (cadre inférieur des mêmes figures).

La comparaison de nos résultats à 16 cm^{-1} avec ceux obtenus par Brassington [1981] montre un très bon accord entre les deux séries de mesures (Figure 3.6). Les données de Brassington ont été convoluées de manière à réduire légèrement leur résolution (0.05 nm). Sur l'ensemble de l'intervalle spectral, l'écart est pratiquement constant et ne dépasse pas 5%. Les structures qui apparaissent à la Figure 3.6b proviennent de la convolution des sections efficaces.

Nous avons également comparé nos valeurs avec celles mesurées par McGee and Burris [1987]. Ces données présentent un niveau de bruit important que nous avons réduit par un lissage sur 3 points. Les différences absolues (Figure 3.7) sont de l'ordre de $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{molec}$ pour les nombres d'onde inférieurs à 32700 cm^{-1} . Elles atteignent cependant 20% ensuite au niveau des pics. Au delà de 32700 cm^{-1} , l'échelle des longueurs d'onde de McGee and Burris est décalée de 5 cm^{-1} et les valeurs de la section efficace sont plus basses.

Thomsen [1990] a mesuré la section efficace de SO_2 entre 265 et 298 nm avec une résolution annoncée de 0.003 nm. Cependant une comparaison directe de ces données avec nos valeurs montre que la résolution des données en notre possession est équivalente à 16 cm^{-1} . Les données de Thomsen n'ont donc pas été convoluées. Le

résultat de la comparaison est représenté à la Figure 3.8. Les valeurs de Thomsen sont en bon accord (différence inférieure à 2%), excepté pour des nombres d'onde supérieurs à 37400 cm^{-1} , où les différences atteignent 10%.

Nos valeurs ont également été comparées avec celles de Hearn and Joens [1992]. Ces données couvrent l'intervalle 230-340 nm et ont été obtenues avec une résolution de 0.06 nm. Elles ont été comparées à nos valeurs sans effectuer de dégradation préalable de la résolution. Ces données semblent (Figure 3.9) en bon accord dans les régions situées entre deux pics d'absorption, mais sont systématiquement plus petites aux maxima. Ceci ne peut pas s'expliquer entièrement par le fait que la résolution que nous avons utilisée (16 cm^{-1}) est légèrement meilleure, ni par le fait que les deux mesures aient été effectuées à des températures différentes.

Nous avons également comparé nos résultats obtenus à plus haute résolution avec les données de Thompson et al. [1975] et de Woods et al. [1980].

Les résultats de la comparaison avec les données de Thompson et al. sont présentés à la Figure 3.10. La résolution de ces données étant moins bonne que 2 cm^{-1} , nos données ont été convoluées de manière à diminuer leur résolution. Les données de Thompson et al. sont systématiquement plus grandes de 9%.

Les données de Woods et al. sont comparées à nos valeurs à la Figure 3.11. L'écart moyen entre les deux séries de données est de 7%, les valeurs de Woods et al. étant systématiquement plus élevées. La résolution annoncée par ces auteurs est de 0.002 nm. Cependant les données semblent en contradiction avec une telle résolution. De plus, il n'est pas clair que la dispersion utilisée par ces auteurs ait été constante sur la totalité de leur intervalle spectral.

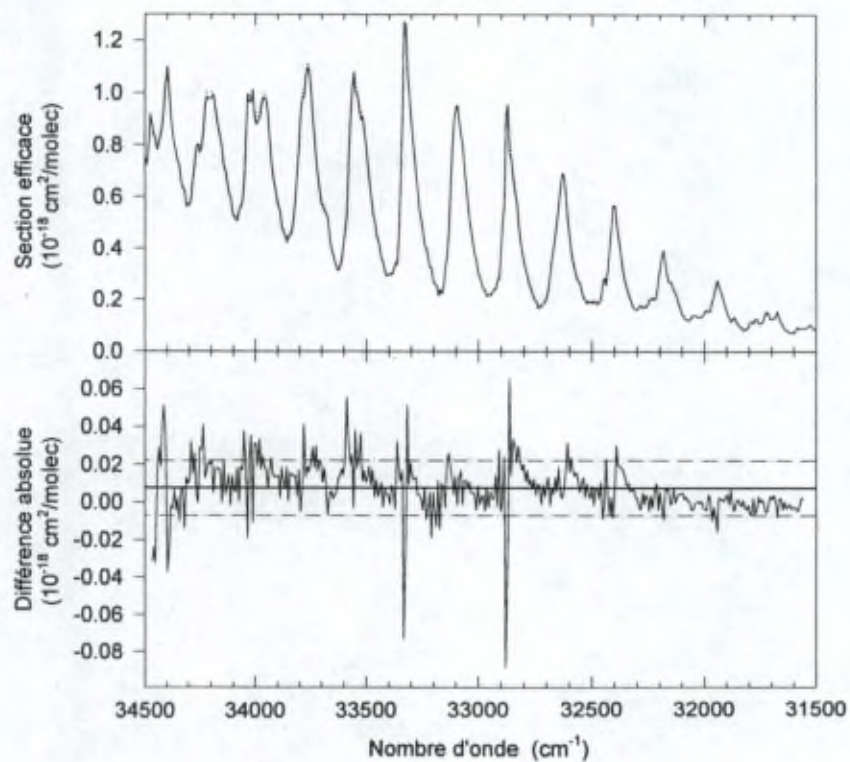


Figure 3.6 : Comparaison des valeurs de la section efficace d'absorption du SO₂ mesurée à 16 cm⁻¹ et celles de Brassington [1981]

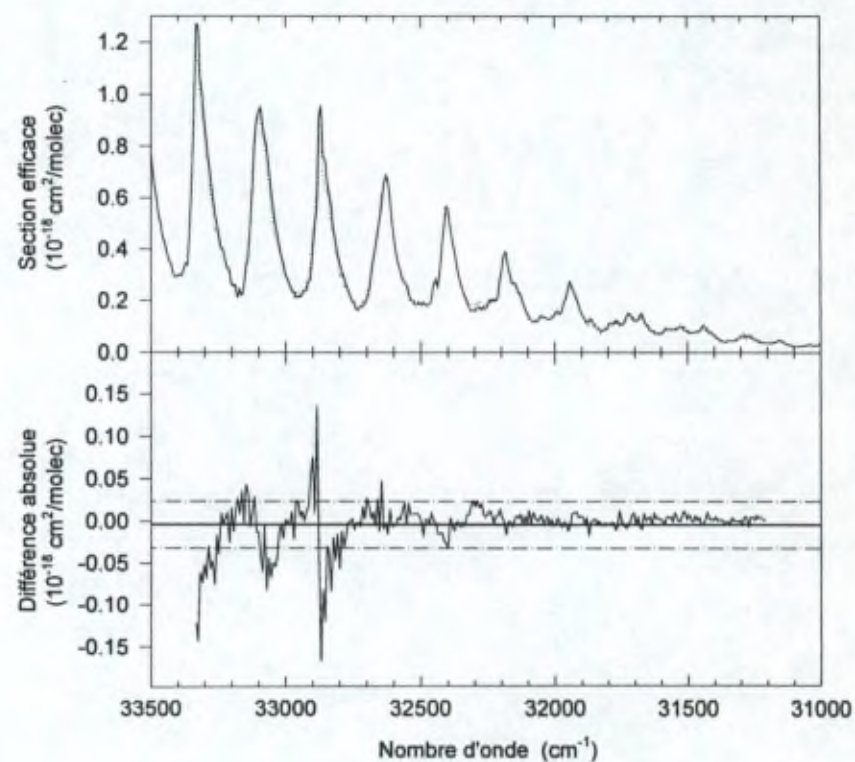


Figure 3.7 : Comparaison des valeurs de la section efficace d'absorption du SO₂ mesurée à 16 cm⁻¹ et celles de McGee and Burris [1987]

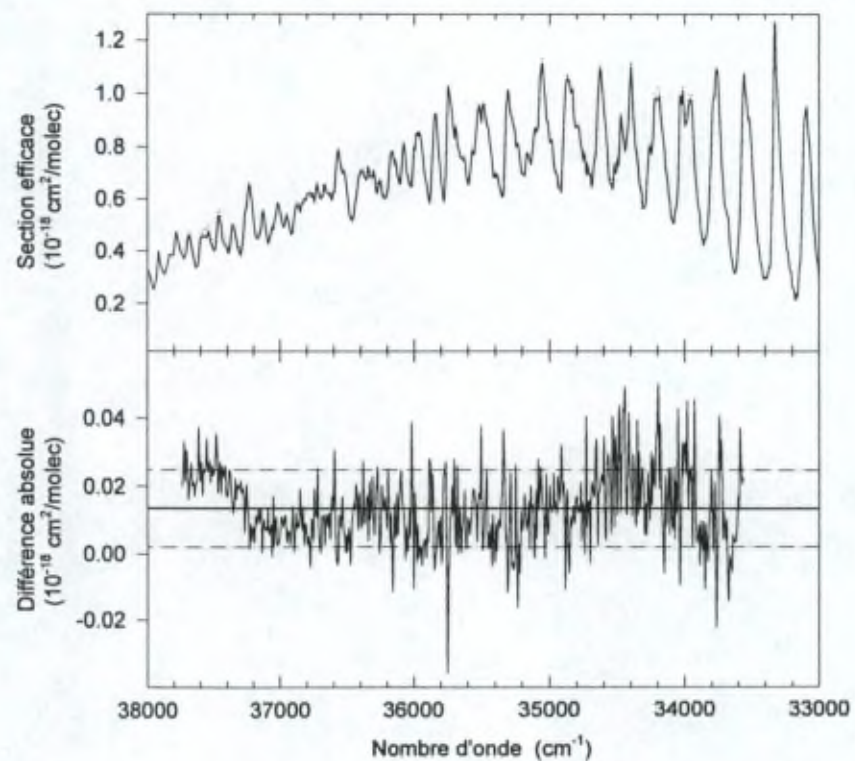


Figure 3.8 : Comparaison des valeurs de la section efficace d'absorption du SO_2 mesurée à 16 cm^{-1} et celles de Thomsen [1990]

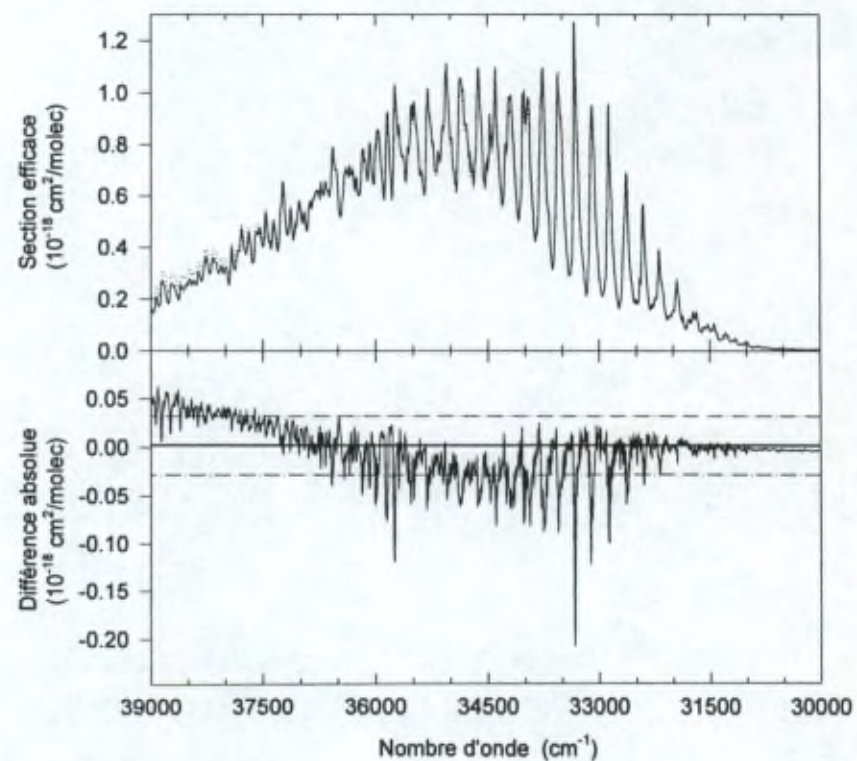


Figure 3.9 : Comparaison des valeurs de la section efficace d'absorption du SO_2 mesurée à 16 cm^{-1} et celles de Hearn and Joens [1992]

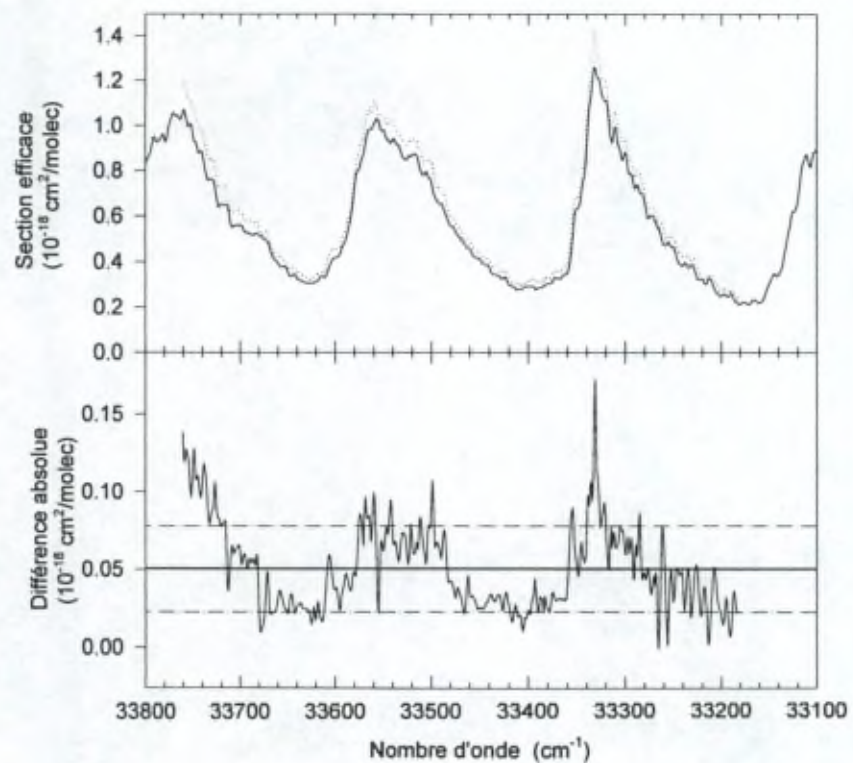


Figure 3.10 : Comparaison des valeurs de la section efficace d'absorption du SO_2 mesurée à 2 cm^{-1} et celles de Thompson et al. [1975]

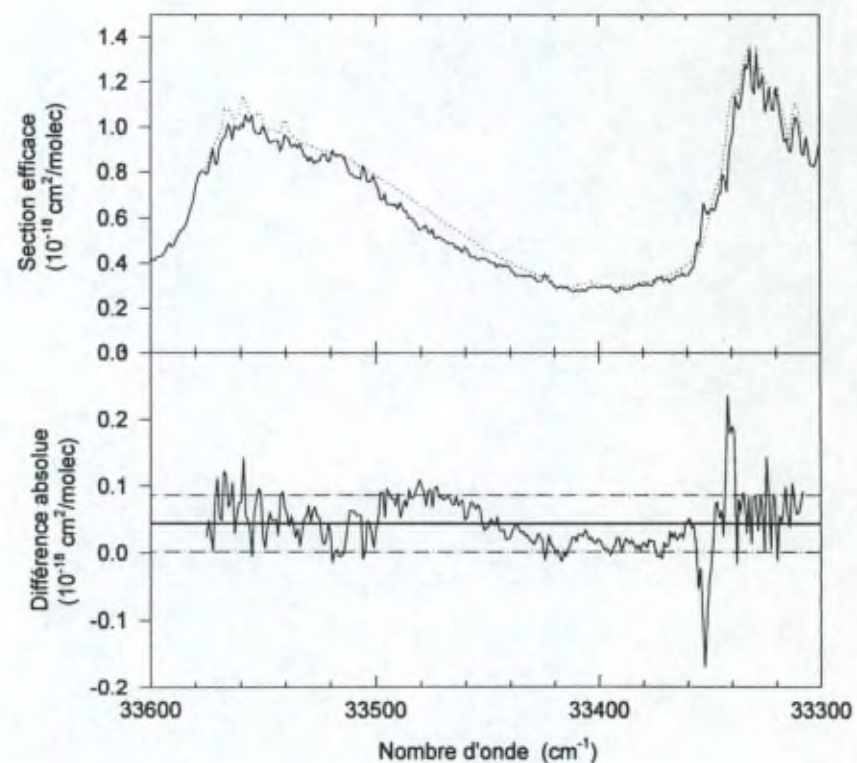


Figure 3.11 : Comparaison des valeurs de la section efficace d'absorption du SO_2 mesurée à 2 cm^{-1} et celles de Woods et al. [1975]

3.3 CS₂

CS₂ est une molécule triatomique possédant 16 électrons de valence. Dans son état fondamental, CS₂ est linéaire et appartient au groupe de symétrie D_{∞h}, caractérisé par un axe de symétrie C_∞, une infinité de plans de symétrie σ_v et un plan de symétrie σ_h (Figure 3.12). Les transitions observées dans le domaine UV-visible étudié au cours de ce travail, concernent des transitions interdites de l'état électronique fondamental vers des états excités, dans lesquels la molécule est pliée. Ces transitions sont complexes [Rabalais et al., 1970] et non pas encore été analysées complètement au niveau rovibronique.

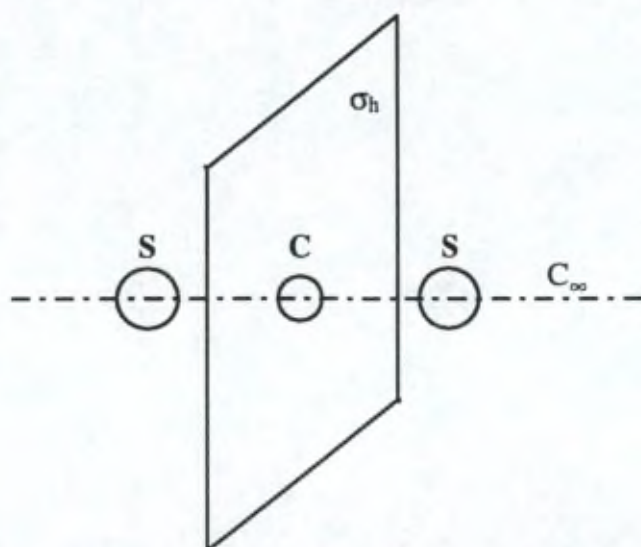


Figure 3.12 : Symétries de la molécule linéaire CS₂.

La section efficace de CS₂ a été mesurée à température ambiante à l'aide du dispositif expérimental décrit au chapitre 3.2.1. La cellule utilisée est cependant différente. Il s'agit d'une cellule en quartz de 20 cm de long non contrôlée en température. Un échantillon de CS₂ liquide est placé dans un des ballons du système de manipulation des gaz (voir Figure 3.3). Il est condensé à la température de l'azote liquide. Le système est alors mis sous vide de manière à éliminer les impuretés non condensées. Le ballon est ensuite réchauffé à la température de la pièce. CS₂ gazeux est introduit dans la cellule et sa pression partielle est mesurée. De l'air est ajouté de manière à obtenir une pression totale de 1 atmosphère. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 16 cm⁻¹ pendant le mouvement aller du miroir mobile. L'intervalle spectral couvert s'étend de 29000 à 35000 cm⁻¹. Le Tableau 3.5 résume les conditions expérimentales utilisées lors de ces mesures.

Le bilan d'erreur (Tableau 3.4) considère différentes sources possibles d'incertitude : erreur sur la longueur de la cellule, erreur de mesure de la pression et de la température, présence d'impuretés dans l'échantillon, dérive de la lampe et erreur due au bruit sur

l'absorbance. L'erreur totale commise sur la mesure de la section efficace du CS₂ est estimée à 3%.

	Erreur, %
	[29000-35000] cm ⁻¹
Longueur de la cellule	0.5
Pression	0.1
Température	0.4
Impuretés	1
Dérive de la source	3
Absorbance	1
Erreur totale	±3.3%

Tableau 3.4 : Bilan d'erreur sur la section efficace de CS₂.

La Figure 3.13 représente la section efficace du CS₂ mesurée à 16 cm⁻¹ de résolution. Les comparaisons avec les valeurs de Wu and Judge [1981] et de Hearn and Joens [1991], dont les caractéristiques sont reprises au Tableau 3.6, sont représentées respectivement à la Figure 3.14 et à la Figure 3.15. Wu and Judge ont effectué des mesures sur l'intervalle spectral de 318 à 350 nm, avec une résolution de 0.06 nm. La résolution effective de leurs données est en réalité inférieure. Une raison possible pourrait être un lent désalignement de leur spectromètre au cours des enregistrements. Nous avons donc réduit la résolution de nos résultats pour qu'elle corresponde à celle des données de Wu and Judge. L'accord entre les deux séries de mesure est bon au niveau de la position des structures d'absorption, mais les différences d'intensités atteignent 20%.

Hearn and Joens ont obtenu la section efficace du CS₂ à l'aide du même appareillage utilisé pour leurs mesures de la section efficace du SO₂. Leurs données couvrent l'intervalle 228-339 nm. Elles ont été mesurées à la résolution de 0.06 nm et ont été comparées à nos valeurs sans effectuer de convolution. De manière systématique, les valeurs de Hearn and Joens sont plus grandes aux minima d'absorption et plus petites au niveau des maxima. Cependant les différences ne dépassent pas 2% pour les nombres d'onde inférieurs à 30000 cm⁻¹.

Résolution cm ⁻¹	Température K	Pression torr	Longueur cm	Nombre de scans	Détecteur	Région spectrale, cm ⁻¹
16	293.5	11.18	19.9	2000	diode UV	29000-35000
16	294.0	1.54	19.9	2000	diode UV	29000-35000
16	294.5	0.06	19.9	2000	diode UV	29000-35000

Tableau 3.5 : Conditions expérimentales utilisées lors des mesures de la section efficace de CS₂.

	Intervalle (nm)	Résolution (nm)	Température (K)	Description de l'appareillage	Erreur
Wu and Judge, 1981	318-350	0.06	294	radiation synchrotron + monochromateur 1m	10% (±0.05 nm)
Hearn and Joens, 1991	271-3749	0.06	300	lampe deutérium ou tungstène + spectrophotomètre	3% (±0.03 nm)

Tableau 3.6 : Conditions expérimentales des différentes mesures de la section efficace de CS₂ provenant de la littérature.

