



**HAL**  
open science

## Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques

Aline Gratien

► **To cite this version:**

Aline Gratien. Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2008. Français. NNT : 2008PEST0038 . tel-00846616

**HAL Id: tel-00846616**

**<https://theses.hal.science/tel-00846616v1>**

Submitted on 19 Jul 2013

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

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

Ecole doctorale Science et Ingénierie, Matériaux, Modélisation et Environnement

THÈSE

Présentée à l'Université Paris12 –Val de Marne

UFR de Sciences et Technologies

Pour l'obtention du diplôme de Docteur en Sciences

Spécialité « Sciences de l'Univers et de l'Environnement »

Par

Aline GRATIEN

**Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules  
clés atmosphériques**

Thèse dirigée par Bénédicte Picquet-Varrault et Johannes Orphal

Soutenue le 6 novembre 2008 devant la commission d'examen :

E. Villenave	Professeur à l'Université Bordeaux 1	Président
C. Fittschen	Directeur de recherche CNRS, Lille	Rapporteur
M.-R. De Backer-Barilly	Professeur à l'Université de Reims	Rapporteur
C. J. Nielsen	Professeur à l'Université d'Oslo	Examineur
B. Picquet-Varrault	Maître de conférences à l'Université Paris 12	Co-directrice de thèse
J. Orphal	Professeur à l'Université Paris 12	Directeur de thèse



*Cette merveilleuse aventure dans le monde de la recherche au LISA au sein de l'équipe dirigée par Jean-François Doussin a commencé il y a cinq ans lorsqu'un de mes enseignants Rémi Losno m'a proposé un stage de maîtrise au sein de son laboratoire.*

*Avant d'entamer ce manuscrit, je remercie profondément tous ceux qui m'ont aidé à accomplir ce projet de recherche.*

*Mes premières pensées vont à ma co-directrice de thèse Bénédicte Picquet-Varrault. Ces trois années de thèse sous sa co-direction furent pour moi un véritable plaisir (des larmes au rire) et un vrai enrichissement. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et tous mes plus chaleureux remerciements, pour avoir suivi mon travail avec beaucoup d'intérêt pendant ces années passées au LISA. Je la remercie aussi pour sa passion pour son travail, sa présence et sa disponibilité continue. Je tiens aussi à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Johannes Orphal pour avoir suivi avec beaucoup d'intérêt mon travail de thèse et pour ses précieux conseils. Mes deux directeurs de thèse m'ont encouragée et soutenue et je leur serai toujours reconnaissante pour la confiance qu'ils m'ont accordée.*

*Je souhaite remercier les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail, Eric Villenave pour en avoir assuré la présidence, Christa Fittschen et Marie-Renée De Backer-Barilly qui en ont été les rapporteurs. Je remercie tout particulièrement Claus Jorgen Nielsen, examinateur de ce travail, de m'avoir accueilli dans son laboratoire pendant mon travail de thèse et de notre collaboration fructueuse.*

*Je remercie également les directeurs successifs du LISA, François Raulin et Jean-Marie Flaud pour leur accueil au sein du laboratoire.*

*Un grand merci à tous les membres de l'équipe MEREIA et autres pour leur sympathie, leur aide et les très bons moments passés ensemble*

*Jean-François pour son aide précieuse, sa gentillesse, pour avoir toujours suivi mon travail avec attention et pour sa participation à la lecture et à la correction de ce manuscrit.*

*Nathalie d'avoir encadré mon stage de recherche de maîtrise*

*Régine, pour son aide, son écoute, sa gentillesse,*

*Emilie, pour sa gentillesse, ses conseils et son écoute qui a partagé mon bureau pendant ces trois ans de thèse, ainsi que le téléphone (maintenant plus personne ne doit se tromper !)*

*Marie, ma stagiaire de L3, d'avoir été très compréhensible avec moi pour ma première expérience d'encadrement*

*Laura, Yasmine, Aurélie, Agnès, Hélène, Pascale toujours prêtes à rendre service*

*Marie-Claire qui m'a offert de grands moments d'enseignement et de stress devant des étudiants souvent plus âgés que moi*

*Je n'oublie surtout pas les personnes avec qui j'ai passé de bons moments et pour tous les souvenirs que j'emporte avec moi en particulier Joëlle (les soirées !), Junnan (quand est-ce qu'on se fait un resto chinois ?), Charbel (merci !), Eric (à bientôt), Fabien (merci pour le soutien, les encouragements, les discussions), Thomas (pour les nombreuses discussions), Anne (bon moment passé à l'école d'été), etc.*

*Enfin je remercie de tout cœur et tout simplement ma famille et tout spécialement mes parents, ma sœur et mon frère pour leur soutien, leurs encouragements et leur amour.*

*Merci à tous*

*Aline*

# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>5</b>
<b>1<sup>ERE</sup> PARTIE : CONTEXTE SCIENTIFIQUE</b> .....	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I : L'ATMOSPHERE – UN REACTEUR COMPLEXE</b> .....	<b>11</b>
1. L'ACTION DU RAYONNEMENT SOLAIRE : LA PHOTOLYSE .....	12
2. L'EFFET DE SERRE .....	14
3. LA POLLUTION PHOTOOXYDANTE .....	15
4. LES DIFFERENTES ECHELLES .....	16
5. LES MOYENS MIS EN ŒUVRE POUR COMPRENDRE LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE .....	17
<b>CHAPITRE II : LES MESURES SPECTROSCOPIQUES DES COMPOSES ATMOSPHERIQUES GAZEUX</b> .....	<b>19</b>
1. SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE .....	19
2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION.....	20
3. LES PRINCIPALES TECHNIQUES UTILISEES POUR LA MESURE DES ESPECES GAZEUSES .....	22
3.1. <i>La spectroscopie infrarouge</i> .....	22
3.2. <i>La spectroscopie ultraviolet-visible</i> .....	27
4. LES DIFFERENTS MODES DE SONDEGE.....	32
4.1. <i>Les mesures in situ</i> .....	32
4.2. <i>Les mesures depuis l'espace</i> .....	34
5. QUELS BESOINS EN TERMES DE DONNEES SPECTROSCOPIQUES ?.....	38
<b>CHAPITRE III : LES COMPOSES D'ETUDE</b> .....	<b>41</b>
1. L'OZONE.....	43
1.1. <i>Les sources de l'ozone</i> .....	44
1.2. <i>La photochimie de l'ozone</i> .....	46
1.3. <i>Les mesures spectroscopiques de l'ozone</i> .....	48
1.4. <i>L'état de l'art sur les sections efficaces de l'ozone</i> .....	52
2. LE FORMALDEHYDE.....	55
2.1. <i>Les sources de formaldéhyde</i> .....	55
2.2. <i>La photochimie du formaldéhyde</i> .....	57