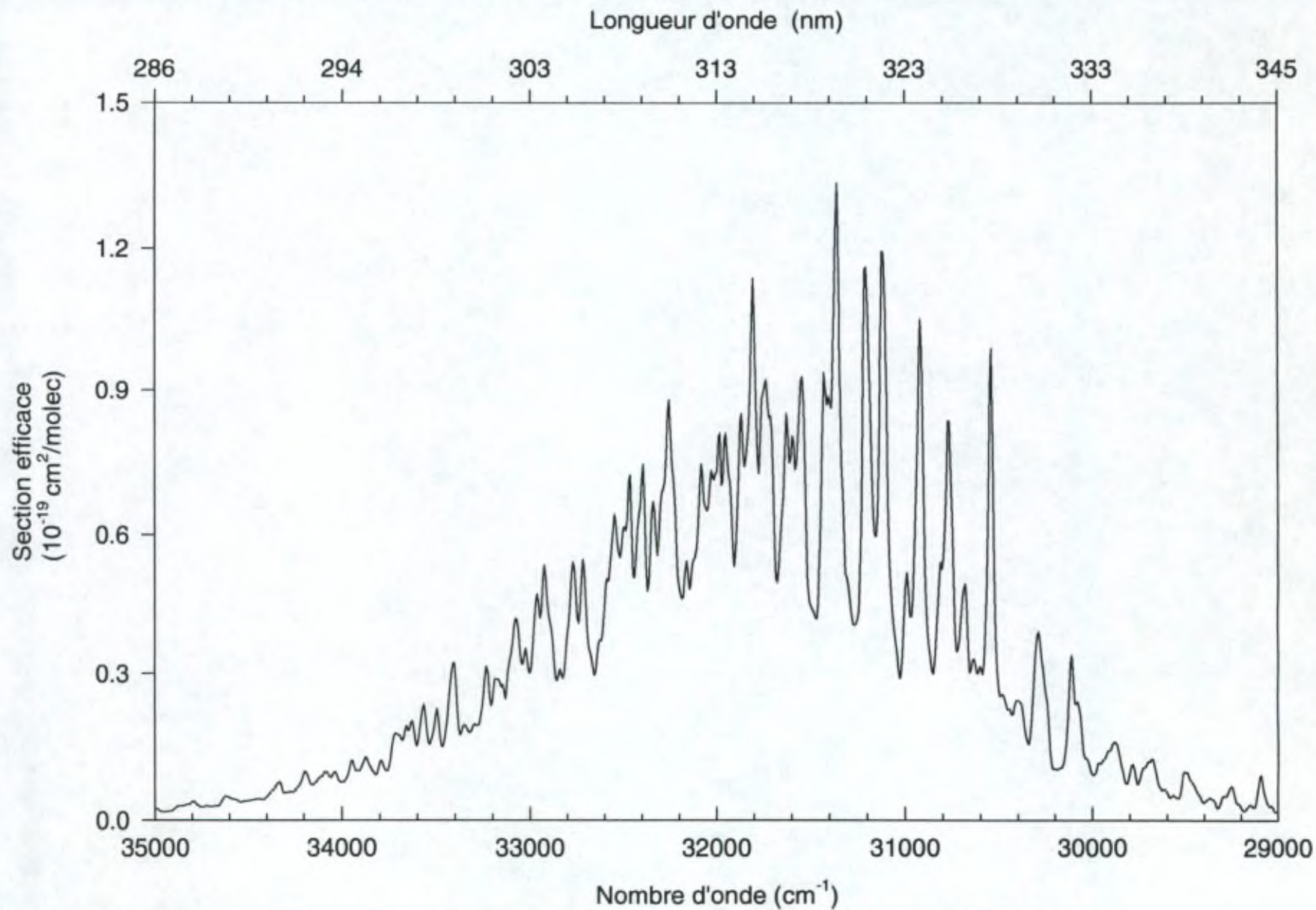


Figure 3.13 : Section efficace d'absorption du CS₂ à température ambiante et à 16 cm⁻¹ de résolution.

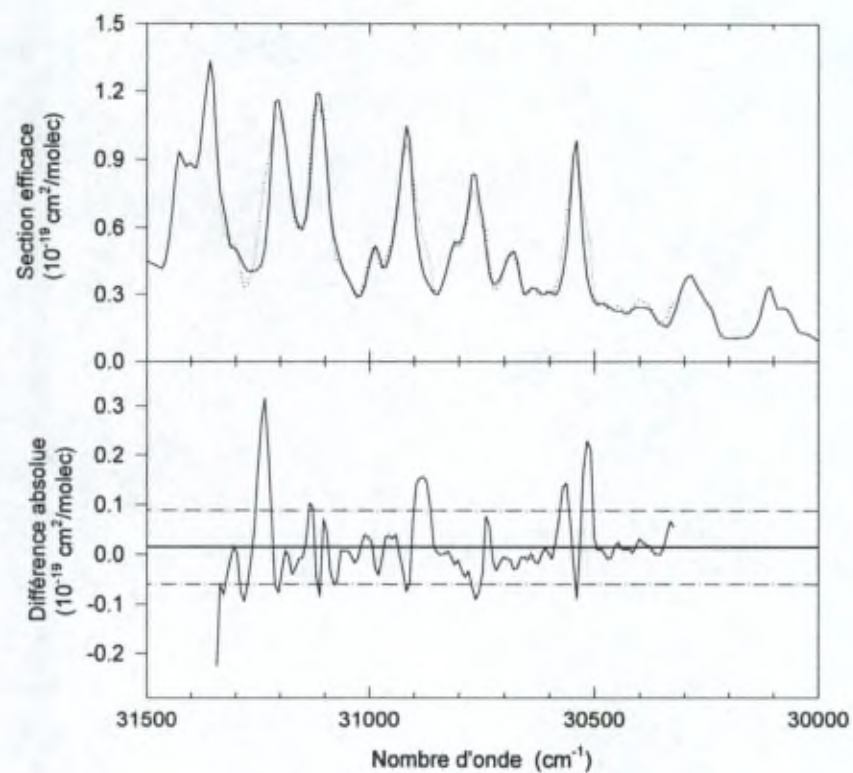


Figure 3.14 : Comparaison des valeurs de la section efficace d'absorption du CS_2 , mesurée à 16 cm^{-1} et celles de Wu and Judge [1981]

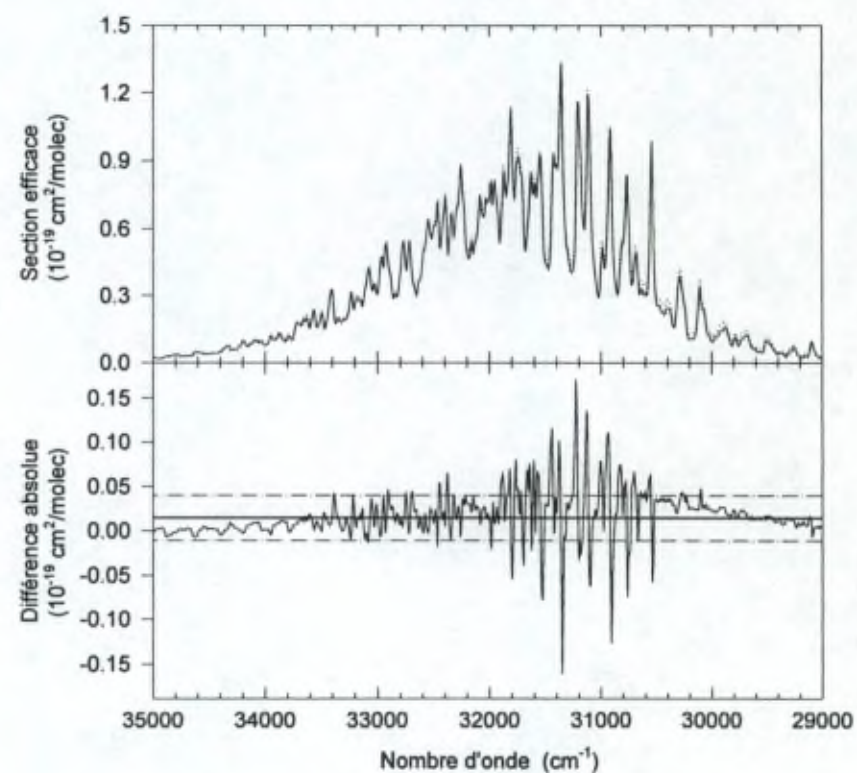


Figure 3.15 : Comparaison des valeurs de la section efficace d'absorption du CS_2 , mesurée à 16 cm^{-1} et celles de Hearn and Joens [1991]

3.4 NO₂

Dans son état électronique fondamental \tilde{X}^2A_1 , la molécule NO₂ est non linéaire et appartient au groupe de symétrie C_{2v} (voir description de la molécule SO₂). Les transitions possibles dans le domaine du visible sont des transitions depuis l'état électronique fondamental vers les états \tilde{A}^2B_2 et \tilde{B}^2B_1 . Le fort couplage vibronique qui existe entre l'état fondamental et le premier état excité \tilde{A}^2B_2 par l'intermédiaire du mode de vibration ν_3 antisymétrique, explique la grande complexité du spectre visible. Il existe en outre un couplage Renner-Teller entre l'état fondamental et l'état \tilde{B}^2B_1 , linéaire dans sa configuration d'équilibre. Le rôle d'un troisième état excité \tilde{C}^2A_2 est encore inconnu. Celui-ci pourrait interagir avec l'état \tilde{B}^2B_1 via des interactions vibroniques et avec l'état \tilde{A}^2B_2 par couplage Renner-Teller. Pour ces différentes raisons, l'analyse rovibronique du spectre visible d'absorption de NO₂ est toujours incomplète [Delon et al., 1991; Georges, 1994]. Douglas and Huber [1965] ont attribué une série de bandes à la transition $\tilde{B}^2B_1 - \tilde{X}^2A_1$ et ont montré que la prédissociation du NO₂ était responsable du changement apparent des structures d'absorption au-delà de 25125 cm⁻¹ (397.9 nm). En effet au-delà de cette limite, toutes les bandes sont diffuses.

La mesure de la section efficace de NO₂ est compliquée par la présence inévitable de son dimère N₂O₄. Il faut en tenir compte non seulement lors de la détermination de la pression partielle de NO₂, mais également lors de détermination de l'absorption due à NO₂ puisque N₂O₄ absorbe aussi dans le domaine spectral UV. Un autre problème rencontré lors de la mesure de la section efficace du NO₂, provient de la photodissociation de la molécule pour des longueurs d'onde inférieures à 398 nm. Plusieurs solutions sont envisagées pour minimiser cet effet : travailler en lumière monochromatique de manière à éliminer les longueurs d'onde gênantes, utilisation de filtres, ajout d'oxygène dans la cellule dans le but de reformer NO₂ à partir du NO produit lors de la photodissociation.

De nombreux travaux ont mesuré la section efficace de NO₂ sous différentes conditions de pressions et de température.

Hall and Blacet [1952] ont mesuré les sections efficaces de NO₂ et N₂O₄ à 298 K sur l'intervalle de 240 à 500 nm avec une résolution de 0.4 nm. Les pressions partielles des deux gaz sont élevées, ce qui permet une distinction entre les deux absorptions par comparaison des résultats de deux expériences différentes.

Nakayama et al. [1959] ont enregistré le spectre d'absorption de NO₂ entre 108 et 270 nm avec une résolution de 0.02 nm. Ils ont estimé que l'erreur sur ces mesures était comprise entre 10 et 30%.

Johnston and Graham [1974] se sont intéressés aux caractéristiques photochimiques des composés NO_x et HNO_x. Ils ont mesuré la section efficace de NO₂ entre 185 et 420 nm avec une résolution de 1.3 nm.

Bass et al. [1976] ont effectué des mesures de NO_2 à 235 et 298 K. Ils ont tenu compte de l'absorption de N_2O_4 qu'ils ont mesurée en utilisant de très fortes pressions de sorte à minimiser l'absorption de NO_2 . Les mesures de la section efficace de N_2O_4 ont été effectuées à deux températures (250 et 298 K), mais aucune dépendance en fonction de la température n'a été détectée.

Harker et al. [1977] ont étudié l'absorption de NO_2 dans la région s'étendant de 375 à 420 nm à l'aide d'un laser à colorant comme source de lumière. Leurs données ont été obtenues à la résolution de 0.1 nm.

Koffend et al. [1987] ont effectué des mesures à haute résolution (0.005 nm) à l'aide d'un laser à colorant pompé par un laser excimer. Ces données ont été mesurées de 391 à 395 nm et de 411 à 414 nm à 300 K. L'intervalle 411-414 nm a également été exploré à plus basse température.

Schneider et al. [1987] ont mesuré le spectre de NO_2 depuis 200 nm jusque 700 nm avec une résolution de 0.004 nm. Ils ont également déterminé la section efficace de N_2O_4 à l'aide de spectres enregistrés à la résolution de 0.3 nm et sous différentes pressions partielles de NO_2 . La section efficace à haute résolution a ensuite été corrigée en utilisant une section efficace interpolée. Ceci se justifie puisque le spectre de N_2O_4 ne présente pas de structures.

Davidson et al. [1988] ont analysé la dépendance en température de la section efficace de NO_2 . Ils ont travaillé sous des conditions de pression telles que l'absorption due à N_2O_4 peut être négligée. Leurs spectres couvrent l'intervalle de 264 à 649 nm et ont été enregistrés avec une résolution de 1.5 nm.

Corcoran et al. [1992] ont enregistré des spectres à haute résolution (0.008 nm) à l'aide d'un laser à colorant entre 470 et 616 nm à 295, 571 et 637 K. Des spectres ont également été enregistrés entre 450 et 650 nm avec une moins bonne résolution (0.075 nm) avec un monochromateur classique.

Amoruso et al. [1993] ont mesuré la section efficace de NO_2 entre 440 et 460 nm à deux températures (220 et 298 K). Ils ont en outre proposé une nouvelle technique pour déterminer la valeur de la constante de l'équilibre $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ qu'ils n'ont malheureusement pas pu tester vu l'intervalle spectral dont ils disposaient.

Harwood and Jones [1994] ont enregistré les sections efficaces de NO_2 et N_2O_4 en fonction de la température. Ils ont en outre déterminé la valeur de la constante d'équilibre pour les basses températures. Leur technique permet de séparer les contributions relatives de NO_2 et N_2O_4 tout en obtenant une valeur de la constante. Elle est basée sur l'observation que le spectre d'absorption de N_2O_4 est lisse et sans structure et que par conséquent l'absorbance différentielle¹ ne contient plus aucune information relative au N_2O_4 . La comparaison des spectres différentiels obtenus pour une série de spectres enregistrés sous des pressions partielles de NO_2 différentes, permet de déterminer la constante. La soustraction de spectres permet alors de déterminer la section efficace de N_2O_4 .

Coquart et al. [1995], Mérienne et al. [1995], Jenouvrier et al. [1996] et Mérienne et al. [1997] ont étudié, à haute résolution (0.009 nm), le spectre de NO_2 depuis 200 nm jusqu'à 500 nm à trois températures (220, 240 et 294 K). Leurs expériences ont été menées avec des longs trajets d'absorption et dans des conditions de pressions telles que

¹ C'est à dire le spectre moins le spectre lissé

l'absorption de N_2O_4 pouvait être négligée, excepté à basse température dans l'intervalle 200-400 nm.

Frost et al. [1996] ont étudié l'absorption de NO_2 à l'aide d'un spectromètre par transformée de Fourier couplé à un jet en expansion. Avec cet appareillage, ils ont enregistré des spectres à 200 K ($\pm 20K$). La détermination des pressions de NO_2 et N_2O_4 est faite par l'analyse d'un spectre obtenu dans le domaine infra-rouge. Les valeurs de la section efficace de N_2O_4 mesurée par Harwood and Jones [1994] ont été utilisées de manière à séparer la contribution de NO_2 de l'absorbance totale.

Harder et al. [1997] ont utilisé un spectromètre par transformée de Fourier pour mesurer la section efficace de NO_2 à différentes températures avec des résolutions de 0.5 cm^{-1} et 2 cm^{-1} . Ils ont déterminé la section efficace de N_2O_4 à 227 K et l'ont utilisée pour corriger leurs spectres aux autres températures. Ces auteurs font mention d'un effet possible de la pression sur la section efficace de NO_2 .

Yoshino a effectué des mesures à l'aide d'un spectromètre de 6.65 m de focale à la résolution de 0.005 nm et à température ambiante.

Le Tableau 3.7 résume les caractéristiques de ces mesures.

	Intervalle (nm)	Résolution (nm)	Température (K)	Cellule (m)	P _{NO2} (torr)	Description de l'appareillage	Erreur
Hall and Blacet, 1952	240-500	0.4	298	0.01, 0.025, 0.1	32.72, 126.2, 306.9	L + M + C + D	-
Nakayama et al., 1959	108-270	0.02	300	0.106, 0.2	1 à 9	L(décharge hydrogène) + M + C + PM	10-30%
Johnston and Graham, 1974	185-420	1.3	294	8.6	0.003 à 0.03	L(halogène) + M + C + PM	-
Bass et al., 1976	290-410	0.015 à 0.04	235	6.18, 10.17	0.03 à 0.6	L(décharge hydrogène/quartz iodine) + M + C + D dual beam ^a	10%
Harker et al., 1977	375-420	0.1	296	0.912	0.3 (+ N ₂)	laser à colorant + C + S + PM	3% (±0.02 nm)
Konefal et al., 1979	400-620	0.3	296	1	0.46, 5.08	L(halogène) + M + C + PM	4%
Leroy et al., 1987 (Hicks et al., 1979)	427-450	0.04	235 298				5%
Calvert et al., 1987	404.7	1.6	273, 298, 325, 370	1.56	0.2, 0.4 (+ O ₂)	L(Hg-Xe) + M + C + PM	1%
Koffend et al., 1987	391-395 411-414	0.005	300 252, 300	0.15	0.1 à 0.25 (pur, + N ₂ , + air)	laser à colorant pompé par un laser excimer + C + diode Si	5%

Tableau 3.7 : Conditions expérimentales des différentes mesures de la section efficace de NO₂ provenant de la littérature .

	Intervalle (nm)	Résolution (nm)	Température (K)	Cellule (m)	P _{NO2} (torr)	Description de l'appareillage	Erreur
Schneider et al., 1987	200-700	0.04	298	1.14, 0.1	(pur, + air)	L(halogène/deutérium) + C + S +PM	3%-13% (±0.01 nm)
Davidson et al., 1988	264-649	1.5 0.5, 2.5 cm ⁻¹	233, 243, 253, 263, 273, 283	48.6 0.108	0.001 à 0.023 (+ N ₂) < 10	L (xénon) + C + M + PDA (1024 pixels) L(xénon) + C + FTS	5%
Corcoran et al., 1992	470-616 450-650	0.008 0.075	295, 573, 637	0.3	2	laser à colorant L(tungstène) + M	10% (±0.01 nm)
Amoruso et al., 1993	440-460	0.134	220 298	1.115	0.025 à 0.035 (+ O ₂)	L(xénon) + M + C + PM	6% (220 K) 3% (298 K)
Harwood and Jones, 1994	310-570	0.54	213, 225, 233, 243, 253, 263, 298	1	pur à 298 K, + O ₂ aux basses T	L(deutérium/xénon) + C + S + PDA (512 pixels)	3% (298 K) 7% (225 K),... 13% (213 K) (±0.1 nm)
Coquart et al., 1995	400-500	0.009	220 240	60.7	0.01 à 0.03 (pur) 10-35 (+N ₂)	L(argon/xénon) + M + C + PM dual beam ^a	6% (220 K) 4% (240 K) (±0.01 nm)
Mérianne et al., 1995	300-500	0.009	293	60.7	0.01 à 0.03 (pur) 10-35 (+N ₂)	L(argon/xénon) + M + C + PM dual beam ^a	3% (±0.01 nm)

Tableau 3.7 (suite)

	Intervalle (nm)	Résolution (nm)	Température (K)	Cellule (m)	P _{NO2} (torr)	Description de l'appareillage	Erreur
Frost et al., 1996	370-497	0.5 cm ⁻¹ 2 cm ⁻¹	200±20			FTS + jet expansion + diode Si	10-27% (±0.002 cm ⁻¹)
Jenouvrier et al., 1996	200-300	0.016-0.065	293	60.7	0.012 à 0.045	L(argon) + M + C + PM dual beam ^a	3% (±0.01 nm)
Harder et al., 1997	350-585	0.5 cm ⁻¹ 2 cm ⁻¹	217, 227, 235, 298	4.18 à 12.2	0.008 à 0.05 (+ air)	L(xénon) + C + FTS + diode Si	4% (±0.0002 nm)
Mérienne et al., soumis	200-400	0.01-0.1	220	20.8	0.002 à 0.02	L(argon/xénon) + M + C + PM dual beam ^a	2% (250-400) 10% (210-250) 30% (200-210) (±0.01 nm)
Yoshino et al., soumis	359-470	0.004 0.0025	298.5	0.423	0.5 à 3	L(Tungstène) + C + S + D	- (±0.002 nm)

L=Lampe, M=Monochromateur, S=Spectromètre, FTS=Spectromètre par transformée de Fourier, C=Cellule, D=Détecteur non spécifié, PDA=barrette de diodes, PM=Photomultiplicateur

^a 'double beam' signifie que le faisceau de lumière incident est séparé en deux composantes, l'une traversant la cellule d'absorption, et l'autre étant directement envoyée sur un second détecteur, permettant ainsi la mesure simultanée des quantités I et I₀. Lors d'une expérience 'single beam' les mesures de I et I₀ se font obligatoirement successivement.

Tableau 3.7 (suite)

Il nous semble utile de faire quelques remarques concernant la détermination de la constante de l'équilibre $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. Plusieurs études ont été menées dans le but de calculer ou de mesurer la constante à différentes températures (voir Roscoe and Hind [1993] pour un compte rendu critique des diverses méthodes utilisées). Dans le Tableau 3.8 nous avons reportés les valeurs de la constante K_P à 294 et 220 K, disponibles dans de la littérature. Nous avons également mentionné la valeur de la pression partielle de NO_2 correspondant à une pression totale de 1.0 torr calculée à l'aide de chacune des valeurs de la constante K_P .