2.3.	<i>Les mesures spectroscopiques du formaldéhyde</i> .....	59
2.4.	<i>L'état de l'art sur les sections efficaces du formaldéhyde</i> .....	63
3.	LES ISOTOPES DU FORMALDEHYDE .....	65
3.1.	<i>Généralités sur les isotopes</i> .....	65
3.2.	<i>Mesures des isotopes du formaldéhyde</i> .....	67
3.3.	<i>Etude des isotopes deutérés du formaldéhyde pour contraindre le budget de H<sub>2</sub></i> .....	68
4.	L'ACIDE NITREUX.....	70
4.1.	<i>Les sources de l'acide nitreux</i> .....	70
4.2.	<i>La chimie de l'acide nitreux</i> .....	72
4.3.	<i>Les mesures spectroscopiques de l'acide nitreux</i> .....	72
4.4.	<i>L'état de l'art sur les sections efficaces de l'acide nitreux</i> .....	75
5.	CONTRIBUTION DE CE TRAVAIL.....	78
<b>2<sup>EME</sup> PARTIE : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>		<b>79</b>
<b>CHAPITRE IV : LES OUTILS .....</b>		<b>81</b>
1.	LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE DU LISA .....	81
1.1.	<i>L'enceinte réactionnelle</i> .....	81
1.2.	<i>Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier</i> .....	83
1.3.	<i>Le spectromètre d'absorption UV-visible</i> .....	86
2.	LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE D'OSLO.....	89
<b>CHAPITRE V : AMELIORATION ET QUALIFICATION DES VOIES D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE ASSOCIEES AU REACTEUR DU LISA.....</b>		<b>91</b>
1.	DISPOSITIF SPECTROMETRIQUE INFRAROUGE .....	92
1.1.	<i>Le principe de l'infrarouge à Transformée de Fourier</i> .....	92
1.2.	<i>Le choix de la résolution infrarouge</i> .....	94
1.3.	<i>La détermination de la fonction d'appareil du spectromètre IR</i> .....	94
1.4.	<i>La calibration en nombre d'ondes</i> .....	95
1.5.	<i>Rayonnement thermique</i> .....	96
2.	DISPOSITIF SPECTROSCOPIQUE ULTRAVIOLET.....	97
2.1.	<i>La résolution et l'échantillonnage des spectres UV</i> .....	97
2.2.	<i>La détermination de la fonction d'appareil du spectromètre UV</i> .....	97
2.3.	<i>Changement de la source UV</i> .....	98
2.4.	<i>Changement du dispositif optique de la voie UV</i> .....	100
2.5.	<i>Lumière parasite</i> .....	103

2.6.	<i>Linéarité du détecteur</i> .....	107
2.7.	<i>Calibration en longueurs d'onde dans la région UV</i> .....	109
<b>CHAPITRE VI : PROCEDURE EXPERIMENTALE</b> .....		<b>111</b>
1.	NETTOYAGE DU REACTEUR.....	111
2.	GENERATION ET INTRODUCTION DES COMPOSES D'ETUDE.....	113
2.1.	<i>Le formaldéhyde et ses isotopes</i> .....	113
2.2.	<i>L'ozone</i> .....	114
2.3.	<i>L'acide nitreux</i> .....	114
3.	ACQUISITION DES SPECTRES.....	117
4.	TRAITEMENT DES DONNEES.....	119
4.1.	<i>Exploitation des spectres infrarouges</i> .....	119
4.2.	<i>Exploitation des spectres ultraviolets</i> .....	120
<b>3<sup>EME</sup> PARTIE : INTERCALIBRATION DE SPECTRES IR ET UV</b> .....		<b>123</b>
<b>CHAPITRE VII : INTERCALIBRATION IR/UV DU FORMALDEHYDE</b> .....		<b>125</b>
1.	INTERCALIBRATION RELATIVE.....	126
1.1.	<i>Bilan des expériences</i> .....	126
1.2.	<i>Comparaison qualitative des spectres avec la littérature</i> .....	129
1.3.	<i>Intercalibration des bandes IR du formaldéhyde et de ses isotopes</i> .....	135
1.4.	<i>Intercalibration des spectres IR et UV du formaldéhyde et de ses isotopes</i> .....	138
2.	INTERCALIBRATION IR/UV DU FORMALDEHYDE (ET DE SES ISOTOPES) AVEC DETERMINATION DE LEURS CONCENTRATIONS.....	143
2.1.	<i>Principales réactions mises en jeu au cours de la titration</i> .....	143
2.2.	<i>Procédure expérimentale</i> .....	146
2.3.	<i>Validation de la méthode de titration</i> .....	148
2.4.	<i>Résultats</i> .....	151
3.	IMPLICATIONS ATMOSPHERIQUES.....	162
3.1.	<i>Détection et photochimie du formaldéhyde</i> .....	162
3.2.	<i>Photochimie des isotopes du formaldéhyde</i> .....	164
<b>CHAPITRE VIII : INTERCALIBRATION IR/UV DE L'OZONE</b> .....		<b>167</b>
1.	BILAN DES EXPERIENCES.....	168
2.	COMPARAISON QUALITATIVE DES SPECTRES AVEC CEUX DE LA LITTERATURE.....	170
3.	INTERCALIBRATION DES BANDES IR ET UV DE L'OZONE.....	172
4.	DISCUSSION ET COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE.....	174

5. QUELS BESOINS D'ETUDES POUR RESOUDRE LA CONTROVERSE SUR O <sub>3</sub> ? .....	178
<b>CHAPITRE IX : INTERCALIBRATION IR/UV DE L'ACIDE NITREUX.....</b>	<b>180</b>
1. BILAN DES EXPERIENCES.....	180
2. INTERCOMPARAISON IR/UV.....	183
3. DISCUSSION ET COMPARAISON A LA LITTERATURE .....	186
4. IMPLICATION ATMOSPHERIQUE SUR LA DETECTION ET LA PHOTOCHEMIE DE HONO .....	188
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>190</b>
<b>TABLE DES FIGURES.....</b>	<b>194</b>
<b>Liste des Tableaux .....</b>	<b>198</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>200</b>
<b>ANNEXE A : PRINCIPE DE L'IRTF.....</b>	<b>226</b>
<b>ANNEXE B : LE FORMALDEHYDE ET SES ISOTOPES DEUTERES.....</b>	<b>231</b>
<b>ANNEXE C : ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR UNE VALEUR .....</b>	<b>240</b>
<b>ANNEXE D : LE MODELE NUMERIQUE.....</b>	<b>244</b>
<b>ANNEXE E : PUBLICATIONS LIEES A CES TRAVAUX .....</b>	<b>250</b>

# INTRODUCTION

---

L'atmosphère, dérivée du mot grec *atmos* (vapeur) et *sphaira* (sphère), est l'enveloppe de gaz et de poussières microscopiques entourant le globe terrestre. Il s'agit d'un bouclier très mince, complexe et fragile auquel la vie sur terre est très liée.