		Vosper, 1970	Chao et al., 1972	Chao et al., 1974	Roscoe and Hind, 1993	Hurtmans et al., 1993
294 K	K_P (torr)	74.7384	81.1474	80.3139	79.8329	78.3748
	P_{NO_2} (torr)	0.9870	0.9880	0.9878	0.9878	0.9876
220 K	K_P (torr)	(0.0317)	0.0319	0.0307	0.0303	(0.0408)
	P_{NO_2} (torr)	(0.1629)	0.1634	0.1605	0.1596	(0.1826)

Tableau 3.8 : Valeurs de la constante d'équilibre $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ à 294 et 220 K.

Vosper [1970] a déduit les valeurs de K_P à partir de mesures d'absorption dans le domaine visible et a établi une formule simple pour exprimer la dépendance de K_P en fonction de la température (T) :

$$\log_{10} K_P = A + \frac{B}{T} \quad (3.4)$$

Cette relation est valable pour des températures de 233 à 273 K.

Chao et al. [1972] ont calculé la constante K_P en fonction des paramètres thermodynamiques de la molécule pour des températures entre 50 et 5000 K et ont ensuite représenté sa dépendance en fonction de la température par un développement de la forme

$$\log_{10} K_P = A + \frac{B}{T} + CT + D \log_{10} T + F \left(1 + \frac{G}{T} \right) \log_{10} \left(1 + \frac{T}{H} \right) \quad (3.5)$$

Ces mêmes auteurs ont publié en 1974 une version différente de cette expression contenant un terme supplémentaire en ET^2 . Comme le montre le Tableau 3.8, ces deux expressions ne donnent pas les mêmes valeurs pour la constante.

Roscoe and Hind [1993] ont exprimé la constante directement en fonction de paramètres thermodynamiques pour établir une loi du type :

$$\log_{10} K_P = A + \frac{B}{T} + CT + D \log_{10} T \quad (3.6)$$

Enfin Hurtmans et al. [1993] ont ajusté les coefficients d'un polynôme du 4^{ième} degré

$$\log_{10} K_P = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (3.7)$$

de manière à reproduire au mieux l'ensemble des valeurs mesurées de K_p existant dans la littérature. Malheureusement aucune mesure n'existe pour des températures inférieures à 233 K ou supérieures à 404 K et la validité de ce développement en dehors de ces limites est donc restreinte.

Il n'y a pas de critère permettant de déterminer quelle méthode fournit la meilleure valeur de K_p . On peut remarquer que l'écart maximum existant entre la plus petite et la plus grande valeur de P_{NO_2} induit une différence de 0.1% sur la valeur de la section efficace de NO_2 à 294 K. Le choix de la valeur de K_p n'est donc pas critique. A basse température, l'imprécision sur la valeur de la constante augmente.

Au cours de ce travail nous avons mesuré les sections efficaces d'absorption de NO_2 à l'aide de deux montages expérimentaux différents. Le montage décrit au Chapitre 3.2 nous a permis d'enregistrer des spectres d'absorption de NO_2 dilué dans une atmosphère d'oxygène à température ambiante et dans la région du visible. Les résultats de ces expériences seront développés au Chapitre 3.4.1.

Un second montage expérimental réalisé en collaboration avec le Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de l'Université de Reims (France) a été mis en oeuvre pour obtenir la section efficace de NO_2 non dilué sur l'intervalle spectral s'étendant de l'UV au visible et à deux températures (220 et 294 K). Ces expériences nous ont permis de mettre en évidence l'effet de la température et de la pression sur la section efficace du NO_2 . De plus la section efficace de N_2O_4 a été obtenue à basse température. Le Chapitre 3.4.2 s'attachera à analyser les différents spectres enregistrés et à en déduire les effets observés.

La comparaison des différentes sections efficaces de NO_2 obtenues au cours de ce travail avec les données de la littérature sera développée au Chapitre 3.4.3.

Enfin, les sections efficaces de ce travail à 220 et 294 K, ainsi que celles de la littérature ont été utilisées pour l'analyse de spectres atmosphériques enregistrés par un instrument développé par l'Institut d'Aéronomie Spatiale. Nous montrerons au Chapitre 3.4.4 l'influence du choix de la section efficace sur la mesure de la concentration de NO_2 dans la stratosphère.

3.4.1 NO₂ dilué

Le montage expérimental a déjà été décrit au chapitre 3.2. Deux sources ont été utilisées lors de ces mesures : une lampe à arc au xénon dite "ozone-free" et une lampe à filament de tungstène. La combinaison de ces lampes et des diodes Si et UV nous a permis d'enregistrer des spectres sur l'intervalle de 12000 à 26000 cm⁻¹. Les spectres ont été obtenus aux résolutions de 2 et 16 cm⁻¹. Les différentes conditions expérimentales sont reprises dans le Tableau 3.9. L'utilisation d'un filtre bleu ou d'une solution de cuivre y est également indiquée. Un système de contrôle par rétroaction de l'intensité lumineuse émise par la source nous assure une stabilisation de celle-ci endéans 1% au cours d'une expérience. Les spectres ont été mesurés avec les spectromètres par transformée de Fourier BRUKER IFS120HR et 120M.

NO₂ (UCAR, pureté de 99.5%) est introduit sans purification supplémentaire dans la cellule thermostatée de 5.15 cm située soit dans le compartiment à échantillon du spectromètre IFS120HR, soit juste avant la fenêtre d'entrée du spectromètre 120M. La pression à l'intérieur de la cellule est alors suivie à l'aide d'un manomètre à capacitance MKS Baratron (100 torr à fond d'échelle) jusqu'à stabilisation (pendant 10 à 30 minutes). De l'oxygène est introduit dans la cellule de manière à obtenir une pression totale de 1 atmosphère. La cellule est ensuite illuminée et les spectres sont enregistrés lors du mouvement aller du miroir mobile. Aucune fonction d'apodisation n'a été utilisée. Des spectres de référence ont été enregistrés avec la cellule vide avant et après la mesure de l'absorption de NO₂.

La présence de l'oxygène est essentielle puisqu'elle provoque la conversion de tout NO présent en NO₂, assurant ainsi une concentration constante de NO₂ tout au long de la manipulation. NO pourrait être formé dans la cellule suite à la photodissociation de NO₂ au cours de l'expérience. Celle-ci se produit pour des nombres d'onde supérieurs à 25000 cm⁻¹. L'utilisation du filament de tungstène ne génère pas ce problème, au contraire de la lampe à arc au xénon qui émet encore énormément de lumière dans le domaine UV du spectre.

L'adsorption de NO₂ sur la paroi interne de la cellule est inévitable. Pour limiter son effet sur la mesure de la pression, nous avons attendu qu'une stabilisation de celle-ci s'effectue avant de remplir la cellule avec de l'oxygène. Ceci n'est cependant pas suffisant pour assurer une pression partielle de NO₂ stable tout au long de l'expérience. Chaque expérience a dès lors consisté à enregistrer des blocs successifs de 512 ou 1024 balayages (voir Tableau 3.9). Le spectre final est la moyenne des blocs pour lesquels l'absorption de NO₂ ne diffère pas de plus de 1% de l'absorption observée dans le premier bloc de la série. On s'assure de cette manière que la diminution de la pression partielle de NO₂ due à l'adsorption ne dépasse pas 1% pour une expérience. Ceci nous permet également d'affirmer que la photodissociation de NO₂ est négligeable.

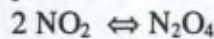
La section efficace d'absorption du NO_2 ($\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$) a été déterminée par application de la loi de Beer-Lambert :

$$\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) = \frac{\beta \cdot T}{d \cdot P_{\text{NO}_2}} \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (3.8)$$

où T est la température, d la longueur du trajet optique, β est une constante ($\beta = \frac{P_0}{n_0 T_0}$, calculée pour les conditions normales de pression et température). $I(\lambda)$ et $I_0(\lambda)$ sont les intensités mesurées avec la cellule remplie et vide.

Deux remarques s'imposent concernant la présence du dimère N_2O_4 dans la cellule :

1. L'équilibre thermodynamique



implique que N_2O_4 est toujours présent. Il faut donc en tenir compte lors de la détermination de la pression partielle de NO_2 . Lors du remplissage de la cellule, la pression mesurée est la pression partielle totale (P_{tot}), reliée aux pressions partielles de NO_2 (P_{NO_2}) et de N_2O_4 ($P_{\text{N}_2\text{O}_4}$) par :

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (3.9)$$

Si K_p représente la constante de l'équilibre, les pressions partielles sont reliées l'une à l'autre par la relation :

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad (3.10)$$

La valeur de K_p , déterminée à l'aide de l'expression établie par Hurtmans et al. [1993], vaut 78.38 torr à 294 K.

2. N_2O_4 présente également un spectre d'absorption dans le domaine UV-visible. Schneider et al. [1987], ainsi que Hall and Blacet [1952] ont montré que cette absorption se produisait pour des nombres d'onde supérieurs à 25000 cm^{-1} . Nos expériences étant limitées au visible ($12500\text{-}26000 \text{ cm}^{-1}$), l'absorption de N_2O_4 est donc négligible. Remarquons que dans les régions où N_2O_4 absorbe, l'absorbance totale présente une dépendance vis-à-vis de la pression. Or nos expériences ont été conduites sous différentes conditions de pressions et aucune dépendance de cette sorte n'a été détectée.

Resolution cm ⁻¹	P _t torr	Nb de scans	Source ¹	Filtre ²	Détecteur	Région spectrale cm ⁻¹
16	7.6	8 x 256	W	b	diode Si	9500-26000 (380-1050 nm)
16	22.1	14 x 256	W	b	diode Si	9500-26000
16	22.4	4 x 1024	W	b	diode Si	9500-26000
16	37.9	4 x 1024	W	b	diode Si	9500-26000
16	50.8	3 x 1024	W	b	diode Si	9500-26000
16	7.6	4 x 1024	W	Cu ⁺⁺	diode Si	15000-30000 (330-670 nm)
16	11.4	4 x 1024	W	Cu ⁺⁺	diode Si	15000-30000
16	15.0	4 x 1024	W	Cu ⁺⁺	diode Si	15000-30000
16	22.7	4 x 1024	W	Cu ⁺⁺	diode Si	15000-30000
16	29.5	4 x 1024	W	Cu ⁺⁺	diode Si	15000-30000
16	36.5	4 x 1024	W	Cu ⁺⁺	diode Si	15000-30000
2	10.4	4 x 1024	Xe	b	diode UV	15000-30000

¹W=lampe à filament de tungstène, Xe=lampe à arc au xénon
²b=filtre bleu , Cu⁺⁺ =solution de sulfate de cuivre

Tableau 3.9 : Conditions expérimentales pour la mesure de la section efficace de NO₂ dilué.

La section efficace du NO₂ dilué dans 1 atmosphère d'oxygène, à la résolution de 16 cm⁻¹ a été obtenue en prenant la moyenne de tous les spectres d'absorption repris au Tableau 3.9. Toutes ces mesures sont en accord de 2%, valeur qui est plus petite que l'erreur estimée sur nos résultats. La Figure 3.16 représente la section efficace de NO₂ à 16 cm⁻¹ pour l'entièreté de l'intervalle spectral et la Figure 3.17 montre la section efficace mesurée à 2 cm⁻¹ sur l'intervalle 22200-23200 cm⁻¹.

L'estimation de l'erreur (Tableau 3.10) a tenu compte de divers paramètres :

- erreur de lecture de la pression P_{tot} et de la température
- erreur sur la longueur de la cellule
- présence possible d'impuretés dans l'échantillon
- dérive de la lampe
- adsorption et/ou photodissociation de NO₂
- erreur sur la constante K_P

L'erreur totale, déterminée à partie du principe de la propagation des erreurs, peut s'écrire dans le cas de nos mesures sous la forme suivante :

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\delta P_{NO_2}}{P_{NO_2}}\right)^2} \quad (3.11)$$

où A représente l'absorbance $\left(A(\lambda) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$. D'après la définition de P_{NO₂}, δP_{NO₂} peut s'écrire :

$$\delta P_{NO_2} = \left(\frac{\partial P_{NO_2}}{\partial K_P}\right)_{P_{tot}} \delta K_P + \left(\frac{\partial P_{NO_2}}{\partial P_{tot}}\right)_{K_P} \delta P_{tot} \quad (3.12)$$

Posons $a = (1 + 4P_{tot} / K_P)^{1/2}$, l'expression précédente peut encore s'écrire

$$\frac{\delta P_{NO_2}}{P_{NO_2}} = \left(\frac{a-1}{2a}\right) \frac{\delta K_P}{K_P} + \left(\frac{4P_{tot}}{2a(a-1)K_P}\right) \frac{\delta P_{tot}}{P_{tot}} \quad (3.13)$$

Roscoe and Hind [1993] ont analysé en détail les différentes estimations théoriques et les mesures expérimentales de la constante K_P. Ils concluent, que l'erreur sur cette constante peut être estimée à 5% pour des températures comprises entre 233 et 300 K. L'erreur sur la détermination de la pression partielle totale P_{tot} résulte de l'erreur de mesure du manomètre (0.1% pour le capteur utilisé), la présence d'impuretés dans l'échantillon et les phénomènes d'adsorption et de photodissociation du NO₂ à l'intérieur

de la cellule. Une analyse infra-rouge de l'échantillon (Hurtmans et al. [1993]) a mis en évidence la présence de faibles quantités de N_2O , CO_2 , HNO_2 et HNO_3 . Ces espèces n'interviennent pas dans l'absorption du rayonnement UV-visible mais introduisent une erreur sur la détermination de la pression partielle de NO_2 , estimée à 2%.
 L'erreur sur l'absorbance de chaque spectre individuel est inférieure à 1%.
 L'erreur totale, dont le bilan est détaillé au Tableau 3.10, est estimée à 4%.

	Erreur, %
	[31800-37000] cm^{-1}
Longueur de la cellule	0.5
Température	0.1
Absorbance	1
Pression partielle de NO_2	4
Erreur totale	<4%

Tableau 3.10 : Bilan d'erreur pour la section efficace de NO_2 .

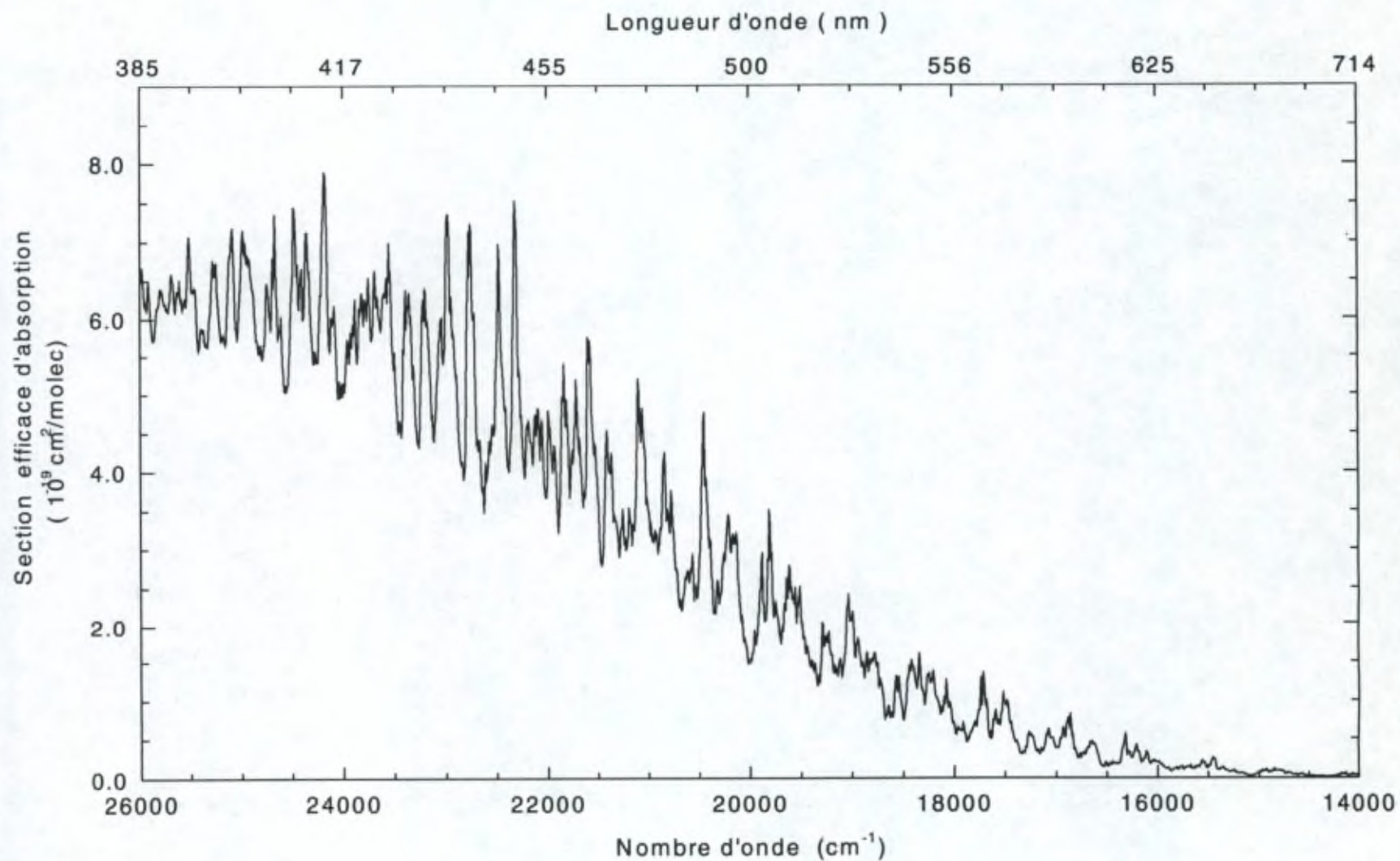


Figure 3.16 : Section efficace de NO₂ dilué mesurée à la résolution de 16 cm⁻¹.

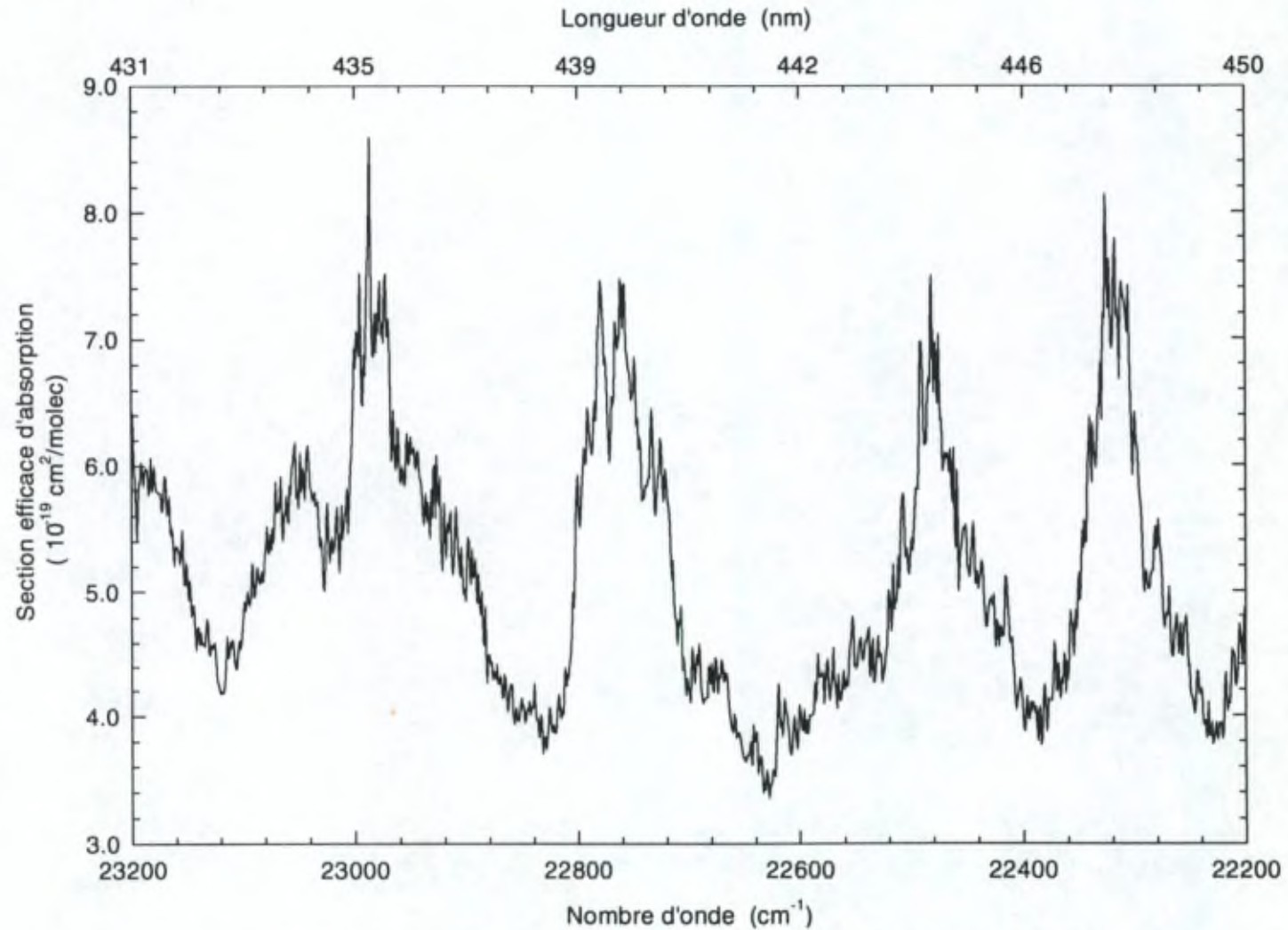


Figure 3.17 : Section efficace de NO₂ dilué mesurée à la résolution de 2 cm⁻¹.

3.4.2 NO₂ non dilué

La présence de N₂O₄ complique la mesure de la section efficace du NO₂. Pour minimiser la quantité de N₂O₄ présente, une solution consiste à travailler avec de très faibles pressions. Il faut dès lors utiliser des trajets optiques plus longs. Le Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) de l'Université de Reims (France) a construit une cellule à multiples réflexions permettant d'atteindre des chemins d'absorption de plusieurs centaines de mètres dans le visible. De plus cette cellule peut être refroidie et régulée en température. Les expériences qui seront décrites dans ce chapitre ont été effectuées en collaboration avec le GSMA. Nous avons ainsi déterminé la section efficace du NO₂ dans l'intervalle de 10000 à 42000 cm⁻¹ à deux températures (220 et 294 K). La section efficace de N₂O₄ a en outre été obtenue pour la température la plus basse. Nous avons enregistré des spectres d'absorption sous diverses conditions de pression, ce qui nous a permis de mettre en évidence une dépendance de la section efficace vis-à-vis de ce paramètre. Dans ce chapitre, nous détaillerons le montage expérimental utilisé et analyserons les résultats obtenus (détermination des sections efficaces de NO₂ et N₂O₄, effet de la température, effet de la pression).