L'atmosphère terrestre est essentiellement composée de 78 % de diazote et de 21 % de dioxygène<sup>1</sup>. Cependant, l'air contient également d'autres composants plus minoritaires tels que la vapeur d'eau, les gaz rares et le dioxyde de carbone. Le pourcentage d'eau dans l'atmosphère est variable. Les gaz rares sont chimiquement inertes et n'interviennent dans aucun processus physico-chimique. Au contraire, le dioxyde de carbone joue un rôle particulier dans l'atmosphère car il s'agit de l'un des principaux gaz à effet de serre. La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, sont indispensables à la vie. Enfin, d'autres composés gazeux de l'atmosphère, bien que présents à l'état de trace, avec des concentrations variant de quelques ppm (partie par million = une molécule dans  $10^6$  molécules d'air) à quelques dizaines de ppt (partie par trillion), jouent aussi un rôle déterminant dans l'environnement terrestre. Toute la réactivité chimique et les phénomènes de pollution de l'air proviennent de cette fraction infime de l'atmosphère. Parmi ces composés traces, nous trouvons de nombreux gaz à effet de serre ainsi que de nombreux polluants comme les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), le monoxyde de carbone, l'ozone, les composés soufrés ou encore les composés organiques volatils (COVs).

Nous nous intéresserons dans la suite de ce manuscrit à la partie de l'atmosphère dans laquelle nous vivons, c'est-à-dire la troposphère (0-10 km). Depuis 150 ans, l'atmosphère a subi des changements considérables dus à l'activité humaine croissante. L'homme a modifié la composition chimique de l'atmosphère par l'émission de polluants, c'est-à-dire d'espèces chimiques qui viennent perturber l'ensemble naturel, dans lequel se déroulait une chimie initiée exclusivement par des espèces d'origine naturelle. De nos jours, une question essentielle se pose sur la qualité de l'air que nous respirons et de nombreux problèmes

---

<sup>1</sup> : les pourcentages sont exprimés par rapport à l'air sec

# INTRODUCTION

---

L'atmosphère, dérivée du mot grec *atmos* (vapeur) et *sphaira* (sphère), est l'enveloppe de gaz et de poussières microscopiques entourant le globe terrestre. Il s'agit d'un bouclier très mince, complexe et fragile auquel la vie sur terre est très liée.

L'atmosphère terrestre est essentiellement composée de 78 % de diazote et de 21 % de dioxygène<sup>1</sup>. Cependant, l'air contient également d'autres composants plus minoritaires tels que la vapeur d'eau, les gaz rares et le dioxyde de carbone. Le pourcentage d'eau dans l'atmosphère est variable. Les gaz rares sont chimiquement inertes et n'interviennent dans aucun processus physico-chimique. Au contraire, le dioxyde de carbone joue un rôle particulier dans l'atmosphère car il s'agit de l'un des principaux gaz à effet de serre. La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, sont indispensables à la vie. Enfin, d'autres composés gazeux de l'atmosphère, bien que présents à l'état de trace, avec des concentrations variant de quelques ppm (partie par million = une molécule dans  $10^6$  molécules d'air) à quelques dizaines de ppt (partie par trillion), jouent aussi un rôle déterminant dans l'environnement terrestre. Toute la réactivité chimique et les phénomènes de pollution de l'air proviennent de cette fraction infime de l'atmosphère. Parmi ces composés traces, nous trouvons de nombreux gaz à effet de serre ainsi que de nombreux polluants comme les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), le monoxyde de carbone, l'ozone, les composés soufrés ou encore les composés organiques volatils (COVs).

Nous nous intéresserons dans la suite de ce manuscrit à la partie de l'atmosphère dans laquelle nous vivons, c'est-à-dire la troposphère (0-10 km). Depuis 150 ans, l'atmosphère a subi des changements considérables dus à l'activité humaine croissante. L'homme a modifié la composition chimique de l'atmosphère par l'émission de polluants, c'est-à-dire d'espèces chimiques qui viennent perturber l'ensemble naturel, dans lequel se déroulait une chimie initiée exclusivement par des espèces d'origine naturelle. De nos jours, une question essentielle se pose sur la qualité de l'air que nous respirons et de nombreux problèmes

---

<sup>1</sup> : les pourcentages sont exprimés par rapport à l'air sec

environnementaux majeurs sont apparus tels que la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, le réchauffement global ou la pollution photooxydante.

Pour évaluer l'impact direct de l'homme sur les problèmes environnementaux, il est indispensable de comprendre l'ensemble des processus de la chimie atmosphérique. Compte tenu de la complexité et la diversité des processus impliqués dans l'atmosphère, trois approches complémentaires que sont les études de laboratoire, la modélisation et les observations doivent être menées pour comprendre comment le rejet massif de polluants par les activités industrielles et agricoles modifie la composition de l'atmosphère.

En particulier, afin de mieux évaluer l'impact environnemental des différents composés de l'atmosphère et leurs rôles dans la réactivité atmosphérique, il est important de les mesurer très précisément. Il est donc nécessaire de disposer de techniques précises, spécifiques, de grande résolution temporelle et spatiale, et ce dans une gamme étendue de concentrations. Il faut également disposer de mesures non seulement au sol, mais aussi en altitude à l'aide d'outils adaptés, pour une meilleure connaissance des distributions spatio-temporelles. Depuis les années 60, les composés atmosphériques sont donc mesurés par des méthodes chimiques et spectroscopiques de plus en plus performantes et précises.

Parmi ces dernières, les mesures spectrométriques sont réalisées à partir du sol, d'avions, de ballons ou encore par voie satellitaire. Ces mesures, basées sur l'absorption spécifique des molécules dans un ou plusieurs domaines spectraux, sont très répandues car elles sont exemptes d'artefact de prélèvement, permettent une mesure à distance de plusieurs composés simultanément et peuvent également couvrir un large domaine spatial. Cependant, l'observation par spectrométrie optique de composés atmosphériques traces se heurte à certaines difficultés liées à la calibration des spectres des composés recherchés. A l'heure actuelle, il apparaît en effet que le paramètre limitant dans la qualité des profils de concentration de ces espèces est très souvent la précision des paramètres spectraux utilisés pour l'exploitation des spectres atmosphériques.

De plus, considérant les performances croissantes des techniques, de nombreuses mesures sont effectuées régulièrement en utilisant des spectromètres travaillant dans l'UV-visible, l'infrarouge ou le micro-onde. En particulier, un satellite européen ENVISAT a récemment

été lancé avec trois spectromètres à son bord, SCIAMACHY (*Burrows et al., 1995*), GOMOS (*Bertaux, 1999*) pour les mesures dans la région spectrale ultraviolet-visible et MIPAS (*Ridolfi et al., 2000*) pour les mesures dans l'infrarouge. Pour comparer les résultats obtenus par ces différentes techniques instrumentales, il est indispensable que les sections efficaces soient cohérentes entre les deux domaines. De plus, de nombreuses campagnes d'intercomparaison en laboratoire (EUROCHAMP<sup>2</sup>) ou sur le terrain (*Grutter et al., 2005; Hak et al., 2005; Kleffmann et al., 2006; Schneider et al., 2008*) sont réalisées au cours desquelles différents instruments, en particulier les techniques DOAS et IRTF, sont rassemblées sur un même site et mesurent simultanément la même masse d'air. Pour ces campagnes, il est essentiel que les paramètres spectraux utilisés pour les différents instruments spectrométriques soient cohérents entre eux.