3.4.2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental (Figure 3.18) est constitué de la lampe, de la cellule à multiples réflexions et du spectromètre par transformée de Fourier BRUKER 120M. Deux sources de lumière ont été utilisées : une lampe à arc au xénon non "ozone-free" (450 W) pour la région s'étendant de 20000 à 40000 cm⁻¹, et un filament de tungstène (200 W) pour la partie visible en dessous de 20000 cm⁻¹. L'utilisation de trois détecteurs (diodes Si, GaP et UV) a permis de couvrir l'entièreté de l'intervalle. L'emploi d'un filtre bleu a en outre permis l'optimisation de l'enregistrement du signal pour des nombres d'onde supérieurs à 15000 cm⁻¹.

La cellule (Lux and Coquart, 1989) est caractérisée par une distance entre miroirs de 5 m. La longueur du chemin d'absorption est déterminée par le nombre de réflexions sur les miroirs et peut atteindre 300 m dans le visible. Un trajet optique de 60.7 m a été choisi lors de l'utilisation de la lampe tungstène. Cette distance a été réduite à 20.8 m lorsque la lampe au xénon était utilisée, afin de limiter la photodissociation du NO₂ se produisant au sein de la cellule. La cellule peut être refroidie jusqu'à 220 K. La température y est mesurée par une série de 5 capteurs Pt répartis uniformément à l'intérieur. Les variations de température d'un bout à l'autre de la cellule ne dépassent pas 0.3 K. La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à capacitance MKS Baratron (2 têtes de lectures : 1 et 10 torr à fond d'échelle).

La présence d'un obturateur placé entre la source de lumière et la cellule permet d'illuminer celle-ci ou non, sans devoir éteindre la lampe. Ceci est nécessaire pour deux raisons :

1. la lampe doit rester sous tension sans interruption pour assurer sa stabilité,

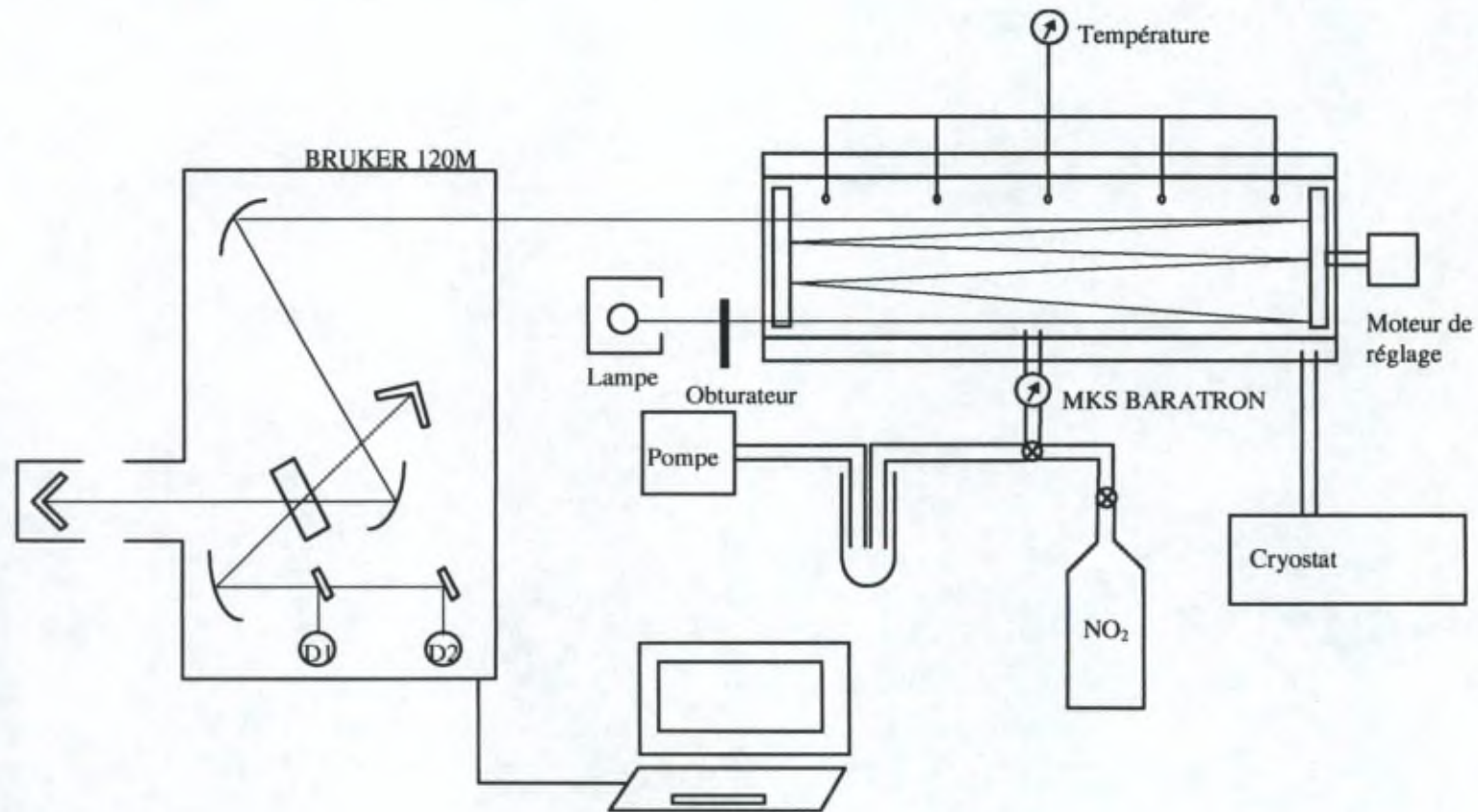


Figure 3.18 : Montage expérimental pour la mesure des sections efficaces de NO_2 et N_2O_4 .

2. NO_2 photodissocie pour des rayonnements de longueur d'onde inférieurs à 398 nm. Il est donc important d'irradier la cellule au minimum, c'est à dire uniquement lors de la prise de mesure. Pendant que le NO_2 est introduit dans la cellule et jusqu'à la stabilisation de la pression, l'obturateur reste fermé.

Toutes les expériences ont été menées avec du NO_2 non dilué (Air Liquide, pureté 99%) à différentes pressions comprises entre 0.01 et 2 torr (Tableau 3.11). Après l'introduction du gaz et lorsque la pression s'est stabilisée, l'obturateur est ouvert et la lumière est admise à travers la cellule. Les spectres sont enregistrés par blocs (Tableau 3.11), la pression totale étant mesurée au début et à la fin de chaque bloc. Ceci nous permet de suivre l'évolution de la pression pendant l'entièreté de la mesure. Les spectres sont enregistrés à la résolution de 2 cm^{-1} , pendant les mouvements aller et retour du miroir mobile.

Au cours de la mesure, on observe une lente diminution de la pression totale, qui résulte de l'adsorption du NO_2 sur les parois. Cette diminution ne dépasse pas 3% au bout d'une heure pour les manipulations effectuées à température ambiante et atteint 8% à basse température. Il est à remarquer que lorsque la lampe au xénon est utilisée, l'évolution de la pression est la conséquence de deux phénomènes : l'adsorption de NO_2 sur la paroi interne et sa photodissociation qui se produit pour des rayonnements de longueur d'onde inférieurs à 398 nm. Cette dernière provoque une lente augmentation de la pression totale².

² En effet, considérons un volume V à la température T rempli d'un gaz A. La pression totale p vaut

$p = p_A = n_A \frac{RT}{V}$, où n_A est le nombre de moles de A. Si la réaction $A \rightarrow B + C$ se produit dans le

volume, il y a destruction de n_d moles de A et formation de n_d moles de B et de C. La pression totale est alors donnée par :

$$p = p_A + p_B + p_C = [(n_A - n_d) + n_d + n_d] \frac{RT}{V}$$

soit $p = (n_A + n_d) \frac{RT}{V}$, valeur plus élevée que la pression qui règnerait à l'intérieur du volume si A était seul.

Région	Lampe	Détecteur	Intervalle Spectral (cm ⁻¹)	Longueur du trajet optique (m)	Nombre de Blocs	Nombre de balayages	Temps de mesure (min)	Pressions totales (torr)	
								220 K	294 K
1a	tungstène	diode Si	9000-17000	60.7	8	64	30	1 - 2 (2 spectres)	0.5 - 1.0 (3 spectres)
1b	tungstène + filtre bleu	diode Si	15000-23000	60.7	8	128	60	0.01 - 1 (9 spectres)	0.01 - 0.5 (16 spectres)
2	xénon	diode GaP	22000-32000	20.8	4	128	30	0.007- 0.03 (15 spectres)	0.02 - 0.06 (7 spectres)
3	xénon	diode UV	30000-42000	20.8	10	128	30	0.01 - 0.06 (21 spectres)	0.01 - 0.2 (25 spectres)

Tableau 3.11 : Conditions expérimentales pour la mesure de la section efficace de NO₂ non dilué à 294 K.

3.4.2.2 Section Efficace de NO₂ à 294 K

A température ambiante et pour les pressions utilisées (voir Tableau 3.11), la quantité de N₂O₄ est très petite (1.2% pour la plus élevée des pressions). Nous avons négligé l'absorption due au dimère. Celle-ci ne représente en effet que 0.1% de l'absorption totale à 29500 cm⁻¹, c'est à dire au maximum d'absorption du N₂O₄.

La section efficace du NO₂ ($\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$) est donc déterminée directement à partir des spectres expérimentaux :

$$A'(\lambda) = \frac{\beta T}{d} \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = p_{\text{NO}_2} \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \quad (3.14)$$

où T est la température, d la longueur du trajet optique, β est une constante ($\beta = \frac{P_0}{n_0 T_0}$, calculée pour les conditions normales de pression et température). $I(\lambda)$ et $I_0(\lambda)$ sont les intensités mesurées avec la cellule remplie et vide. La pression totale de NO₂ (p_{NO_2}) est déterminée grâce aux relations (3.9) et (3.10), en utilisant la valeur de 78.38 torr pour la constante K_p .

La section efficace d'absorption du NO₂ à 294 K est représentée à la Figure 3.19 pour l'entièreté de l'intervalle spectral (a : 42000-25000 cm⁻¹, b : 25000-15000 cm⁻¹ et c : 15000-10000 cm⁻¹). Vu les faibles valeurs de la section efficace correspondant aux nombres d'onde inférieurs à 15000 cm⁻¹, celle-ci a été déterminée pour cette région spectrale à partir des spectres enregistrés avec la lampe à tungstène sans filtre bleu et avec des pressions partielles de NO₂ de 1.0 torr. Les valeurs de la section efficace pour les nombres d'onde compris entre 15000 et 22000 cm⁻¹ résultent d'une moyenne sur tous les spectres enregistrés avec la lampe à tungstène en présence d'un filtre bleu et pour des pressions partielles de NO₂ inférieures ou égales à 0.02 torr. Comme nous l'expliquerons plus en détail au chapitre 3.4.2.5, une dépendance de la section efficace en fonction de la pression a été mise en évidence pour des nombres d'onde inférieurs à 20000 cm⁻¹. Pour ce domaine spectral, il est donc important de spécifier la pression partielle de NO₂ utilisée.

Pour la région spectrale 22000-30000 cm⁻¹, la section efficace résulte de la moyenne de tous les spectres enregistrés avec la lampe à xénon et la diode GaP.

De 30000 à 37000 cm⁻¹, la section efficace est la moyenne des spectres obtenus avec la diode UV et des pressions partielles de NO₂ inférieures ou égales à 0.1 torr. Finalement, la section efficace pour l'intervalle 37000-42000 cm⁻¹, a été déduite des spectres enregistrés avec la diode UV et une pression partielle de 0.2 torr.

Le Tableau 3.12 reprend les pressions partielles de NO₂ et les conditions expérimentales d'enregistrement des différents spectres utilisés pour déduire la section efficace de NO₂ sur l'entièreté de l'intervalle 9000-42000 cm⁻¹.

Région spectrale (cm^{-1})	Lampe + diode	p_{NO_2} (torr)	Nombre d'expériences moyennées
9000-15000	W + Si	1.0	2
15000-22000	W + Si + filtre	0.01, 0.02	6
22000-30000	Xe + GaP	0.02, 0.04, 0.05, 0.06	5
30000-37000	Xe + UV	0.01, 0.02, 0.05, 0.1	17
37000-42000	Xe + UV	0.2	4

Tableau 3.12 : Conditions expérimentales des spectres utilisés pour déduire la section efficace du NO_2 à 294 K.

Le bilan d'erreur (Tableau 3.13) sur les mesures de NO_2 à température ambiante reprend les différentes sources d'erreurs déjà mentionnées auparavant. La reproductibilité des mesures est estimée à 1% dans le cas des mesures effectuées avec les diodes Si et GaP et à 2% lorsque la diode UV est employée.

	Erreur, % [10000-40000] cm^{-1}	Erreur, % [40000-42000] cm^{-1}
Longueur de la cellule		0.5
Température		0.1
Dérive de la lampe		1
Absorbance	0.1	5
Pression partielle de NO_2		2.8
Erreur totale	<3%	<6%

Tableau 3.13 : Bilan d'erreur sur les mesures de section efficace de NO_2 non dilué à 294 K.

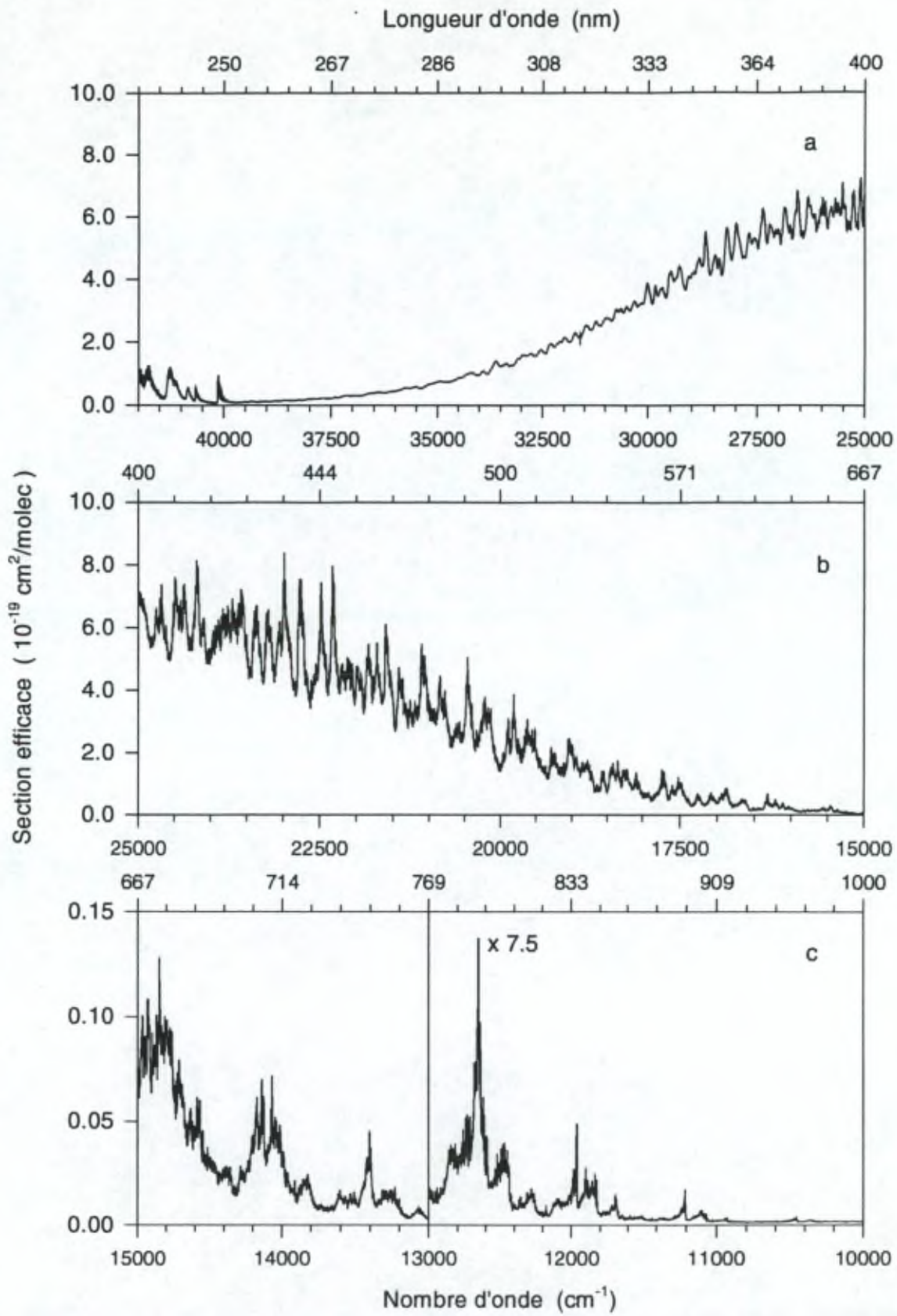


Figure 3.19 : Section efficace d'absorption de NO₂ à 294 K.

3.4.2.3 Sections efficaces de NO₂ et N₂O₄ à 220 K

A 220 K, la proportion de N₂O₄ dans la cellule est bien plus importante et son absorption ne peut plus être négligée. Pour une pression totale de 0.02 torr, la pression partielle de N₂O₄ est de 0.006 torr et l'absorption à 29000 cm⁻¹ représente 38% de l'absorption totale. La valeur de la constante K_p à cette température, 0.03070 torr, a été calculée à l'aide d'une relation déterminée à partir de données thermodynamiques par Chao et al. [1974].

Dans le domaine du visible, où N₂O₄ n'absorbe pas, la section efficace de NO₂ a été déduite des spectres enregistrés avec la diode Si grâce à l'équation (3.14). Pour des nombres d'onde supérieurs à 25000 cm⁻¹, il est nécessaire de tenir compte de l'absorption due au N₂O₄. La Figure 3.20 montre l'évolution des absorbances totales mesurées pour quelques valeurs de la pression partielle de NO₂. Dans ce cas, l'absorbance totale est la somme des contributions dues à NO₂ et à N₂O₄:

$$A'(\lambda) = \frac{\beta T}{d} \cdot \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot p_{\text{NO}_2} + \sigma_{\text{N}_2\text{O}_4}(\lambda) \cdot p_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (3.15)$$

Cette expression peut encore se mettre sous la forme :

$$\frac{A'(\lambda)}{p_{\text{NO}_2}} = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) + \sigma_{\text{N}_2\text{O}_4}(\lambda) \cdot \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{K_p} \quad (3.16)$$

En utilisant l'ensemble des mesures effectuées à différentes pressions partielles de NO₂, il est donc possible de séparer les contributions de NO₂ et de N₂O₄, et ce pour chaque longueur d'onde. En effet, l'équation (3.16) représente une droite dans le plan (p_{NO₂}/K_p, A'(λ)/p_{NO₂}) dont l'abscisse à l'origine vaut σ_{NO₂}(λ) et la pente représente σ_{N₂O₄}(λ). Nous avons appliqué une méthode de moindres carrés pour déterminer les coefficients de chacune des droites.

Les pressions partielles p_{NO₂} et p_{N₂O₄} sont reliées par les relations (3.9) et (3.10). Cependant les valeurs de p_{NO₂} déterminées de cette manière se sont révélées peu fiables dans le cas des manipulations pour lesquelles la lampe au xénon a été utilisée. En effet, à basse température les phénomènes de photodissociation sont amplifiés de sorte que la relation (3.9) n'est plus valable : il faut tenir compte de la présence des gaz autres que NO₂ et N₂O₄ produits par la photodissociation. Pour les expériences enregistrées à l'aide des diodes GaP et UV, nous avons choisi de déterminer les pressions partielles non plus à partir de la mesure de la pression totale, mais bien à partir des spectres enregistrés.

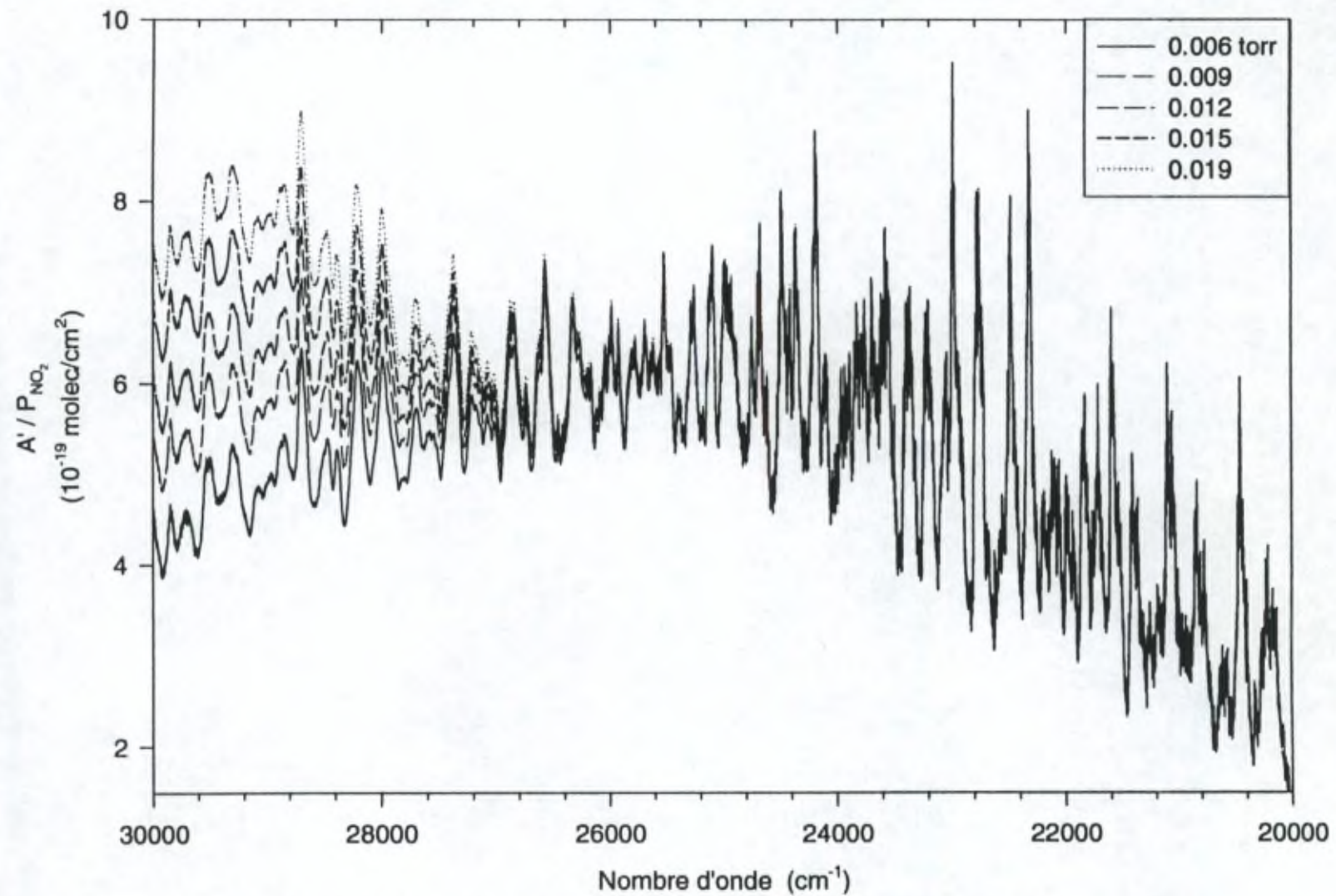


Figure 3.20 : Contribution de l'absorption du dimère à l'absorption totale.

Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

1. Nous avons déterminé la section efficace dans le domaine du visible à partir des spectres enregistrés avec la lampe tungstène et la diode Si. Dans ces conditions, l'évolution de la pression est due uniquement à l'adsorption de NO_2 sur les parois et sa diminution reflète bien une diminution de la quantité de gaz. Les pressions partielles de NO_2 ont donc été déduites des pressions totales mesurées.
2. La détermination de la pression partielle de NO_2 pour les expériences enregistrées avec la lampe au xénon et la diode GaP, se base sur l'observation que la section efficace du N_2O_4 ne présente pas de structures fines. Il est donc possible d'isoler par filtrage les structures fines de l'absorption du NO_2 . Nous avons utilisé un filtrage par transformée de Fourier pour éliminer les basses fréquences présentes dans les spectres $A^{\text{GaP}}(\lambda)$ donnés par la relation (3.14). L'absorbance filtrée $\delta A^{\text{GaP}}(\lambda)$ devient alors:

$$\delta A^{\text{GaP}}(\lambda) = p_{\text{NO}_2} \delta \sigma_{\text{NO}_2}^{\text{GaP}}(\lambda)$$

où $\delta \sigma_{\text{NO}_2}^{\text{GaP}}(\lambda)$ représente la section efficace différentielle du NO_2 .

Etant donné que cette quantité est indépendante des conditions expérimentales, elle doit être identique à la section efficace différentielle déduite dans la région du visible

$$\delta \sigma_{\text{NO}_2}^{\text{GaP}}(\lambda) = \delta \sigma_{\text{NO}_2}^{\text{visible}}(\lambda)$$

Dès lors,

$$\delta A^{\text{GaP}}(\lambda) = p_{\text{NO}_2} \delta \sigma_{\text{NO}_2}^{\text{visible}}(\lambda)$$

En comparant les absorbances différentielles $\delta A^{\text{GaP}}(\lambda)$ des spectres enregistrés avec la GaP et la section efficace différentielle obtenue à partir des spectres pris dans le domaine du visible $\delta \sigma_{\text{NO}_2}^{\text{visible}}(\lambda)$, il est possible de déterminer les différentes valeurs des pressions partielles de NO_2 . La pression partielle de N_2O_4 est alors déterminée à partir de la relation (3.10).

L'application de la relation (3.16) permet ensuite de séparer les contributions $\sigma_{\text{NO}_2}^{\text{GaP}}(\lambda)$ et $\sigma_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{GaP}}(\lambda)$.

3. Ayant déterminé la section efficace $\sigma_{\text{NO}_2}^{\text{GaP}}(\lambda)$ pour la région couverte par la GaP, il est possible de déterminer les pressions partielles de NO_2 utilisées lors des expériences menées avec la diode UV. En effet, le raisonnement précédent se généralise aisément :

$$\delta A^{\text{UV}}(\lambda) = p_{\text{NO}_2} \delta \sigma_{\text{NO}_2}^{\text{UV}}(\lambda) = p_{\text{NO}_2} \delta \sigma_{\text{NO}_2}^{\text{GaP}}(\lambda)$$

Cette expression permet la détermination des valeurs de la pression partielle de NO_2 pour chacune des expériences menées dans l'ultra-violet.

De cette manière, nous tenons compte de la photodissociation qui se produit au sein de la cellule, puisque la signature spectrale différentielle est proportionnelle à la quantité

réelle de NO_2 présente. A la Figure 3.21, nous avons représenté le facteur $\beta = \frac{P_{\text{NO}_2}^{\text{calc}}}{P_{\text{NO}_2}^{\text{mesurée}}}$,

défini comme le rapport de la pression partielle de NO_2 déterminée d'après les spectres et de la pression partielle déduite de la pression totale p_{tot} mesurée et donc non corrigée pour la photodissociation de NO_2 . Ce facteur représente l'erreur que l'on ferait sur la pression partielle de NO_2 si on ne tenait pas compte de la photodissociation. La différence existant entre les deux séries de mesures (GaP et UV) provient probablement des conditions expérimentales. Par exemple, la vitesse à laquelle le gaz est introduit dans la cellule ou encore le délai avant la prise de mesure, pourraient avoir une influence sur l'évolution de la pression au sein de la cellule.

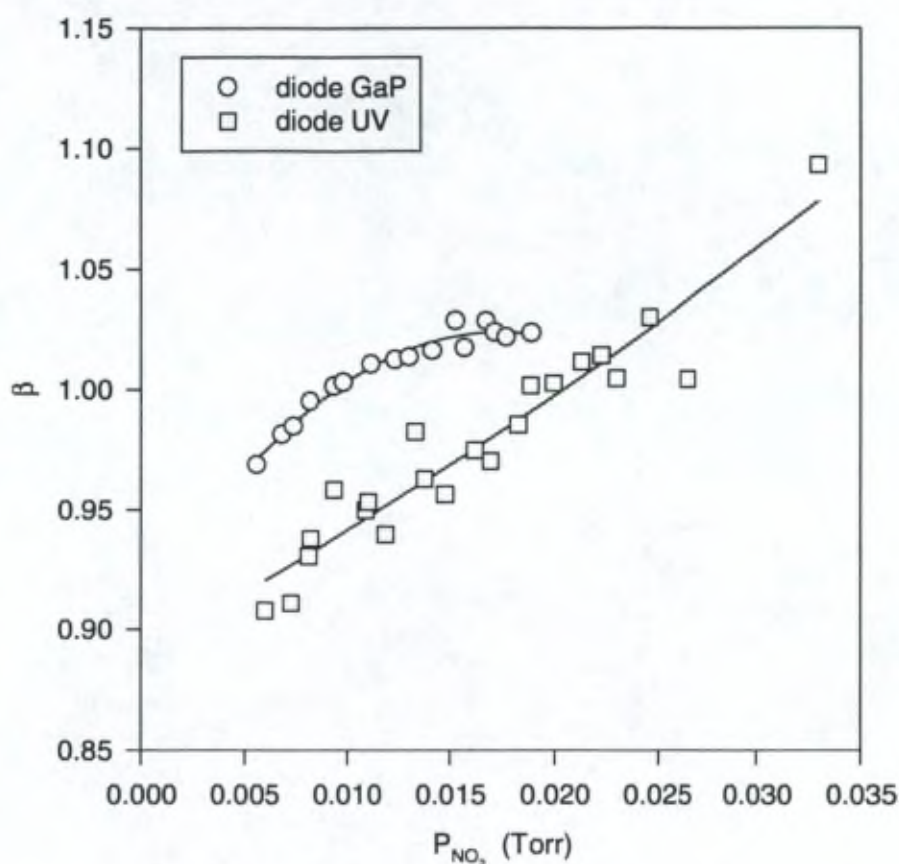


Figure 3.21 : Facteur correctif pour la détermination de la pression partielle de NO_2 .

3.4.2.3.1 Section efficace de NO₂

La section efficace du NO₂ à 220 K provient de la mise bout à bout des sections efficaces obtenues dans les quatre régions spécifiées dans le Tableau 3.11. A nouveau une dépendance vis-à-vis de la pression a été observée dans la partie visible du spectre. Dans l'intervalle [9000-15000] cm⁻¹, la section efficace correspond à la moyenne des spectres mesurés avec la lampe tungstène, le filtre bleu et la diode Si, et une pression partielle de NO₂ de 0.16 torr. Dans l'intervalle s'étendant de 15000 à 20000 cm⁻¹, la section efficace a été déduite des spectres enregistrés avec la lampe tungstène sans filtre bleu et pour des pressions partielles de NO₂ de 0.008 et 0.015 torr. De 20000 à 42000 cm⁻¹, la section efficace a été déterminée à l'aide de la relation (3.14) à partir de l'ensemble des spectres enregistrés avec la diode GaP (de 20000 à 30000 cm⁻¹) et de la diode UV (de 30000 à 42000 cm⁻¹).

L'estimation de l'erreur sur ces mesures doit tenir compte des facteurs déjà mentionnés aux paragraphes précédents, mais également de l'erreur introduite par la méthode des moindres carrés utilisée lors de la séparation des sections efficaces de NO₂ et N₂O₄. Le Tableau 3.14 résume les différentes sources d'erreurs et en établit le bilan. Chacune des régions spectrales mentionnées diffère par les pressions partielles de NO₂ utilisées. Les erreurs sur l'absorbance et sur P_{NO₂} en sont dès lors influencées. Dans le cas des mesures effectuées dans le domaine [30000-42000] cm⁻¹, l'erreur prépondérante correspond à l'erreur introduite par la méthode de moindres carrés. L'erreur absolue est quasi constante sur tout l'intervalle (0.2 x 10⁻¹⁹ cm²/molec), mais atteint 50% en valeur relative au delà de 40000 cm⁻¹, région dans laquelle la signature de NO₂ est très faible (0.5 x 10⁻¹⁹ cm²/molec).

	Erreur (%)				
	[9000-15000]	[15000-20000]	[20000-30000]	[30000-38000]	[38000-42000]
Longueur de la cellule	0.05				
Température	0.1				
Dérive de la lampe	1				
Absorbance	0.2	0.1	0.5	2	15
PNO ₂	2.9	2.8	2	2.5	4
Moindres carrés	-	-	(<0.5 x 10 ⁻²⁰) 2-5%	(0.2 x 10 ⁻¹⁹) < 10%	(0.8 x 10 ⁻¹⁹) 10-50 %
Total	3	3	5	10	10-50

Tableau 3.14 : Bilan d'erreur sur les mesures de la section efficace de NO₂ à 220 K.

3.4.2.3.2 Section efficace du N_2O_4

La section efficace d'absorption du N_2O_4 obtenue par application de l'équation (3.16) a été en outre filtrée à l'aide d'une moyenne glissante sur 250 points de manière à diminuer le bruit. Elle est représentée à la Figure 3.22 pour l'intervalle de nombres d'onde s'étendant de 22000 à 40000 cm^{-1} . Les données provenant de la littérature y sont également reproduites.

Bass et al. [1976] ont mesuré la section efficace de N_2O_4 à 250 et 298 K avec des pressions partielles de N_2O_4 élevées de manière à négliger l'absorption due à NO_2 . La constante d'équilibre a été calculée selon l'équation de Chao et al. [1972]. Ces auteurs n'ont pas mis en évidence de dépendance de la section efficace de N_2O_4 vis-à-vis de la température. Leurs données pour 250 K (Figure 3.22) apparaissent fort bruitées et présentent des discontinuités qui proviennent sans doute du collage des régions spectrales adjacentes. Les différences existant entre ces données et celles de ce travail (15% à 30000 cm^{-1} , 35% à 39000 cm^{-1}) ne peuvent pas s'expliquer par la valeur différente de la constante K_P . Rappelons que nous avons utilisé la valeur de K_P calculée par Chao et al. en 1974. Le Tableau 3.8 montre que cette valeur de K_P diffère de 4% de celle utilisée par Bass et al., ce qui représente une différence maximale de 3% pour la pression partielle de N_2O_4 .

Harwood and Jones [1994] ont déterminé la section efficace de N_2O_4 à plusieurs températures (213, 225, 233, 243, 253 et 263 K) et ont observé une dépendance en fonction de ce paramètre. Nous avons reproduit à la Figure 3.22 leurs résultats correspondant aux températures de 225 et 253 K. Harwood and Jones ont utilisé des valeurs de la constante K_P dérivées de leurs expériences. Les valeurs ainsi trouvées pour les températures inférieures à 243 K sont systématiquement plus élevées que les valeurs déterminées par Chao et al. [1972, 1974]. Leur valeur de K_P interpolée pour la température de 220 K vaut 0.038 torr. Une telle valeur de la constante conduit à une sous-estimation de la concentration de N_2O_4 et donc à une sur-estimation de la section efficace. Or la Figure 3.22 montre que la section efficace obtenue par Harwood and Jones est inférieure à toutes les données existantes. Le fait que la section efficace de Harwood and Jones soit inférieure à nos résultats ne peut donc s'expliquer par des valeurs de K_P différentes.

Finalement, nos valeurs ont été comparées avec celles obtenues par Mérienne et al. [1997]. Ces dernières ont été déterminées avec la même cellule, sous des conditions de pressions partielles similaires (0.002 à 0.075 torr) et à 220 K. La valeur de K_P utilisée a également été calculée à partir de Chao et al. [1974]. Les valeurs de Mérienne et al. apparaissent cependant systématiquement plus élevées que les nôtres de 15%. Ce chiffre semble difficilement explicable. Seules deux différences lors des manipulations pourraient expliquer ce désagrément. D'une part, l'instrument utilisé par Mérienne et al. [1997] fonctionnait en monochromateur, c'est à dire que le rayonnement traversant la cellule était constitué d'une seule longueur d'onde. De ce fait, aucune photodissociation ne s'est produite et la pression partielle de NO_2 n'a dû être corrigée que pour la contribution due à l'adsorption sur les parois. D'autre part, la tête de mesure de la jauge BARATRON était placée à 1 m de la cellule. Peut-être la mesure de la pression en est-elle influencée ?

L'erreur sur la section efficace de N_2O_4 est déduite de la méthode de moindres carrés mise en oeuvre pour séparer les contributions dues aux NO_2 et au N_2O_4 . Le Tableau 3.15 donne un aperçu de cette erreur sur l'intervalle spectral considéré. Nous y avons mentionné l'erreur absolue et l'erreur relative. Cette dernière doit être utilisée avec circonspection lorsque les valeurs de la section efficace sont extrêmement faibles

($\sigma_{N_2O_4}(\lambda) \cong 0$ pour $\bar{\nu} < 25000 \text{ cm}^{-1}$)

Erreur absolue (cm^2/molec)	$< 0.5 \times 10^{-20}$ [20000-26000] cm^{-1}
	$< 1.0 \times 10^{-20}$ [26000-30000] cm^{-1}
	$< 0.3 \times 10^{-19}$ [30000-40000] cm^{-1}
Erreur relative (%)	20% à 24000 cm^{-1}
	10% à 26000 cm^{-1}
	< 2% [28000-30000] cm^{-1}
	< 10% [30000-40000] cm^{-1}

Tableau 3.15 : Erreur sur la détermination de la section efficace de N_2O_4 .

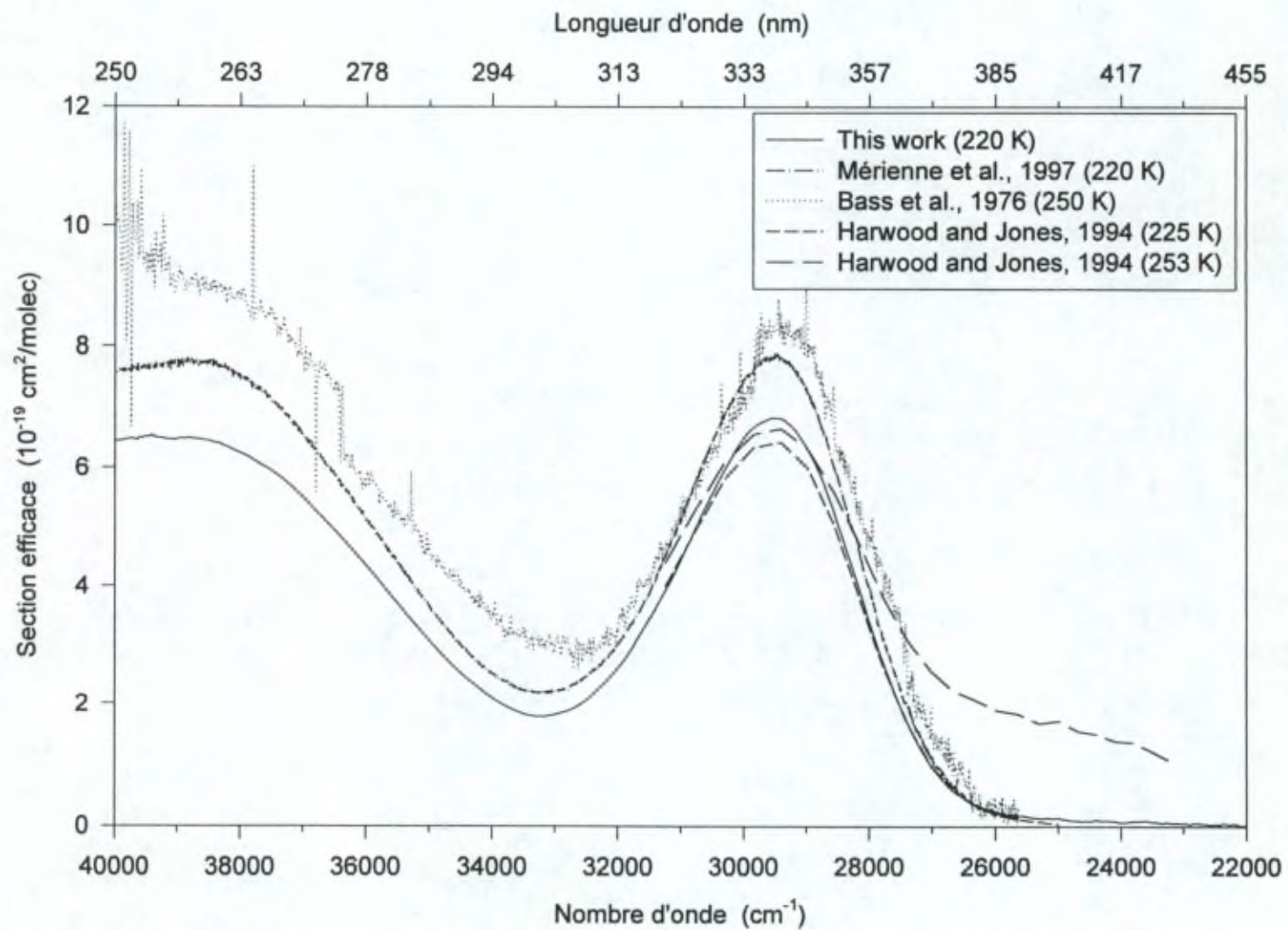


Figure 3.22 : Section efficace du N₂O₄ à 220 K et comparaison avec les données de la littérature.

3.4.2.4 Effet de la température sur la section efficace de NO₂

La Figure 3.23 représente un détail du spectre de NO₂ sur l'intervalle [22200-23200] cm⁻¹ à 294 et 220 K. On observe le fait déjà mentionné par d'autres auteurs (Coquart et al., 1995; Harwood et al., 1994), que la section efficace augmente aux sommets et diminue dans les creux lorsque la température décroît. Ceci peut s'expliquer par le type de transitions mises en jeu dans cette région spectrale. En effet lorsque la température augmente, le nombre de niveaux rotationnels du niveau vibrationnel fondamental occupés augmente. Ceci a pour conséquence une augmentation du nombre de transitions possibles et un élargissement des bandes vibroniques.

La Figure 3.24 représente la différence observée entre la section efficace mesurée à 220K et celle obtenue à température ambiante

$$\frac{\sigma_{220} - \sigma_{294}}{\sigma_{294}} \times 100 \quad (\%)$$

pour l'intervalle spectral 15000-37500 cm⁻¹.

On remarque que ces différences peuvent atteindre 30% au niveau des structures dans le domaine du visible. Pour les nombres d'onde supérieurs à 37500 cm⁻¹, la déviation est plus élevée, mais l'incertitude sur cette région de faible absorption est grande. Les valeurs correspondant aux nombres d'onde inférieurs à 15000 cm⁻¹ ne figurent pas sur la Figure 3.24 puisque, dans ce domaine, il faut tenir compte non seulement de l'effet de température mais également de l'effet de pression.