Cependant, les mesures spectroscopiques en laboratoire sont généralement effectuées dans un domaine spectral limité (infrarouge ou ultraviolet) et les travaux comparant les données spectrales dans les différents domaines sont très rares. Il est alors difficile de comparer ou de combiner les profils atmosphériques obtenus par des mesures optiques dans différents domaines spectraux.

Cette constatation nous a donc conduit à mener une étude visant à améliorer la précision des mesures de composés clés dans l'atmosphère par une meilleure connaissance des paramètres spectraux dans les domaines infrarouge (IR) et ultraviolet (UV) en intercalibrant les spectres dans ces deux régions.

Ce travail d'intercalibration a été effectué pour trois composés clés de l'atmosphère : le formaldéhyde (et ses isotopes deutérés), l'ozone et l'acide nitreux. Ces composés constituent les principales sources des radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>) dans l'atmosphère. Le jour, la réactivité de ce radical contrôle les durées de vie de la plupart des polluants. Le radical OH<sup>•</sup> est un composé clé de la chimie de l'atmosphère car il constitue le principal oxydant troposphérique. Il est donc essentiel de connaître très précisément ses sources qui se trouvent au cœur de nombreux processus physico-chimiques.

---

<sup>2</sup> : EUROCHAMP : Integration of European Simulation Chamber for Investigating Atmospheric Processes  
[www.eurochamp.org](http://www.eurochamp.org)

Ce manuscrit se décomposera de la façon suivante :

- Dans la première partie, nous présenterons brièvement les phénomènes clés de chimie atmosphérique. Puis, les mesures spectroscopiques des composés de l'atmosphère seront développées. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement aux mesures des nos trois composés clés de l'atmosphère en essayant de dégager les besoins spectroscopiques.
- Dans la deuxième partie, nous décrirons les différents dispositifs expérimentaux utilisés que sont la chambre de simulation du LISA, l'enceinte expérimentale d'Oslo, ainsi que les techniques analytiques qui leur sont associées. Dans cette présentation, nous nous attacherons en particulier à mettre en évidence les différentes améliorations mises en place sur la chambre de simulation du LISA afin d'effectuer des mesures spectroscopiques de grande précision ainsi que la méthodologie que nous avons choisie.
- Dans la troisième partie, les résultats expérimentaux des expériences de spectroscopie quantitative des composés étudiés seront présentés puis comparés avec les valeurs existant dans la littérature. Nous discuterons également de l'impact de ces nouvelles données spectroscopiques pour les mesures et la photochimie atmosphériques.

# **1<sup>ère</sup> partie :**

## **CONTEXTE SCIENTIFIQUE**

L'atmosphère est un système complexe et fragile qui du fait des activités humaines est en perpétuel changement. Pour évaluer l'impact de l'homme sur l'atmosphère, il est indispensable de disposer de mesures des différents gaz atmosphériques sur le long terme. Dans ce but, de nombreuses mesures chimiques et spectroscopiques sont réalisées depuis le sol ou à bord de plates-formes embarquées tels que les satellites, les avions et les ballons. Parmi ces mesures, celles par spectrométrie optique sont très répandues et sont généralement effectuées dans plusieurs domaines spectraux. En particulier, les principaux outils spectroscopiques utilisés sont la spectrométrie IR et la spectrométrie UV-visible. Cependant, pour effectuer ces mesures, il est indispensable de disposer des paramètres spectroscopiques précis et cohérents dans les différents domaines.



## Chapitre I : L'atmosphère – un réacteur complexe

---

Dues principalement aux activités humaines, l'air que l'on respire n'est pas toujours de « bonne qualité », fait relaté quotidiennement par les médias. La pollution atmosphérique s'impose comme un sujet qui préoccupe de plus en plus les citoyens, les journalistes, les politiques et les gouvernements. Par exemple, dans le journal « Le Monde », plus d'une cinquantaine d'articles sur la pollution atmosphérique ont été publiés en un an ; en voici quelques titres : « Les enfants victimes de la pollution » (le 6 mai 2007), « Pas de politique de santé sans politique environnementale » (le 31 mai 2007), « Les vacances, temps fort pour la pollution » (le 24 août 2007), « Du ciment pour absorber la pollution atmosphérique » (le 2 décembre 2007), « Un ballon mesurera la pollution de l'air de Paris » (le 21 décembre 2007), « Washington durcit ses normes de pollution atmosphérique » (le 13 mars 2008).

Dans l'atmosphère, un phénomène constitue une pollution s'il conduit à des concentrations de substances suffisantes pour créer un effet mesurable sur l'environnement, c'est-à-dire sur l'homme, les animaux, les végétaux ou sur les matériaux (Mouvier, 1994). De plus, la directive du 30 décembre 1996 sur la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie donne la définition suivante de la pollution atmosphérique : « *la pollution atmosphérique est l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre la santé humaine en danger, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives* ». Ceci revient à définir un polluant comme une espèce chimique venant perturber l'ensemble naturel. Cependant, il est souvent difficile d'identifier ces différents polluants car ceux-ci sont souvent incolores, inodores et invisibles aux concentrations atmosphériques.

De nos jours, plus d'une centaine de polluants ont pu être identifiés et certains d'entre eux sont surveillés en permanence par des réseaux de surveillance de la qualité de l'air comme Airparif. Les polluants atmosphériques se classent en deux grandes familles : les polluants primaires et les polluants secondaires.

De nombreux constituants mineurs gazeux et particulaires sont émis directement dans l'atmosphère et sont généralement composés des 6 éléments suivants : C, H, O, N, S et P. Ces composés primaires sont soit d'origine naturelle (émissions par la végétation, les océans, les volcans...) ou anthropique (cheminées d'usines, pots d'échappement...). Les principaux composés primaires sont les oxydes de carbone, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , les hydrocarbures légers et les composés organiques volatils COVs. En particulier, les sources naturelles des COVs gazeux non méthaniques sont au moins neuf fois plus importantes que les sources anthropiques (*Guenther et al., 2000; Wayne, 2000*). Au contraire, les oxydes d'azote, NO et  $\text{NO}_2$  (nommés généralement les  $\text{NO}_x$ ) viennent principalement de sources anthropiques (*Fowler et al., 2007*).

Une fois émis dans l'atmosphère, ces polluants primaires peuvent se transformer dans la basse atmosphère, sous l'action du rayonnement solaire, en polluants dits secondaires qui sont parfois encore plus nocifs pour la santé que les pollutions primaires. Le plus important et le plus connu pour la qualité de l'air est l'ozone.

## **1. L'action du rayonnement solaire : la photolyse**

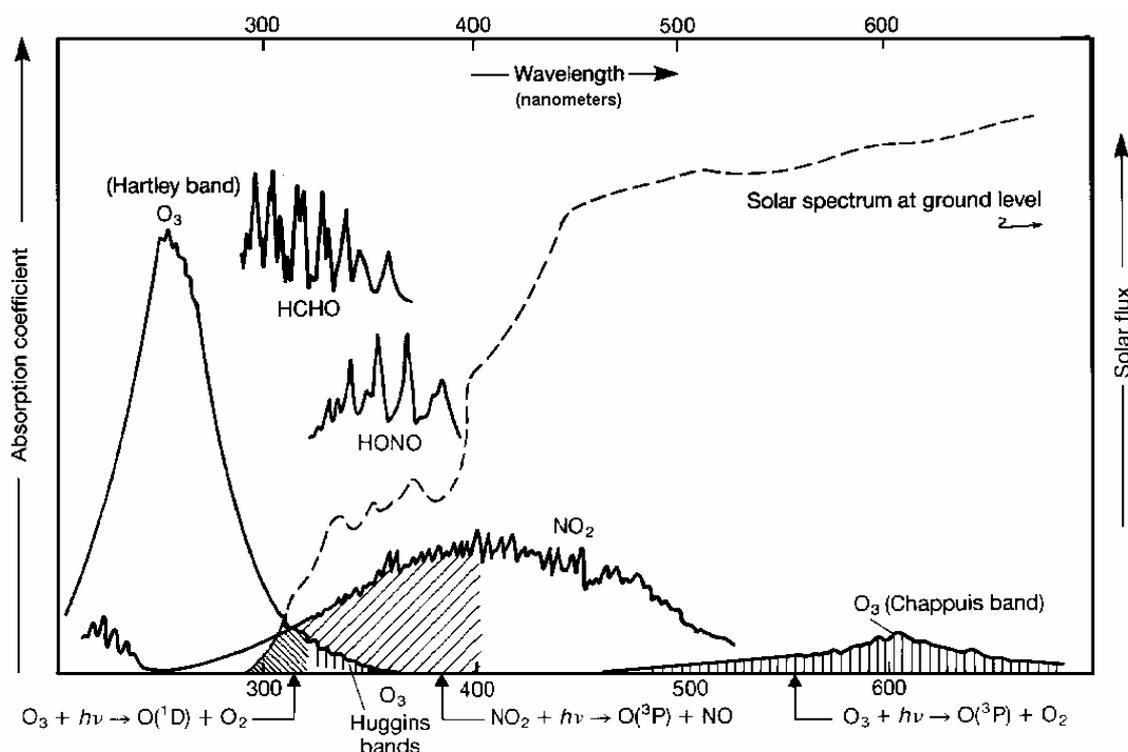
L'absorption du rayonnement solaire par les molécules gazeuses atmosphériques conduit à leur excitation énergétique. Cet état excité est plus propice à une transformation chimique que l'état fondamental. La relaxation des molécules excitées s'effectue dans la troposphère par trois processus : la dissociation (rupture d'une liaison chimique), la désactivation collisionnelle et l'émission. L'absorption est à l'origine de la photolyse (ou photodissociation) dans l'atmosphère qui représente la principale source de radicaux dans la troposphère et permet d'initier les transformations en phase gazeuse. Dans les réactions photolytiques, la lumière apporte l'énergie aux molécules pour provoquer la rupture homolytique d'une liaison et déclencher de la sorte une série de réactions radicalaires. La photolyse d'une molécule n'est possible que si l'énergie du photon absorbé est supérieure ou égale à l'énergie de la liaison rompue. La vitesse d'un tel processus est du premier ordre par rapport aux réactifs et est caractérisée par la grandeur  $J$ , fréquence de photolyse exprimée en  $\text{s}^{-1}$ .

Cette fréquence est fonction de trois facteurs : la section efficace d'absorption de la molécule considérée à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\sigma(\lambda)$  (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ ), le flux actinique reçu par la

molécule à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $F(\lambda)$  (en nombre de photon.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) et le rendement quantique du processus considéré à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\Phi(\lambda)$  (c'est-à-dire la probabilité qu'un photon absorbant à la longueur d'onde  $\lambda$  conduise à la photolyse) ; d'où la relation suivante :

$$J = \int \sigma(\lambda) \phi(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

La **Figure 1** présente les principaux processus photochimiques dans la troposphère initiés par le dioxyde d'azote, l'ozone, le formaldéhyde et l'acide nitreux dont les mécanismes seront détaillés plus tard. Les processus photolytiques constituent les sources majeures du principal oxydant de l'atmosphère : le radical hydroxyle OH<sup>•</sup>.

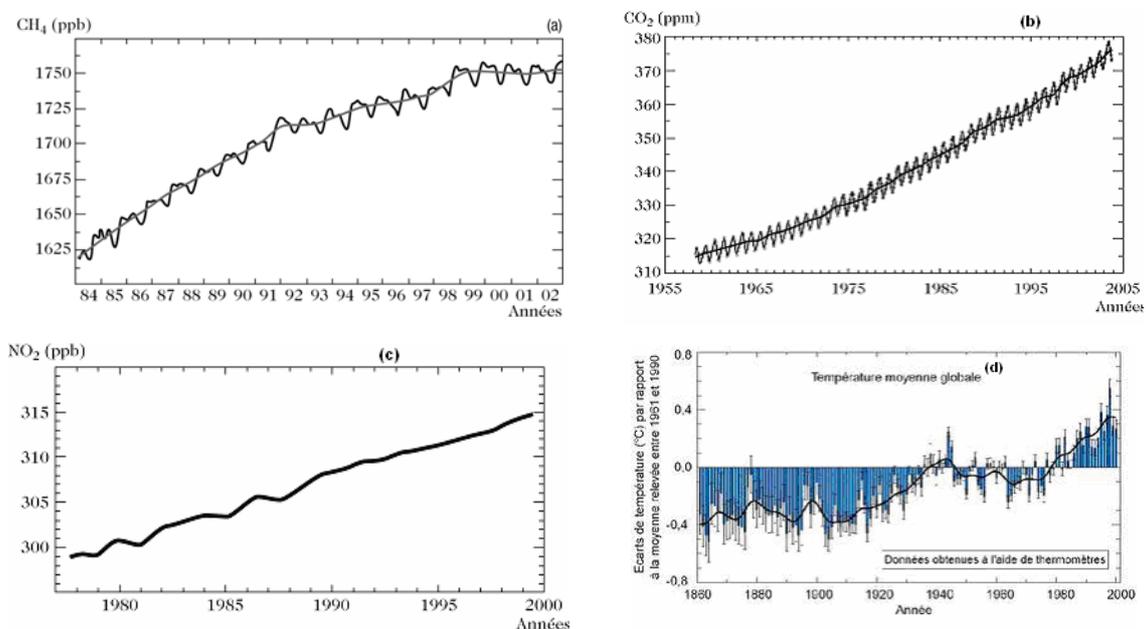


**Figure 1** : Principaux processus photochimiques dans la troposphère (Penkett, 1994)

Nous allons nous attarder sur les deux problèmes environnementaux majeurs actuels que sont le réchauffement de l'atmosphère (dû à l'augmentation des gaz à effet de serre) et la pollution photooxydante. Ceux-ci vont nous conduire à mettre en avant la complexité et les changements perpétuels de l'atmosphère gouvernés par de nombreux processus physico-chimiques. Nous finirons sur les moyens mis en jeu pour comprendre l'ensemble des processus de la chimie atmosphérique.