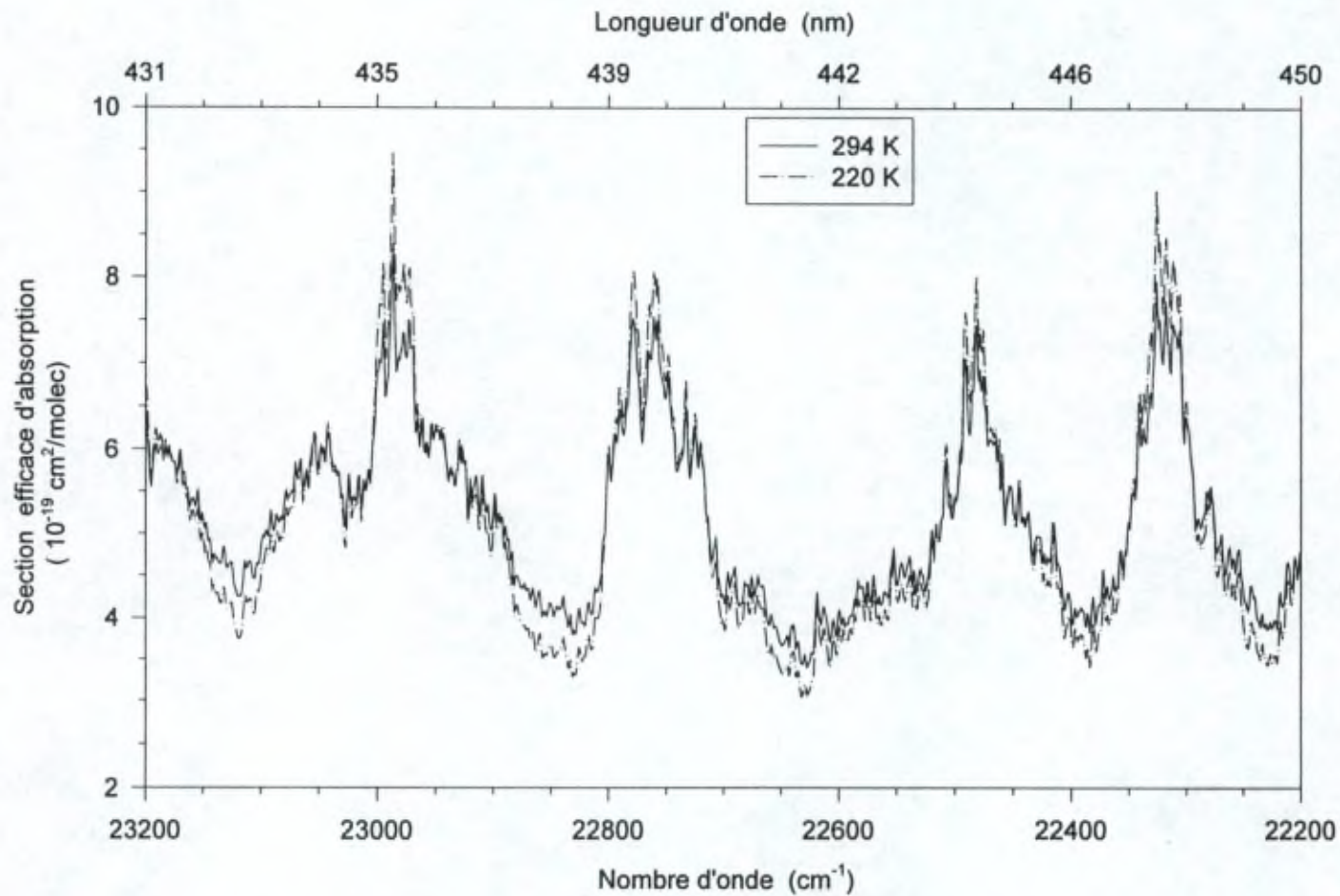


Figure 3.23 : Effet de la température sur la section efficace de NO_2 .

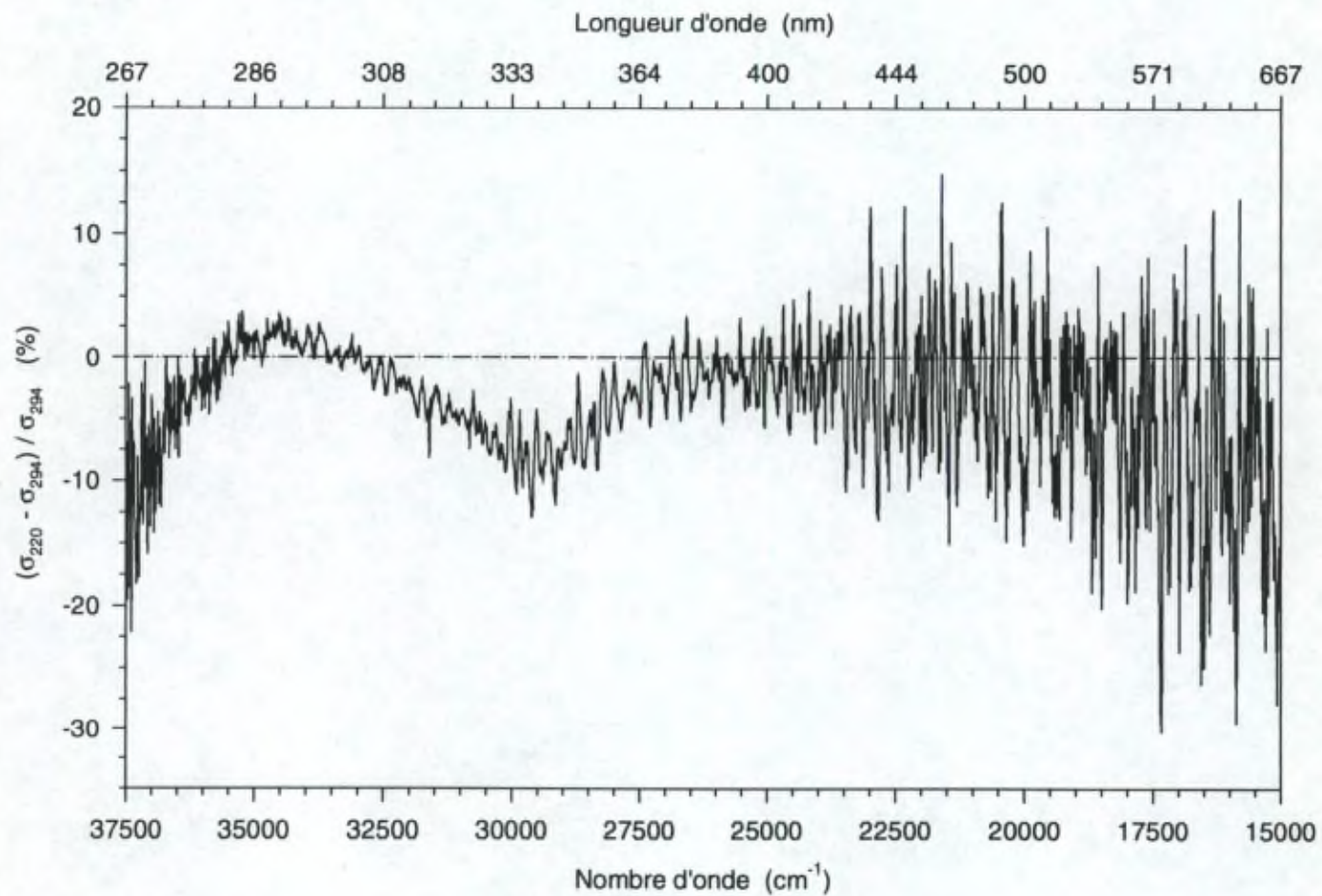


Figure 3.24 : Effet de la température sur la section efficace de NO₂.

3.4.2.5 Effet de la pression sur la section efficace de NO_2

Nous avons observé d'importants effets de pression sur la section efficace de NO_2 tant à température ambiante qu'à 220 K. Ces effets semblent être limités à certaines bandes situées entre 12000 et 20000 cm^{-1} , comme le montre la Figure 3.25 pour la température ambiante. La Figure 3.25a représente une région spectrale où l'influence de la pression est importante; par contre, la bande d'absorption représentée à la Figure 3.25b ne semble présenter aucune dépendance. L'effet dû à la pression n'est pas simple à décrire : aucune différence significative n'apparaît entre les spectres obtenus pour des pressions partielles de NO_2 inférieures à 0.02 torr. D'après la Figure 3.25a, on voit que l'intensité de la bande située 16320 cm^{-1} , diminue, par rapport à l'intensité obtenue à 0.02 torr, de 4%, 8%, 27% et 46% pour les pressions partielles de NO_2 valant respectivement 0.05, 0.1, 0.5 et 1.0 torr. Cette variation est grande et ne peut pas être expliquée par une augmentation de l'incertitude sur l'absorbance.

Il faut noter que les pressions employées pour enregistrer les spectres au-delà de 20000 cm^{-1} , c'est à dire avec les diodes GaP et UV, n'ont jamais été supérieures à 0.06 torr. L'existence d'un effet de pression au-delà de 20000 cm^{-1} ne doit donc pas être écarté. Harder et al. [1997] font référence à l'effet de la pression sur la section efficace de NO_2 . Ces auteurs basent leur conclusion sur des mesures faites à haute résolution (0.028 cm^{-1}) d'un mélange de NO_2 et N_2 , auquel on ajoute de plus en plus de N_2 , de sorte à augmenter la pression totale sans modifier le nombre de molécules de NO_2 présentes dans la cellule. Ces mesures, effectuées dans l'intervalle 441-452 nm (22124-22676 cm^{-1}) ont mis en évidence un effet très important de la pression. Ces mesures laisseraient donc supposer que la pression modifie l'absorption du NO_2 au-delà de 20000 cm^{-1} .

Ces mesures indiquent l'importance et la nécessité d'utiliser des sections efficaces d'absorption mesurées sous des conditions de pression proches de celles existant dans l'atmosphère. Ceci est surtout critique pour les mesures de NO_2 stratosphérique effectuées au moyen de spectromètres analysant la lumière diffusée au zénith (voir §3.4.4). L'utilisation de sections efficaces mesurées au laboratoire avec des pressions partielles trop grandes risque de limiter la qualité de telles mesures. De plus, tenir compte de la dépendance à la pression devrait permettre la détermination de profils verticaux et en tout cas la séparation des contributions troposphérique et stratosphérique du NO_2 .

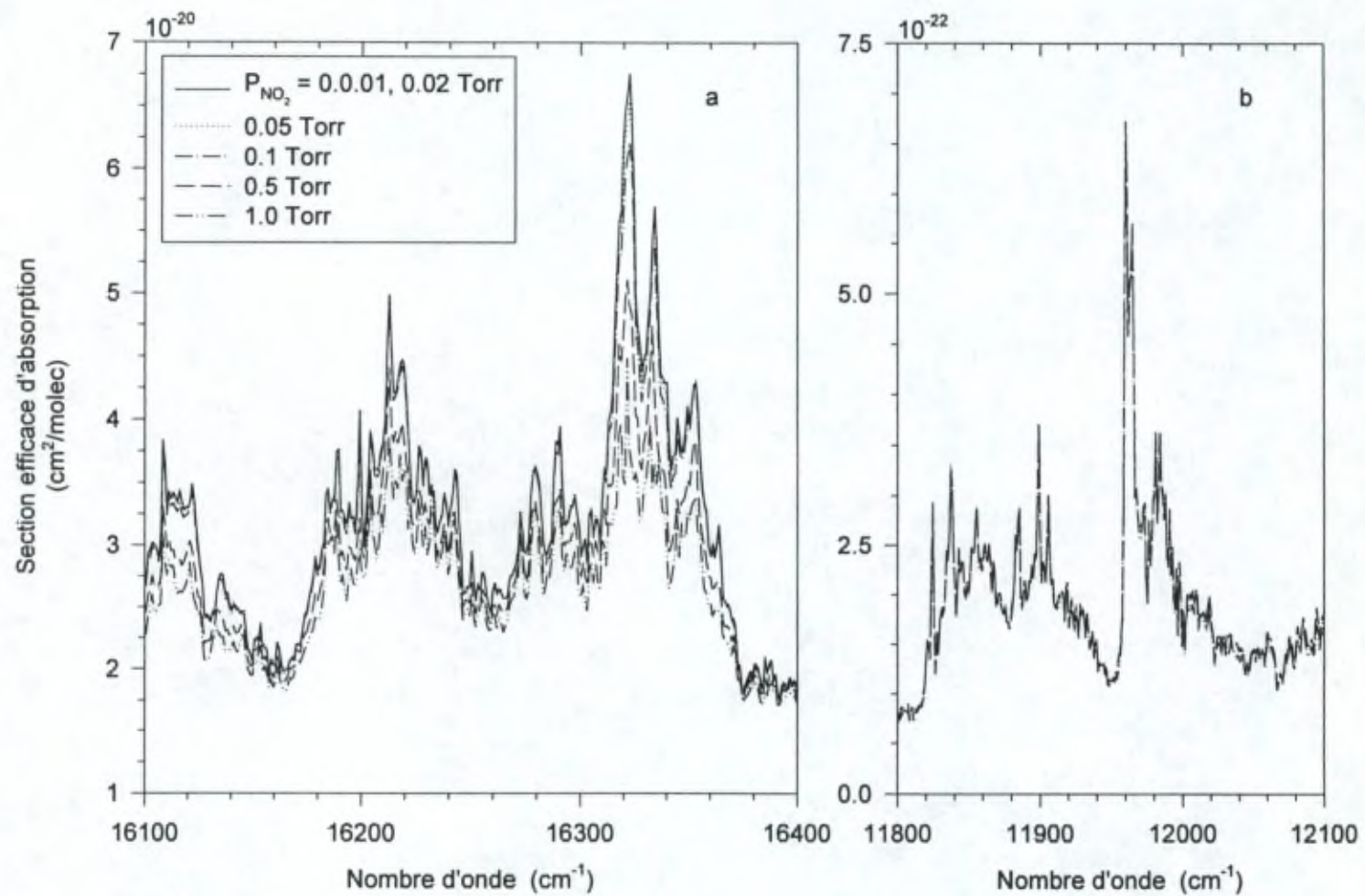


Figure 3.25 : Effet de la pression sur la section efficace de NO₂ à 294 K.

3.4.3 Comparaison avec les données de la littérature

Pour toutes les comparaisons qui seront décrites dans ce paragraphe, nous avons considéré comme références les sections efficaces obtenues avec du NO₂ non dilué. En effet, elles offrent plusieurs avantages par rapport aux données obtenues avec du NO₂ dilué : elles couvrent un large domaine spectral (10000 à 42000 cm⁻¹) avec une résolution élevée (2 cm⁻¹); les pressions utilisées permettent de mettre en évidence un effet de pression; elles ont été mesurées à deux températures.

Dans la suite de ce paragraphe, nous distinguerons les comparaisons effectuées entre sections efficaces mesurées à température ambiante et à basse température. De plus, nous distinguerons, les sections efficaces mesurées avec une résolution similaire ou meilleure que celle utilisée lors de ce travail, des sections efficaces obtenues avec une moins bonne résolution.

3.4.3.1 Comparaison des sections efficaces à 294 K

Nos résultats ont été comparés avec les données suivantes de la littérature : Mérienne et al. [1995], Jenouvrier et al. [1996], Yoshino et al. [1996], Harder et al. [1997], Bass et al. [1976], Corcoran et al. [1992], Harwood and Jones [1994] et Johnston and Graham [1974], dont les caractéristiques sont reprises dans le Tableau 3.7.

La Figure 3.26 représente la comparaison effectuée entre les sections efficaces mesurées avec une résolution semblable ou meilleure que celle de nos données. Dans ce cas, les sections efficaces de la littérature ont été convoluées avec une fonction gaussienne de manière à réduire leur résolution. La Figure 3.26 compare les différences relatives

$$\left(\frac{\sigma_{\text{Littérature}} - \sigma_{\text{Cetravail}}}{\sigma_{\text{Cetravail}}} \right) \times 100 \quad (\%)$$

pour l'intervalle de nombres d'onde [15000-37500] cm⁻¹.

La Figure 3.26a permet de comparer les résultats obtenus au cours de ce travail, d'une part avec du NO₂ non dilué et d'autre part avec du NO₂ dilué dans 1 atmosphère d'oxygène. Les deux séries de données sont en accord endéans ±1.5% pour des nombres d'onde supérieurs à 18000 cm⁻¹. En-deçà de cette limite, la différence relative augmente du fait que la section efficace devient très petite. Les différences augmentent également pour les nombres d'onde supérieurs à 26000 cm⁻¹. Remarquons que ces deux régions correspondent aux extrémités du spectre enregistré avec le NO₂ dilué, où le niveau de signal est plus faible. Il est assez étonnant de constater que le spectre enregistré avec le NO₂ dilué ne présente pas d'effet de pression : en effet d'après la Figure 3.25, on s'attendrait à ce que l'intensité de la section efficace obtenue avec le NO₂ dilué (7 à 50 torr) soit plus faible que celle mesurée avec une faible pression (0.01 et 0.02 torr) de NO₂ non dilué, ce qui n'est pas observé.

La comparaison avec les données de Mérienne et al. [1995] et Jenouvrier et al. [1996] (Figure 3.26b), montre le bon accord existant entre ces deux séries de données (±1.5%).

Ces données ont été obtenues dans des conditions de pressions très similaires (même cellule, pressions du même ordre de grandeur). Ces données ont été mesurées à l'aide d'un monochromateur et la Figure 3.26b indique clairement les limites des intervalles enregistrés successivement : des petits décalages en nombre d'onde ($<1 \text{ cm}^{-1}$) sont observés tout au long du spectre. Ceux-ci sont dans la limite de précision annoncée par ces auteurs.

La Figure 3.26c montre la comparaison avec les données de Yoshino et al. [1996], obtenues à une résolution de 0.005 nm avec un spectromètre à réseau et des pressions de 0.5 à 3 torr. A nouveau, il est facile de délimiter les régions enregistrées successivement. Des décalages de 0.1 à 0.25 cm^{-1} entre les deux échelles ont été mis ainsi en évidence. Ces données sont systématiquement plus petites que nos résultats (décalage de $1.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{molec}$).

La section efficace mesurée par Harder et al. [1997], a été obtenue avec un spectromètre par transformée de Fourier à la résolution de 0.5 cm^{-1} en un enregistrement avec une lampe au xénon. L'accord est de $\pm 2\%$ (Figure 3.26d) pour des nombres d'onde supérieurs à 20000 cm^{-1} . En dessous de cette limite les valeurs de Harder et al. sont plus petites d'environ 8%. Remarquons que ces auteurs estiment que l'erreur commise sur leurs mesures est plus grande dans cette région puisque le niveau de signal y est petit suite à la faible émissivité de la lampe pour ces nombres d'onde. Les problèmes liés à la dérive de la lampe y sont donc plus critiques. La conséquence principale d'une dérive de lampe est l'introduction d'un offset dans les valeurs de la section efficace. Nous avons trouvé que si les valeurs de Harder et al. sont décalées de $+0.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{molec}$, la différence, relative à nos données, devient constante sur tout l'intervalle spectral considéré. Les données de Harder et al. sont alors 2.5% plus élevées que les nôtres.

La Figure 3.26e permet de comparer les résultats de ce travail avec les données de Bass et al. [1976]. La différence relative pour les nombres d'onde inférieurs à 37000 cm^{-1} est de $\pm 3\%$. Cette différence résulte principalement d'un décalage de l'échelle des nombres d'onde.

Nos résultats ont également été comparés avec les données à haute résolution de Corcoran et al. [1992]. Les différences sont très grandes (Figure 3.26f). Elles proviennent essentiellement d'une différence systématique au niveau de l'amplitude (décalage de $0.14 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molec}$) et d'un décalage de l'échelle des nombres d'onde de 2.3 cm^{-1} .

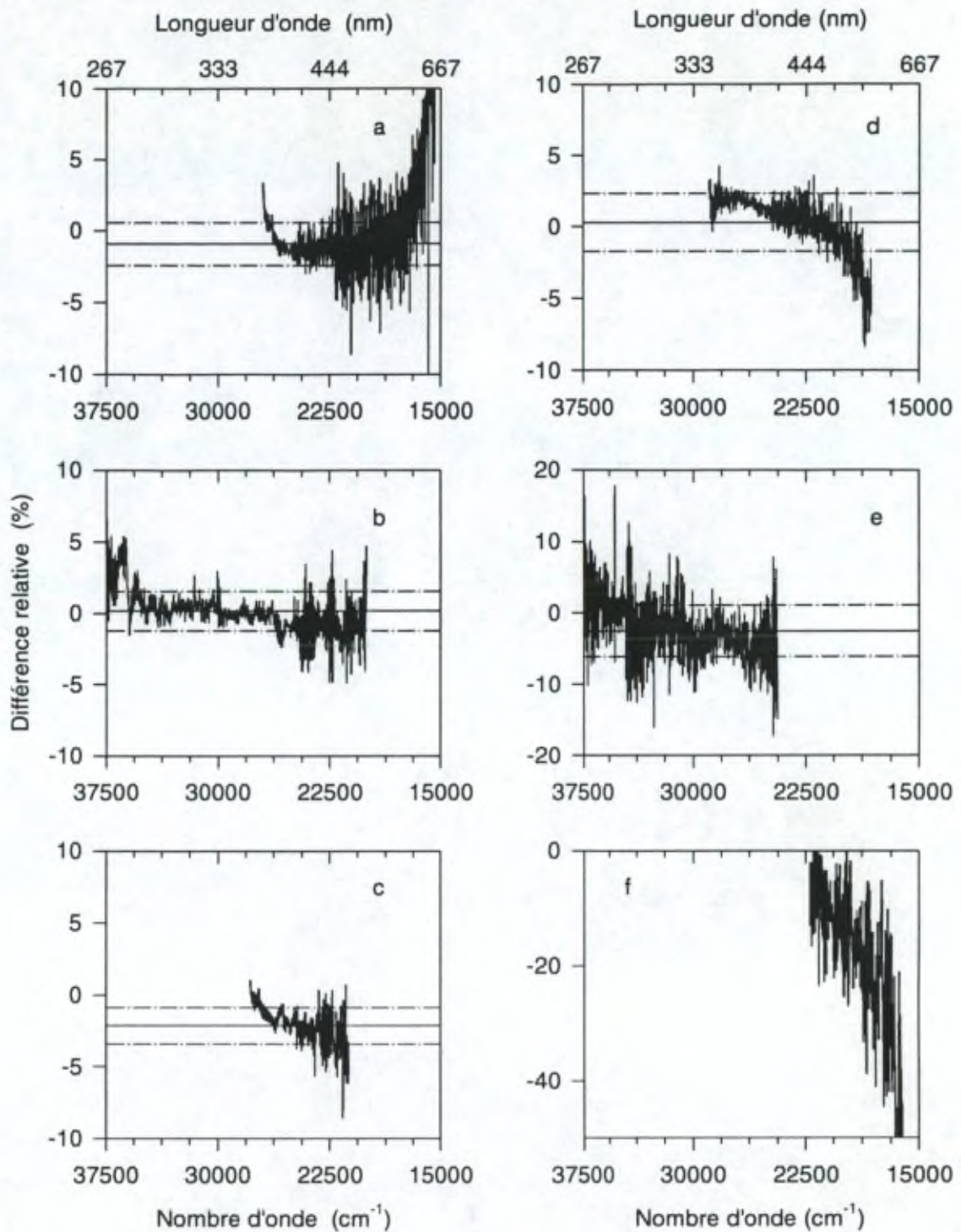


Figure 3.26 : Comparaison des sections efficaces de NO₂ à haute résolution à 294 K. a : NO₂ dilué; b: Mérianne et al. [1995]; c: Yoshino et al. [1996]; d: Harder et al. [1997]; e : Bass et al. [1976]; f : Corcoran et al. [1992].