## 2. L'effet de serre

L'effet de serre est un processus naturel de réchauffement de l'atmosphère qui intervient dans le bilan radiatif de la Terre et qui est indispensable à la vie. Cependant, depuis quelques dizaines d'années, l'activité de l'homme a perturbé cet équilibre naturel, en modifiant les concentrations de certains gaz à effet de serre, comme le dioxyde de carbone, le méthane, l'ozone, le protoxyde d'azote et les chlorofluorocarbones (cf. **Figure 2**). Ces gaz primaires et secondaires résultent de processus complexes et ont pour caractéristique commune d'absorber une partie des rayonnements infrarouges émis par la Terre. Il en résulte un forçage radiatif, c'est-à-dire un déséquilibre qui conduit à une augmentation de la température du système surface troposphère (cf. **Figure 2d**). De nos jours, la hausse de l'effet de serre constitue donc une menace, sans précédent, de modifications climatiques qui ne manqueront pas de perturber de manière importante les conditions de vie sur Terre. Selon le Groupe d'experts Intercontinental sur l'Evolution du Climat (GIEC ou Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC), il ne fait aucun doute que les changements majeurs, tels que les diminutions des surfaces neigeuses et glaciaires, la hausse du niveau de la mer et la hausse de la température de surface, sont en grande partie liés aux activités humaines et aux émissions de divers gaz à effet de serre qui en résultent (*Houghton et al., 2001*).

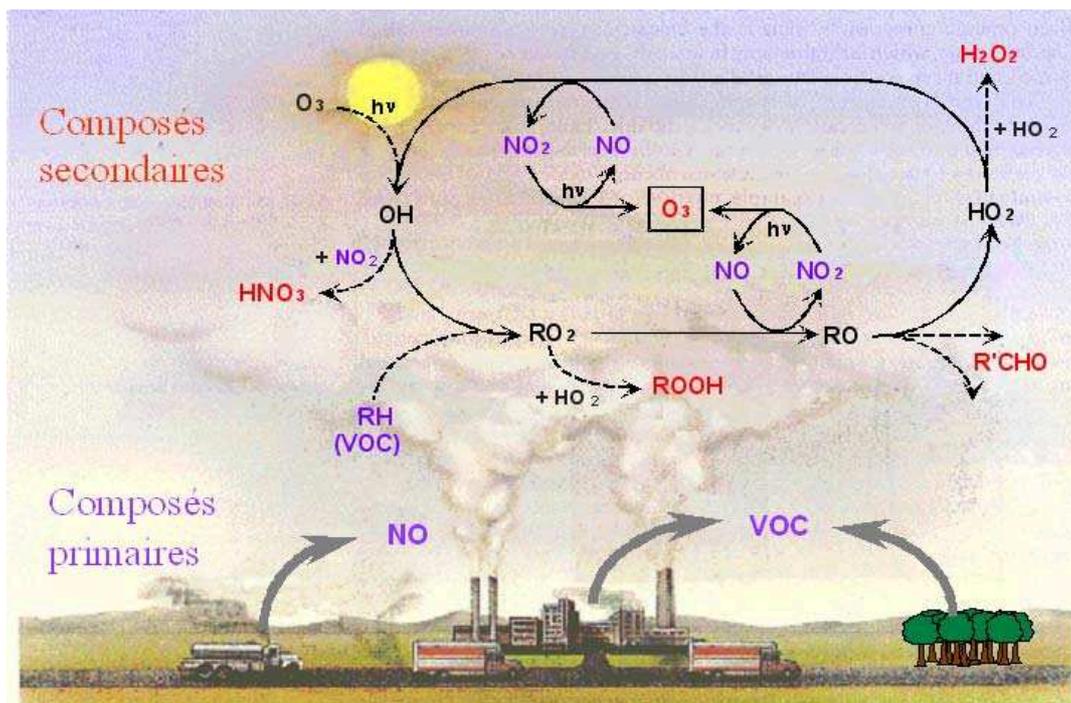


**Figure 2** : (a) Evolution du rapport de mélange de CH<sub>4</sub> (ppb) de 1984 à 2002. (b) Evolution du rapport de mélange de CO<sub>2</sub> (ppm) de 1958 à 2002. (c) Evolution du rapport de mélange de NO<sub>2</sub> (ppb) depuis 1978. (d) Evolution de la température de 1860 à nos jours. Les barres noires correspondent à un intervalle de confiance de 95 %. La courbe annuelle filtrée (noire) donne les moyennes quasi décennales (*Houghton et al., 2001*)

### 3. La pollution photooxydante

La pollution photochimique (cf. **Figure 3**) est un exemple de phénomènes complexes qui résultent de la transformation photochimique d'espèces gazeuses émises par les activités humaines (COVs et NO<sub>x</sub>) et qui conduisent à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, cétones, nitrates de peroxyacyle (PAN)). Ces composés présentent tous un impact direct sur le bien être des populations. L'ozone est un polluant très nocif car il est irritant, source d'asthme et de maux de tête et c'est de plus un oxydant puissant (*Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000; Delmas et al., 2005*). Parmi les oxydants formés, nous pouvons également citer le formaldéhyde et le PAN, qui sont des espèces hautement toxiques et de puissants cancérigènes (*Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000; Delmas et al., 2005*). De plus, ces composés permettent d'amplifier les processus d'oxydation en particulier en formant de puissants oxydants atmosphériques tels que le radical hydroxyle OH<sup>•</sup>. Ils ont donc un effet doublement néfaste sur la qualité de l'air.

En présence d'oxyde d'azote, les milliers de COV présents dans l'atmosphère suivent en général le même schéma réactionnel qui comportent 4 étapes : l'arrachement par OH<sup>•</sup> d'un atome hydrogène, conduisant à la formation d'un radical alkyle R<sup>•</sup>, puis ce radical réagit avec l'oxygène, conduisant à un radical peroxyde RO<sub>2</sub><sup>•</sup>, ce radical ainsi formé réagit préférentiellement avec NO pour former un radical alkoxyde RO<sup>•</sup> et enfin cet alkoxyde formé évolue suivant 3 processus : la décomposition, l'isomérisation ou la réaction avec O<sub>2</sub>. Selon l'évolution du radical alkoxyde, la nature des produits formés est différente (cf. **Figure 3**). De plus, les radicaux OH<sup>•</sup> sont efficacement régénérés par le cycle catalytique d'interconversion de OH<sup>•</sup> et de HO<sub>2</sub><sup>•</sup> en présence modérée de NO<sub>x</sub> et de COVs. Par conséquent, ces phénomènes sont très complexes et diversifiés.



**Figure 3** : Processus de transformation des COV en présence de NOx conduisant à la formation de photoxydants tels que l’ozone

#### 4. Les différentes échelles

Les phénomènes de pollution peuvent se manifester sous diverses formes dues à leurs grandes diversités spatiales et temporelles. Ils se déclinent selon trois échelles d'espace et de temps : le niveau global ou la pollution planétaire dont l'échelle de temps est de l'ordre du mois ou de l'année, le niveau régional ou pollution à longue distance dont l'échelle de temps est de l'ordre du jour, le niveau local ou pollution de proximité dont l'échelle de temps est de l'ordre de l'heure. Jusqu'ici, nous avons pu voir quelques manifestations de la pollution atmosphérique sur ces diverses échelles. De la plus grande échelle à la plus petite, nous pouvons citer, le risque de changement climatique par accroissement de l'effet de serre, la pollution photochimique des zones périurbaines et rurales et les pollutions de milieux urbains et périurbains. Ces phénomènes, répertoriés dans le **Tableau 1**, sont étroitement liés car ils font souvent intervenir les mêmes composés qui interagissent dans l'atmosphère par des processus physiques et chimiques.

**Tableau 1** : Problèmes de pollution atmosphérique (d'après *Delmas et al., 2005*)

<b>Les problèmes de pollution atmosphérique</b>	<b>Les principaux polluants concernés</b>	<b>Les principaux risques</b>
Niveau local : pollutions urbaines et industrielles	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , COV, poussières...	Atteintes sur la santé de l'homme, sur les matériaux
Pollutions régionales : pollution photochimique	COV, NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , PAN...	Dompage sur les écosystèmes
Niveau global : effet de serre, amincissement de la couche d'ozone	CFC, NO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub>	Dégradation des écosystèmes et modification du climat

## **5. Les moyens mis en œuvre pour comprendre la chimie atmosphérique**

Pour évaluer l'impact direct de l'homme sur les problèmes environnementaux, tels que l'effet de serre ou la pollution photooxydante, il est indispensable de comprendre l'ensemble des processus de la chimie atmosphérique. Devant la complexité et la diversité des processus impliqués dans l'atmosphère, trois approches complémentaires doivent être menées pour comprendre comment le rejet massif de polluants modifie la composition de l'atmosphère que sont les études de laboratoire, la modélisation et les observations.

Les **études de laboratoire** permettent donc de fournir des données dans des conditions reproductibles et maîtrisées. Ces données peuvent être aussi bien des constantes cinétiques de réactions chimiques que des sections efficaces d'absorption, paramètres spectroscopiques nécessaires à la détection et à la mesure des espèces dans l'atmosphère. Les expériences de laboratoire permettent aussi d'élucider les mécanismes de dégradation des composés atmosphériques.

La **modélisation numérique**, comme outil intégrateur d'analyse et de prévision, a été développée pour tester notre compréhension du système atmosphérique et pour prévoir la qualité de l'air. Les données physico-chimiques de laboratoire sont couplées avec des modules décrivant les émissions des espèces et leur transport dans l'atmosphère dans des

modèles numériques pour simuler les concentrations des composés chimiques dans l'atmosphère. Le développement de ce type de modèles a pour finalité ultime la prévision à court, moyen ou long terme des phénomènes de pollution et la définition de stratégies de diminution de la pollution atmosphérique. De plus, l'une des finalités importantes de la modélisation est de tester notre compréhension du système atmosphérique, par confrontation des simulations numériques avec les mesures de terrain.

Enfin, afin de valider ou d'invalider les modèles atmosphériques, il est important de mesurer précisément les concentrations des espèces traces atmosphériques. Cependant, ces mesures permettent aussi de suivre sur le long terme la composition chimique de l'atmosphère afin d'évaluer l'impact direct de l'homme sur le système atmosphérique. L'étude de la chimie atmosphérique nécessite donc des **études de terrain** (associant mesures de dynamique et de chimie à différentes échelles), la mise en place de réseaux de surveillance et la réalisation d'observations à grande échelle à partir d'avions ou de **satellites**.

Pour comprendre les différents phénomènes qui impliquent tout particulièrement les espèces traces de l'atmosphère, il est important de disposer de mesures non seulement au sol, mais aussi en altitude à l'aide d'outils adaptés, pour une meilleure connaissance de leurs distributions spatio-temporelles. De plus, il est nécessaire que les méthodes de mesures soient sensibles, spécifiques, précises et de bonne résolution temporelle et spatiale et dans une gamme étendue de concentrations. Par conséquent, de nombreuses mesures chimiques et spectroscopiques sont réalisées à partir du sol, d'avions, de ballons ou encore par voie satellitaire. Compte tenu de la grande variété de composés, de nombreuses techniques de prélèvement et d'analyse ultérieure en laboratoire ont été développées. Par exemple, les composés atmosphériques peuvent être échantillonnés de différentes façons selon le composé étudié et leurs applications. Nous pouvons citer les canisters en acier passivé et les tubes actifs ou passifs remplis d'un ou plusieurs absorbants. Les analyses en laboratoire se font généralement par chromatographie. Les règles et les principes de mise en œuvre de ses méthodes chimiques sont définis par des normes afin notamment d'éviter des artefacts de prélèvement. De nos jours, les mesures sont également effectuées par des instruments spectroscopiques qui sont des outils puissants capables d'effectuer des mesures à distance et surtout exempt d'interférence de prélèvement. Les principes et les techniques de mesures spectroscopiques in situ ou depuis l'espace par télédétection des polluants atmosphériques fera l'objet du prochain paragraphe.

## Chapitre II : Les mesures spectroscopiques des composés atmosphériques gazeux

---

Le rayonnement électromagnétique joue un rôle fondamental dans de très nombreux processus atmosphériques. La disponibilité du rayonnement solaire aux fréquences adéquates gouverne les réactions photochimiques et les interactions entre les constituants de l'atmosphère. De plus, pour mesurer les espèces chimiques gazeuses de l'atmosphère, en quantités très faibles, par télédétection ou mesure in situ, on se sert principalement de la spectroscopie, technique de mesure qui utilise les différentes interactions des molécules avec la lumière.