La Figure 3.27 compare la section efficace obtenue dans la région spectrale s'étendant de 39600 à 40800 cm^{-1} . Dans cette région l'absorption de NO_2 est faible, mais les structures des bandes 0-0 et 1-0 de la transition $\tilde{A}^2B_2 - \tilde{X}^2A_1$ (Hallin and Merer, [1976]) sont clairement visibles. Seuls Jenouvrier et al. [1996], Bass et al. [1976] et Schneider et al. [1987] ont effectué des mesures dans cette région spectrale. Nos valeurs, bien que fort bruitées dans cette région, sont en bon accord avec les données de Jenouvrier et al. [1996] quant à la position des maxima. Les données de Bass et al. [1976] et Schneider et al. [1987] ont été obtenues avec une moins bonne résolution, de sorte que les structures n'y sont plus présentes.

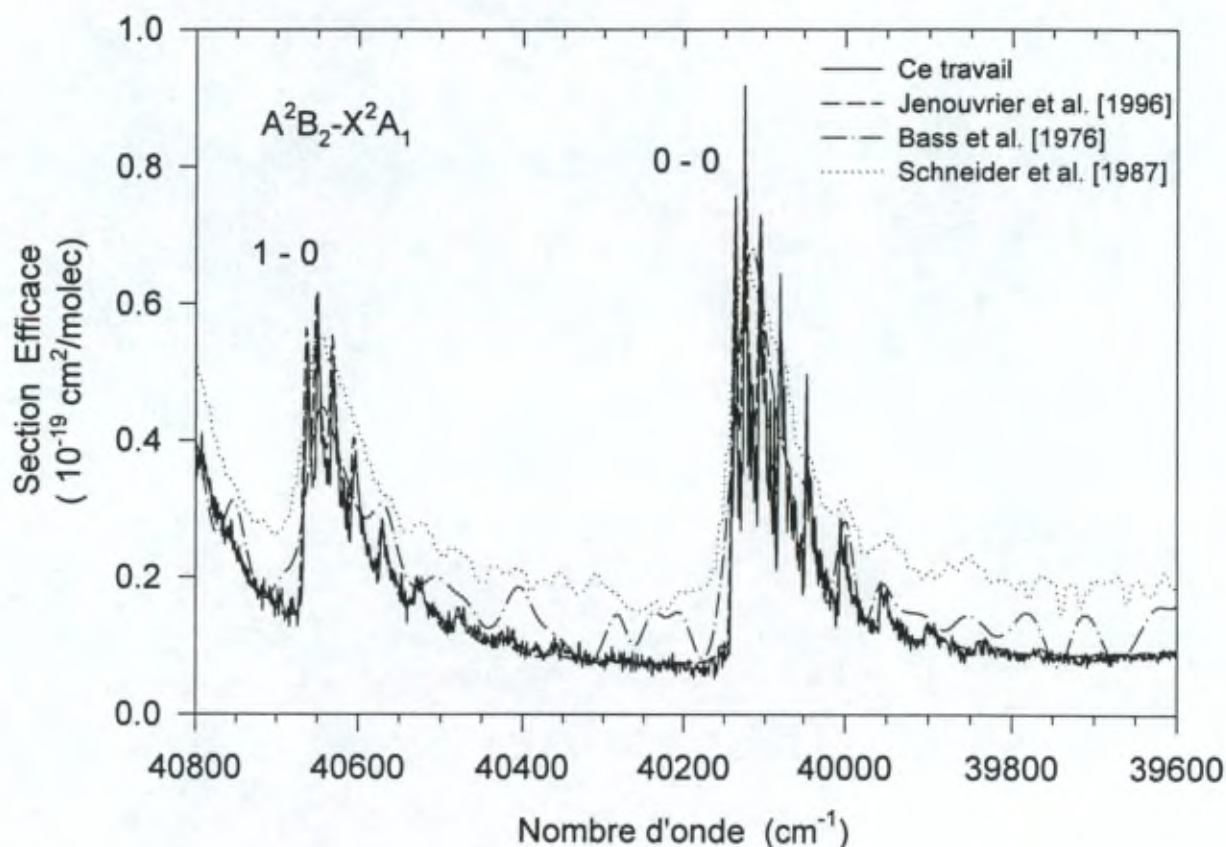


Figure 3.27 : Comparaison des sections efficaces de NO_2 entre 39600 et 40800 cm^{-1} .

Les sections efficaces obtenues à 294 K ont également été comparées aux valeurs de la littérature obtenues à basse résolution. La Figure 3.28a montre la différence relative entre nos données et les valeurs de Harwood and Jones [1994]. Ces dernières sont systématiquement plus petites de 6%. De plus, la Figure 3.28a fait apparaître les régions successivement enregistrées. Rappelons que Harwood and Jones ont mesuré le spectre de NO_2 à l'aide d'un spectromètre à réseau couplé à une barrette de 512 photodiodes. De cette manière un intervalle d'environ 70 nm est enregistré en une fois sans modifier la position du réseau. La répartition de la lumière, la résolution ainsi que la focalisation sont différentes aux extrémités et au centre du détecteur. Ceci pourrait être la raison de la variation périodique de la différence relative observée à la Figure 3.28a.

Les différences importantes (jusqu'à 30%) entre nos valeurs et celles de Johnston and Graham [1974] (Figure 3.28b) proviennent d'un décalage (-12 cm^{-1}) des échelles de nombres d'onde. L'accord devient cependant très bon après correction pour ce décalage.

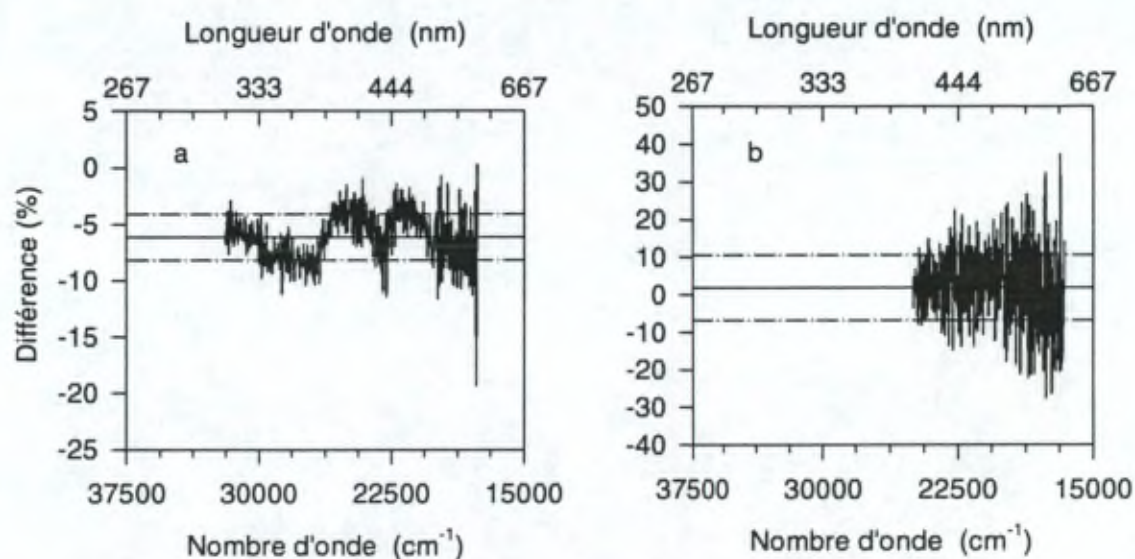


Figure 3.28 : Comparaison des sections efficaces de NO_2 à basse résolution à 294 K. a : Harwood and Jones [1994]; b : Johnston and Graham [1974].

3.4.3.2 Comparaison des sections efficaces à 220 K

Nos résultats obtenus à 220 K ont été comparés avec les données suivantes de la littérature : Coquart et al. [1995], Mérienne et al. [1997], Harder et al. [1997] et Harwood and Jones [1994], dont les caractéristiques sont reprises dans le Tableau 3.7.

La Figure 3.29 représente les différences relatives entre les données de la littérature et les nôtres. L'accord entre les données de Coquart et al. (Figure 3.29a) et nos résultats est de $\pm 2\%$. Nos données semblent être plus faibles de 2% dans la région ultra-violette. La comparaison avec les données de Harder et al. [1997] (Figure 3.29b) montre à nouveau une plus grande divergence pour les nombres d'onde inférieurs à 20000 cm^{-1} . La différence moyenne est de 5%. Ce chiffre ne peut s'expliquer par la faible différence de température à laquelle ces données ont été obtenues (217 K). Nous avons observé un décalage entre les deux échelles des nombres d'onde, qui n'existe pas pour les données à 294 K. Rappelons que Harder et al. ont mesuré le spectre de NO_2 avec un spectromètre par transformée de Fourier. L'échelle des nombres d'onde est donc à priori aussi fiable que celle obtenue au cours de ce travail. Cependant, si le spectromètre n'est pas correctement aligné, une déformation de l'échelle des nombres d'onde est introduite (voir §1.1.1.4). Cette déformation prend la forme d'un étirement de l'échelle :

$$\bar{\nu}_{\text{mesuré}} = \alpha \bar{\nu}_{\text{réel}}$$

L'échelle des nombres d'onde des données de Harder et al. doit être multipliée par 0.99998 pour correspondre à l'échelle des nombres d'onde de nos données. Ceci correspond à une correction de 0.5 cm^{-1} à 25000 cm^{-1} .

Enfin, la comparaison avec les données de Harwood and Jones [1994] (Figure 3.29c) met à nouveau en évidence la périodicité de la différence relative en fonction du nombre d'onde. Ces valeurs sont plus basses que nos résultats de 8% en moyenne.

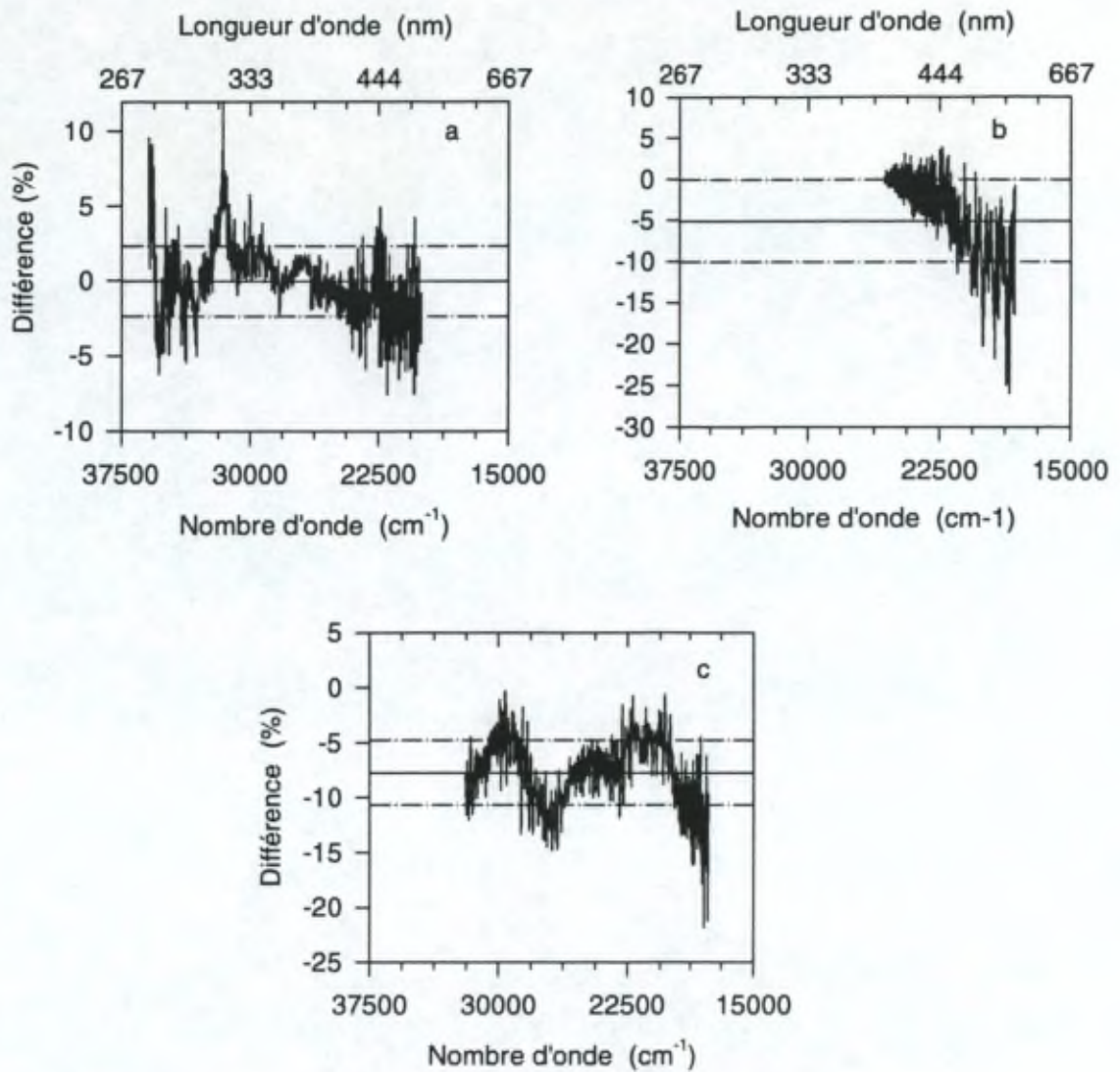


Figure 3.29 : Comparaison des sections efficaces de NO₂ à 220 K. a : Coquart et al. [1995]; b : Harder et al. [1997]; c: Harwood and Jones [1994].

3.4.4 Influence de la section efficace sur les mesures du NO₂ stratosphérique

Les mesures de la concentration de NO₂ dans l'atmosphère, que ce soit dans la troposphère ou dans la stratosphère, reposent principalement sur l'analyse de sa signature spectrale dans le domaine du visible. La quantité de NO₂ est généralement déterminée en utilisant les bandes d'absorption intenses situées entre 400 et 600 nm (16660 et 25000 cm⁻¹), mais l'entièreté de son spectre doit être pris en compte pour éliminer son interférence avec l'absorption d'autres molécules.

Le besoin de sections efficaces de grande qualité a récemment été illustré lors d'une campagne de mesure internationale dans le cadre du projet NDSC (Network for the Detection of Stratospheric Change), axée principalement sur la mesure du NO₂ stratosphérique à l'aide de spectromètres travaillant dans le domaine UV-visible (Hoffmann et al., [1995]). Chaque instrument utilisait une section efficace différente, adaptée à sa fonction instrumentale. Il fut décidé de calibrer les instruments entre eux par l'utilisation d'une cellule de NO₂ et non par le choix d'une section efficace commune. Les participants ont ainsi déduit un facteur de correction à appliquer à l'ensemble de leurs mesures de NO₂ atmosphérique. Les valeurs de ce facteur variaient entre 0.96 et 1.08. Ces chiffres signifient qu'une variation de 12% dans la concentration de NO₂ obtenue par les différents instruments est uniquement due au choix de la section efficace. Une campagne plus récente (Vaughan et al., [1997]) a confirmé que des différences de concentration de NO₂ allant jusqu'à 30% pouvaient être attribuées à des différences au niveau des sections efficaces.

Sanders [1997] a montré que de nombreuses structures résiduelles restant après l'élimination de la signature de NO₂ pouvaient être reliées à la dépendance de la section efficace à la température.

Ces exemples illustrent bien l'influence du choix de la section efficace sur la mesure du NO₂ stratosphérique. Dans ce chapitre nous avons voulu analyser ce phénomène. Nous avons pour cela utilisé les différentes sections efficaces de NO₂ décrites précédemment pour analyser des spectres atmosphériques. Ceux-ci ont été obtenus avec un appareil développé par l'Institut d'Aéronomie Spatiale (Van Roozendaal et al., [1994]). Cet instrument, basé sur un spectromètre à réseau, enregistre des spectres de la lumière solaire diffusée au zénith et est optimisé pour la détection de NO₂ et O₃ dans le domaine du visible. Le détecteur utilisé est une barrette de 1024 photodiodes (EG&G Reticon). L'étendue spectrale couvre l'intervalle de 400 à 560 nm. Les spectres sont mesurés à la résolution de 1 nm. Toutes les sections efficaces utilisées ont préalablement été convoluées avec la fonction instrumentale de l'appareil. Le software d'analyse permet un décalage et une élongation de l'échelle des longueurs d'onde de la section efficace par rapport au spectre analysé. Les spectres analysés ont été obtenus à Harestua (Norvège) au cours du jour julien 218 de l'année 1995 (6 août).

Dans la discussion qui suit, nous avons considéré comme référence la section efficace obtenue au cours de ce travail avec du NO₂ non dilué et à 294 K. La Figure 3.30a représente les différences de quantité de NO₂

$$\frac{[\text{NO}_2]_{\text{Littérature}} - [\text{NO}_2]_{\text{Cetravail(nondilué,294K)}}}{[\text{NO}_2]_{\text{Cetravail(nondilué,294K)}}} \times 100 \quad (\%)$$

obtenues pour chacune des sections efficaces envisagées, en fonction de la quantité de NO₂ déterminée avec la section efficace de référence. La dispersion des points plus grande pour les valeurs faibles de la concentration de NO₂ s'explique par l'augmentation du bruit relativement à la signature du NO₂.

Les quantités de NO₂ obtenues à l'aide des sections efficaces de ce travail (NO₂ dilué et NO₂ non dilué à 294 K), celles de Johnston and Graham et celles de Mérienne et al. sont en très bon accord ($\pm 1\%$). Les concentrations obtenues avec la section efficace de Harwood and Jones sont plus élevées de 18%. Les concentrations obtenues en utilisant les sections efficaces mesurées à basse température (ce travail et Coquart et al.) sont 20% plus faibles que les valeurs déduites à partir de sections efficaces mesurées à température ambiante. Ces résultats ne sont pas surprenants et reflètent les différences observées au niveau des sections efficaces d'absorption.

La Figure 3.30b représente l'évolution de l'erreur sur la mesure en fonction de la valeur de la concentration. Normalement, l'erreur en est indépendante et est limitée par la quantité de bruit présente dans le spectre analysé. Le fait que l'évolution représentée à la Figure 3.30b n'est pas constante, reflète les différences existant entre le spectre analysé et la section efficace. Les erreurs sont plus élevées aux grandes valeurs de la concentration qui correspondent à des angles zénithaux élevés pour lesquels le signal devient très faible. Remarquons que l'utilisation de sections efficaces mesurées à basse température réduit l'erreur de 25%. Ceci est en concordance avec l'observation que la majeure partie du NO₂ stratosphérique est située vers 30 km d'altitude où la température est de l'ordre de 220 K. Il semble donc important de tenir compte de la dépendance de la section efficace à la température lors de l'analyse quantitative de spectres stratosphériques. Le fait que l'erreur ne soit toujours pas indépendante de la quantité de NO₂ peut avoir plusieurs causes : influence d'effets instrumentaux tels que par exemple la variation de la résolution sur l'intervalle spectral enregistré ou les processus de convolution des sections efficaces, ou encore un effet de pression. Il est également très probable qu'il faille tenir compte de plusieurs sections efficaces mesurées à différentes températures pour reproduire les structures d'absorption observées dans les spectres atmosphériques. En effet ceux-ci mesurent l'absorption cumulée par le NO₂ présent entre le niveau du sol et le sommet de l'atmosphère. Le NO₂ situé dans la troposphère et celui situé dans la stratosphère ne sont pas à la même température et leur spectre d'absorption en est modifié.

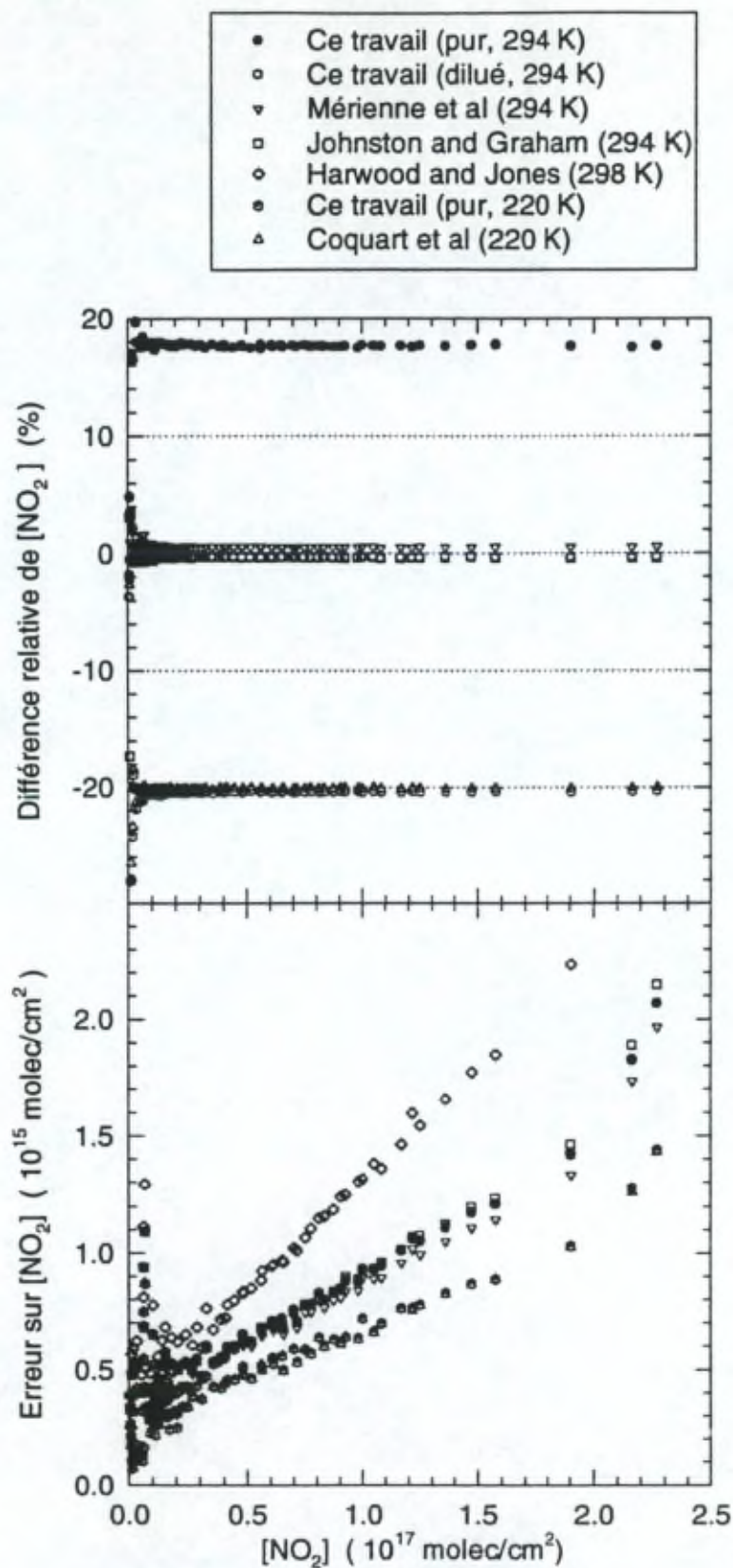


Figure 3.32 : Influence de la section efficace sur la détermination de la quantité de NO_2 stratosphérique.

CONCLUSIONS GENERALES

La spectroscopie d'absorption constitue un moyen privilégié pour étudier la composition de l'atmosphère terrestre. Couplée à la technique de mesure en différentiel (DOAS), elle permet la détection de nombreux constituants minoritaires de la troposphère tels que NO_2 , SO_2 , O_3 , H_2CO , HNO_2 ou encore de certains composés aromatiques tels que le benzène ou le toluène. Les instruments basés sur cette technique présentent de nombreux avantages. Citons par exemple la possibilité de mesurer simultanément plusieurs composés, la fréquence de mesure élevée, l'inexistence de calibration et une sélectivité aisée entre les différentes molécules détectées. De plus aucune transformation chimique ou physique des constituants mesurés n'est induite. Cependant cette technique n'est d'application que pour autant que la molécule présente des structures d'absorption dans le domaine UV-visible (la mesure de HNO_3 ou H_2O_2 est impossible) et que la visibilité soit suffisante (brouillard et pluie empêchent les mesures).

La première partie de notre travail a consisté à développer trois instruments utilisant la méthode DOAS pour la mesure de constituants troposphériques minoritaires. Nous avons pu, par l'intermédiaire de campagnes de mesures, comparer les performances de chacun d'eux. Il est ainsi apparu que les instruments utilisant un spectromètre à réseau associé à un détecteur multi-éléments (PDA ou CCD) présentent un certain nombre d'inconvénients, rendant peu aisées les mesures troposphériques sur courtes distances (quelques centaines de mètres). La nécessité de calibrer ces instruments en longueur d'onde, la déformation de l'échelle des longueurs d'onde suite à des variations thermiques ou mécaniques, les divers problèmes liés aux détecteurs, tels que l'existence de gains différents de pixel à pixel, les phénomènes d'interférences au niveau des fenêtres de protection ou encore la nécessité de refroidir les détecteurs et de les faire parcourir en permanence par un courant d'azote sont quelques exemples des difficultés rencontrées lors de la manipulation de tels instruments. Ces problèmes se répercutent sur la complexité de la maintenance de ces appareils ainsi que sur l'analyse des spectres atmosphériques enregistrés.

L'utilisation d'un spectromètre par transformée de Fourier résout la plupart de ces problèmes. Un tel instrument présente en effet les avantages suivants :

1. **Cet instrument ne nécessite pas de calibration en longueur d'onde.** En effet la présence d'un laser HeNe à l'intérieur de l'appareil assure un échantillonnage extrêmement précis. Pour l'appareil choisi, l'échelle des nombres d'onde est précise à 0.005 cm^{-1} près.
2. **L'échelle des nombres d'onde est stable et reproductible.** L'analyse de spectres atmosphériques en est grandement simplifiée.

3. **Le choix de la résolution n'est imposé par aucun critère mécanique** (comme par exemple le nombre de traits du réseau pour un spectromètre à réseau), si ce n'est qu'elle est limitée par la distance maximale de déplacement du miroir mobile et la dimension de l'iris d'entrée. Dans le cas de l'appareil choisi, la résolution peut prendre n'importe quelle valeur supérieure à 0.008 cm^{-1} .
4. **Tous les paramètres d'enregistrement** (ouverture d'entrée, résolution, dispersion, plage spectrale, détecteur utilisé, filtres optiques et électroniques, ...) **sont imposés par l'ordinateur**. Leurs valeurs peuvent donc être modifiées très vite et de manière automatique.
5. **L'intervalle spectral n'est imposé que par le choix de la source et du détecteur et n'est pas influencé par la valeur de la résolution**. Par exemple, lorsque la diode UV est utilisée pour enregistrer des spectres émis par une lampe au xénon, le domaine enregistré couvre l'intervalle de 20000 à 45000 cm^{-1} , quelle que soit la résolution demandée. On peut évidemment réduire cet intervalle par l'utilisation de filtres. Ceci représente un avantage considérable vis-à-vis des spectromètres à réseau, pour lesquels l'intervalle couvert dépend directement de la résolution demandée.

Cependant cet instrument nécessite une grande quantité de lumière. Bien que théoriquement un spectromètre par transformée de Fourier soit plus sensible qu'un appareil dispersif, puisqu'il possède une ouverture circulaire, cet avantage est contrecarré par l'impossibilité d'accumuler le signal dans le but d'améliorer le rapport signal sur bruit, comme le ferait un spectromètre conventionnel. En effet, le signal est échantillonné de manière rapide et continue tout au long du défilement uniforme du miroir mobile. Le bruit de fond associé à cette lecture est donc très important. Cet instrument est donc bien adapté pour utiliser des courtes distances d'absorption. Lorsque le trajet optique augmente (plusieurs kilomètres), la quantité de lumière risque de ne plus être suffisante. Une solution serait alors d'employer des détecteurs plus sensibles, tels que les photomultiplicateurs, avec l'inconvénient d'un bruit plus important. Refroidir le détecteur diminue le bruit, mais cela n'est pas possible pour certains détecteurs, en particulier pour la diode UV.

Les mesures spectroscopiques de constituants atmosphériques reposent sur l'utilisation de sections efficaces d'absorption obtenues en laboratoire. Celles-ci déterminent en outre la qualité des mesures atmosphériques. Il est donc primordial de les connaître avec une grande précision. Ces données sont également de grande utilité pour la modélisation des processus atmosphériques (bilan radiatif, modèles physico-chimiques, ...).

Au cours de la seconde partie de ce travail, nous avons mesuré les sections efficaces d'absorption de trois molécules ayant un intérêt atmosphérique (SO_2 , CS_2 et NO_2), à l'aide d'un spectromètre par transformée de Fourier.

Dans le cas du SO_2 , des spectres ont été obtenus à température ambiante et aux résolutions de 2 et 16 cm^{-1} sur l'intervalle de 27000 à 40000 cm^{-1} (250 - 370 nm). L'erreur

sur la mesure de la section efficace du SO_2 a été estimée à 2%. La comparaison avec les données de la littérature a mis en évidence l'existence de larges différences (jusqu'à 20%). Ces écarts proviennent de différences existant au niveau des échelles des longueurs d'onde, des résolutions utilisées et au niveau des amplitudes des sections efficaces..

La section efficace d'absorption du CS_2 a également été obtenue à température ambiante et une résolution de 16 cm^{-1} . Ces données sont en bon accord (2%) avec les données de Hearn and Joens [1991], excepté pour des nombres d'onde inférieurs à 30000 cm^{-1} , où la signature de la molécule devient petite.

Enfin, nous avons mesuré la section efficace de NO_2 sous différentes conditions de température et de pression. Dans un premier temps, l'appareillage disponible au Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire de l'Université Libre de Bruxelles a permis d'obtenir la section efficace d'un mélange de NO_2 dilué dans 1 atmosphère d' O_2 . L'oxygène a été choisi de manière à contrecarrer les processus de photoproduction du NO au cours de l'expérience. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante et à deux résolutions (2 et 16 cm^{-1}) dans la région du visible (12000 - 26000 cm^{-1} , 385-830 nm). L'incertitude sur ces mesures a été estimée à 4%. D'autres expériences menées en collaboration avec le Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA), ont permis de déterminer la section efficace de NO_2 non dilué à 220 et 294 K. Les spectres ont été obtenus dans l'intervalle spectral de 10000 à 42000 cm^{-1} (240-1000 nm) à la résolution de 2 cm^{-1} . Par l'utilisation de la cellule à multiples réflexions du GSMA, nous avons pu travailler avec de faibles pressions de gaz et des longs trajets optiques. Ce montage expérimental permet ainsi de diminuer l'influence du dimère N_2O_4 . La section efficace de ce dernier a également été mesurée.

La dépendance de la section efficace à la température a été confirmée. Nous avons en effet observé une augmentation de la valeur de la section efficace au niveau des sommets et une diminution dans les creux lorsque la température décroît. De plus nous avons mis en évidence une dépendance en fonction de la pression dans le domaine spectral 12000 - 20000 cm^{-1} (500-830 nm). Celle-ci n'avait pas encore été observée dans cette région spectrale. Cette dépendance est importante. A titre d'exemple, la section efficace entre 16200 et 16400 cm^{-1} (~613 nm) varie de 45% en intensité pour des pressions partielles de NO_2 variant de 0.02 à 1.0 torr.

Les sections efficaces de NO_2 obtenues au cours de ce travail (dilué et non dilué) ont été comparées aux données de la littérature. La comparaison avec les données obtenues par le groupe GSMA [Coquart et al., 1995; Mérienne et al., 1995; Jenouvrier et al., 1996; Mérienne et al., 1997] montre le bon accord existant entre les deux séries de données (2%). Il faut remarquer que ces données n'ont pas été obtenues sous les mêmes conditions expérimentales (spectromètre par transformée de Fourier \times spectromètre à réseau; grandes pressions partielles de NO_2 dans le cas des mesures avec le NO_2 dilué \times basses pressions partielles; éclairage polychromatique \times monochromatique). Cet ensemble de mesures peut sans doute être considéré comme un standard international.

Nous avons enfin mis en évidence l'influence des sections efficaces sur la mesure du NO_2 stratosphérique. L'utilisation de sections efficaces obtenues à basse température implique

une diminution de 20% de la quantité de NO₂ mesuré, mais également une diminution de l'erreur sur cette mesure de 25%. De plus, l'analyse de cette erreur en fonction de la quantité de NO₂ observée semble indiquer que l'utilisation d'une seule section efficace, même à basse température, n'est pas suffisante et que d'autres effets, tels que l'effet de la pression ou les problèmes liés à la convolution des sections efficaces, limitent encore la qualité des mesures de NO₂ stratosphérique. Cet exemple montre l'importance qu'il faut accorder aux mesures de sections efficaces de NO₂ : des modifications de 20% sur les nombreuses mesures accomplies dans le passé et celles à venir ont des conséquences notoires sur l'ensemble de notre vision de l'état de l'atmosphère actuelle et influencent d'une manière notable les prédictions de son évolution future.

REFERENCES

- Ahmed, S. M., and V Kumar, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **47**(5), 359 (1992)
- Amoruso A., Crescentini, L., Fiocco, G., and M. Volpe, *J. Geophys. Res.*, **98**, 16857 (1993)
- Ballester G., D. Strobel, H. Moos and P. Feldman, *Icarus*, **88**, 1 (1990)
- Barker, E. S., *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 117 (1979)
- Bass A. M., A. E. Ledford, and A. H. Laufer, , *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **80**, 143 (1976)
- Belton M., *Icarus*, **52**, 149 (1982)
- Bertaux, J. L., and M. J. S. Belton, *Nature*, **282**, 813 (1979)
- Bongartz A., J. Kames, F. Welter, and U. Schurath, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1076 (1991)
- Brand J. and R. Nanes, *J. Mol. Spectrosc.*, **46**, 194 (1973)
- Brand J., P. Chiu, and A. Hoy, *J. Mol. Spectrosc.*, **60**, 43 (1976)
- Brassington, D., *Applied Optics*, **20**, 3774 (1981)
- Bricker O. and K. Rice, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **21**, 151 (1993)
- Camy-Peyret C., C., Bergquist, B., Galle, B., Carleer, M, Clerbaux, C., Colin, R., Fayt, C., Goutail, F., Nunes-Pinharanda, M., Pommereau, J.P., Hausmann, M., Platt, U., Pundt, I., Rudolph, T., Hermans, C., Simon, P.C., Vandaele, A.C., Plane, J., and Smith, N., *J. Atm. Chem.* **23**, 51 (1996)
- Carleer M., S. Fally, R. Colin, B. Coquart, A. Jenouvrier, M.F. Mérienne, C. Hermans, A.C. Vandaele, and P.C. Simon, O₂ Absorption Cross-sections and Absolute Intensities in the UV-visible using a Fourier Transform Spectrometer, Proceedings of the ASA Symposium 1996, Reims, France, 3-5 September 1996
- Chao J., R. C. Wilhoit, and B. Zwolinski, *Termochimica Acta* **10**, 359 (1974)
- Chao J., R. C. Wilhoit, and B. Zwolinski, Thermodynamic Research Center, Texas A&M University Typescript (1972)
- Clerbaux C., R. Colin, P.C. Simon, and C. Granier, *J. Geophys. Res.*, **98**, 10491 (1993)
- Coquart B., A. Jenouvrier, and M. F. Mérienne, *J. Atmos. Chem.* **21**, 251 (1995)
- Corcoran T. C., E. J. Beiting, and M. O. Mitchell, *J. Molec. Spectrosc.* **154**, 119 (1988)
- Crutzen P., *Geophys. Res. Letters*, **3**, 73 (1976)
- Crutzen P., *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **96**, 320 (1970)
- Daumont D., J. Brion, J. Charbonnier, and J. Malicet, *J. Atmos. Chem.*, **15**, 145 (1992)
- Davidson, J.A., Cantrell, C.A., McDaniel, A.H., Shifter, R.E., Madronich, S., and Calvert, J.G., *J. Geophys. Res.* **93**, 7105 (1988)

- Delon A., R. Jost, and M. Lombardi, *J. Chem. Phys.*, **95** (8), 5701 (1991)
- Douglas A. and K. Huber, *Can. J. Phys.*, **43**, 74 (1965)
- Edner, H., P. Ragnarson, S. Spännare, and S. Svanberg, *Appl. Opt.*, **32**(3), 327 (1993)
- Errera Q., J. Vander Auwera, A. Belafhal, and A. Fayt, *J. Molec. Spectrosc.*, **173**, 347 (1995)
- ESA, ENVISAT-1 Mission & System Summary, ESA/ESTEC, Noordwijk, The Netherlands (1997)
- ESA, GOME Interim Science Report, ESA SP1151, ESA/ESTEC, Noordwijk, The Netherlands (1993)
- Evangelisti F., A. Baroncelli, P. Bonasoni, G. Giovanelli, and F. Ravegnani, *Appl. Opt.*, **34**, 2737 (1995)
- Frost G., L. Goss, and V. Vaida, *J. Geophys. Res.*, **101**, 3869 (1996)
- Gall R., D. Perner, and A. Ladstätter-Weißeimeier, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 646 (1991)
- Georges R., M. Bach, and M. Herman, *Molec. Phys.*, **90**, 381 (1997)
- Georges R., Spectroscopie vibronique de la molécule NO₂ refroidie en jet supersonique, Thèse, Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses, CNRS Grenoble (1994)
- Goutail F., J-P Pommereau, and M. Nunes-Pinharanda, in *Proc. 3rd Conf. Atmospheric Spectroscopy Applications*, Reims, France, pp 55-58
- Guilmot J.M., M. Godefroid, and M. Herman, *J. Molec. Spectrosc.*, **160**, 387 (1993)
- Hall, Jr. T.C., and Blacet, F.E., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1745 (1952)
- Hallin K. and A. Merer, *Can. J. Phys.*, **54**, 1157 (1976)
- Hamada and Merer, *Can. J. Phys.*, **53**, 2555 (1975)
- Harder J. W., J. W. Brault, P. V. Johnston, and G. H. Mount, *J. Geophys. Res.* (in press)
- Harker A., Ho W., and J. Ratto, *Chem. Phys. Letters*, **50**, 394 (1977)
- Harwood M. H. and R. L. Jones, *J. Geophys. Res.* **99**, 22955 (1994)
- Hearn, C., and J. A. Joens, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **45**(2), 69 (1991)
- Hillier I. And V. Saunders, *Molec. Phys.*, **22**, 193 (1971)
- Hofmann, D.J., Bonasoni, P., De Mazière, M., Evangelisti, F., Francois, P., Giovanelli, G., Goldman, A., Goutail, F., Harder, J., Jakoubek, R., Johnston, P., Kerr, J., McElroy, T., McKenzie, R., Mount, G., Pommereau, J.-P., Simon, P., Solomon, S., Stutz, J., Thomas, A., Van Roozendael, M., and Wu, E., *J. Geophys. Res.* **100**,16765-16791 (1995)
- Hofmann, D.J., *Nature*, **349**, 659 (1991)
- Hurtmans D., thèse, Université Libre de Bruxelles (1995)
- Hurtmans, D., M. Herman, and J. Vander Auwera, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **50**(6), 595 (1993)
- Iqbal M., *An Introduction to Solar Radiation*, Acad. Press, New York (1983)
- Jaechke, W., R. Schmitt, and H. W. Georgii, *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 517 (1976)
- Jenouvrier A., B. Coquart, and M.F. Mérienne, *J. Atmos. Chem.* **25**, 21 (1996)

- Johnston H. S. and R. Graham, *Can. J. Chem.* **52**, 1415 (1974)
- Kim S. and M. A'Hearn, *Icarus*, **90**, 79 (1991)
- Koffend, J.B., Holloway, J.S, Kwok, M.A., and Heider, R.F., *J. Quant. Spectrosc. Transfer*, **37**, 449 (1987)
- Krueger A., *Science*, **220**, 1377 (1983)
- Lux J. P. and B. Coquart, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **22**, 967 (1989)
- Manatt, S. L., and A. L. Lane, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **50**(3), 267 (1993)
- McGee, T. and J. Burris Jr., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **37**(2), 165 (1987)
- Mélen F. and M. Herman, *J. Phys. and Chem. Ref. Data*, **21**, 831 (1992)
- Meller, personal communication
- Mérianne M. F., A. Jenouvrier, and Coquart, *J. Atmos. Chem.* **20**, 281 (1995)
- Mérianne M. F., A. Jenouvrier, B. Coquart, and J. P. Lux, *J. Atmos. Chem.* (in press)
- Möhler, O., and F. Arnold, *Geo. Phys. Res. Lett.*, **19**(17), 1763 (1992)
- Mount G., R. Sanders, and J. Brault, *Appl. Optics*, **31**, 851 (1992)
- Nakayama T., M. Kitamura, and K. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1180 (1959)
- Noll K., R. Johnson, M. McGrath, and J. Caldwell, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1139 (1997)
- Noxon, J.F., *Science*, **189**, 547 (1975)
- Numerical Recipes, W. Press, Cambridge University Press, 1986
- Nunes-Pinharanda M., personal communication
- Ockert M., R. Nelson, A. Lane, and D. Matson, *Icarus*, **70**, 499 (1987)
- Plane J., Nien C., *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 1867 (1992)
- Platt U. and D. Perner, *J. Geophys. Res.* **85**, 7453 (1980)
- Platt U., D. Perner, and H. Pätz, *J. Geophys. Res.*, **84**, 6329 (1979)
- Platt U., D. Perner, G. Harris, A. Winer, and J. Pitts Jr, *Nature*, **285**, 312 (1980)
- Platt U., D. Perner, J. Schröder, C. Kessler, and A. Tönnissen, *J. Geophys. Res.*, **86**, 11965 (1981)
- Prahlad V., S. Ahmed, and V. Kumar, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **56**, 57 (1996)
- Rabalais J., J. McDonald, V. Scherr, and S. McGlynn, *Chem. Rev.*, **71**, 73 (1971)
- Roscoe, H.K., and Hind, A.K., *J. Atmos. Chem.*, **16**, 257 (1993)
- Rothman, L. S. et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**, 469 (1992)
- Sagawa, E., and T. Itoh, *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 29 (1977)
- Sanders R., *J. Geophys. Res.* **101**, 20945 (1996)
- Sandroni, S., and C. Cerutti, *Atmos. Environ.*, **11**, 1225 (1977)
- Schneider, W., Moortgat, G.K., Tyndall, G.S., and Burrows, J.P., *J. Photochem. and Photobiol., A : Chem.*, **40**, 195 (1987)
- Sedlmair J., S. Ballard, and D. Mauzerall, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 2995 (1986)

- Sidebottom H., C. Badcock, G. Jackson, J. Calvert, G. Reinhardt, and E. Damon, *Environ. Science & Technology*, **6**, 72 (1972)
- Solomon S. and A. Schmeltekopf, *J. Geophys. Res.*, **92**, 8311 (1987)
- Solomon S., A. Schmeltekoff, and R. Sanders, *J. Geophys. Res.* **92**, 8311 (1987)
- Spencer J. and N. Schneider, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **24** (1996)
- Stutz J. and U. Platt, Optical Methods in Atmospheric Chemistry, eds. H. Schiff and U. Platt, Proc. SPIE 1715, 329 (1993)
- Thompson B., P. Harteck, and R. Reeves, *J. Geophys. Res.*, **68**, 6431 (1963)
- Thomsen, O., Messung des Absorptionswirkungsquerschnitts von Schwefeldioxid im Wellenlängenbereich von 265 bis 298 nm, Diplomarbeit, GKSS 90/E/36 Forschungszentrum, Geesthacht, Germany (1990)
- Van Roozendaal M., C. Fayt, D. Bolsée, P. C. Simon, M. Gil, M. Yela, and J. Cacho, *Geophys. Res. Lett.* **21**, 1379 (1994)
- Vander Auwera J., *J. Molec. Spectrosc.*, **155**, 136 (1992)
- Vaughan G., H.K. Roscoe, L.M Bartlett, F.M. O'Connor, A. Sarkissian, M. Van Roozendaal, J-C. Lambert, P.C. Simon, K. Karlsen, B.A. Kastad Hoiskar, D.J. Fish, R.L. Jones, R.A Freshwater, J-P. Pommereau, F. Goutail, S.B. Andersen, D.G. Drew, P.A. Hughes, D. Moore, J. Mellqvist, E. Hegels, T. Klupfel, F. Erle, K. Pfeilsticker, U. Platt, *J. Geophys. Res.*, **102**, 1411 (1997)
- Vosper A., *J. Chem. Soc. A*, **325**, 625 (1970)
- Warneck, P., F. Marmo, and J. Sullivan, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1132 (1964)
- Wayne R., Chemistry of Atmospheres, Clarendon, Oxford (1991)
- Woods P., B. Joliffe, and B. Marx, *Optics Communications*, **33**, 281 (1980)
- Wu, C., and D. Judge, *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 769 (1981)
- Yoshino K., J.R. Esmond, and W.H. Parkinson, soumis pour publication dans *Chem. Phys.* (1997)