### 1. Spectre électromagnétique

Dans la vie de tous les jours, nous sommes entourés par les ondes électromagnétiques: les ondes radio utilisées par les stations radios, les micro-ondes utilisées par les fours et les téléphones portables, les ondes infrarouges pour les commandes à distance (type télécommande) ainsi que pour la communication à courte distance entre les ordinateurs et leurs périphériques, la lumière visible venant des lampes dans notre maison, les ultraviolets capables de brûler notre peau, les rayons X pour la médecine et les rayons gamma émis en particulier par les matériaux radioactifs dans les centrales nucléaires. Le rayonnement électromagnétique se présente sous la forme d'onde de champ électromagnétique qui se propage dans le vide à la même vitesse qui est celle de la lumière  $c$  ( $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  dans le vide). Seule une partie de ces ondes est visible sous forme de lumière. L'ensemble de ces ondes, visibles ou non, forme ce qu'on appelle le spectre électromagnétique. Le rayonnement électromagnétique peut être caractérisé par sa longueur d'onde  $\lambda$ , par le nombre d'onde  $\tilde{\nu}$ , ou encore par la fréquence  $\nu$  :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\tilde{\nu}} \quad (2)$$

Le spectre électromagnétique s'étend des radiofréquences de plus basse énergie (ou plus grandes longueurs d'onde) au rayonnement gamma de haute énergie (ou petites longueurs

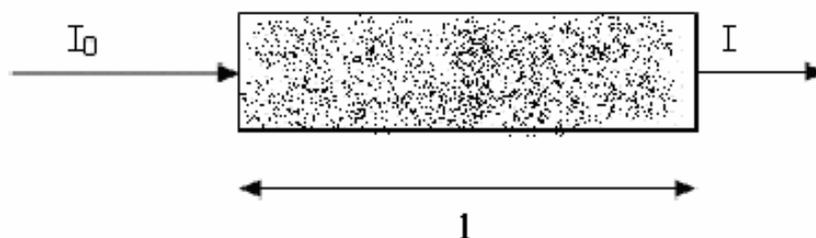
d'onde). Par la suite, nous ne tiendrons compte que des rayonnements ultraviolet (UV), visible et infrarouge (IR) qui dominent les échanges énergétiques dans l'atmosphère et sont très utiles pour la télédétection de l'atmosphère. Le rayonnement électromagnétique dans le domaine ultraviolet-visible s'exprime plutôt par sa longueur d'onde  $\lambda$ , en nm. Le domaine UV s'étend de 10 à 390 nm, celui du visible de 390 à 770 nm (du bleu au rouge) et celui de l'infrarouge s'étend de 770 nm à 1 mm. Cependant, l'unité spectrale couramment utilisée en spectroscopie moléculaire infrarouge est le nombre d'onde  $\tilde{\nu}$ , exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . Pour convertir une longueur d'ondes en nombre d'ondes, nous pourrions donc utiliser la relation suivante :

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (3)$$

Le domaine infrarouge s'étend de 10 à 13000  $\text{cm}^{-1}$ . Le domaine infrarouge est subdivisé en trois régions : l'infrarouge proche (4000-13000  $\text{cm}^{-1}$ ), l'infrarouge moyen (500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'IR lointain (10-500  $\text{cm}^{-1}$ ). Par la suite, nous ne tiendrons compte que de l'infrarouge moyen car la plupart des bandes caractéristiques des composés atmosphériques sont dans la région de l'infrarouge moyen.

## 2. Spectroscopie d'absorption

L'action d'un rayonnement sur une molécule se traduit par une diffusion spatialement hétérogène, appelée diffusion Rayleigh, ainsi que par une absorption plus ou moins forte. L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse (cf. **Figure 4**). Elle est également appelée densité optique ou extinction.



**Figure 4** : Atténuation d'une lumière incidente après passage dans une cellule de longueur  $l$  contenant un composé de concentration  $C$

La transmittance T et l'absorbance A du milieu sont définies par :

$$A(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = -\ln(T) \quad (4)$$

La transmittance est le rapport entre l'intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu. L'absorbance est définie par le rapport entre la lumière incidente  $I_0$  qui traverse le milieu à une longueur d'onde  $\lambda$ , et la lumière transmise I exprimée en logarithme de base e (cf. **Figure 4**).

L'absorbance et la transmittance sont des grandeurs sans unité donnée. Elles diffèrent selon la nature du milieu et selon la longueur d'onde incidente et sont fonctions de la concentration (C en molécule.cm<sup>-3</sup>), de la longueur l du milieu (en cm) et de la faculté des molécules présentes à absorber le rayonnement à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\sigma$ ). D'après la loi Beer-Lambert (*Hollas, 1998*), nous avons :

$$A(\lambda) = \sigma(\lambda).l.C \quad (5)$$

Les constantes d'absorption  $\sigma$  (à la longueur d'onde  $\lambda$  considérée) sont propres à chaque molécule et sont appelées sections efficaces d'absorption. A étant sans dimension,  $\sigma$  s'exprime en cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup>.

Cette loi permet de déterminer la concentration inconnue d'un ou plusieurs éléments dans un milieu donné. Cependant, cette théorie possède de nombreuses limitations dans ses applications. En particulier, la proportionnalité entre la concentration et l'absorbance n'est pas toujours vraie pour  $A > 1$  ; car un phénomène de saturation peut être observé au delà de cette valeur. Ce phénomène de saturation a une grande influence pour les mesures atmosphériques. Suite à ce phénomène, les mesures dans l'atmosphère ne peuvent s'effectuer que dans des régions spécifiques (cf. **Figure 5** dans **partie 1 chapitre II § 3.1.1**).

Un spectromètre est composé de quatre éléments principaux : une source, une cellule, un élément de dispersion et un détecteur (*Hollas, 1998*). La source idéale (exceptée pour les lasers) est une source continue dans laquelle une radiation est émise sur une large gamme de

longueurs d'onde, avec une intensité uniforme. La cellule d'absorption, contenant l'échantillon, doit posséder des fenêtres faites d'un matériau qui transmet le rayonnement et doit être assez longue pour que l'absorbance soit suffisante. L'élément de dispersion sépare les différentes longueurs d'onde qui composent la radiation. C'est généralement un prisme, un réseau de diffraction ou un interféromètre. Le détecteur doit être sensible à la radiation qui le reçoit et le spectre est très souvent enregistré sur un enregistreur graphique. Ces principaux éléments seront détaillés dans la partie expérimentale.

De nombreuses mesures atmosphériques sont effectuées dans l'atmosphère par spectrométrie d'absorption optique. Parmi les différentes techniques spectroscopiques, nous allons détailler plus particulièrement les principales techniques utilisées pour la mesure des espèces gazeuses atmosphériques qui sont la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la Spectroscopie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS) et la spectroscopie d'absorption par diode laser accordable (TDLS).

### **3. Les principales techniques utilisées pour la mesure des espèces gazeuses**

De nombreuses mesures spectrométriques des composés atmosphériques dans le domaine ultraviolet-visible et infrarouge sont effectuées régulièrement par les instruments au sol, à bord de plates-formes embarquées ou à bord de satellites. Ces mesures reposent sur la propriété des différents composés atmosphériques à absorber spécifiquement certaines portions du spectre lumineux. Ces méthodes de mesure suivent les variations d'intensité d'un faisceau optique entre la source d'émission et le point de réception et évaluent le rapport de l'absorbance sur la distance parcourue par le rayonnement, afin de quantifier les concentrations des différents gaz atmosphériques. Tout d'abord, nous allons nous focaliser sur les différentes méthodes utilisées dans le domaine infrarouge.

#### ***3.1. La spectroscopie infrarouge***

La spectroscopie infrarouge est utilisée depuis une centaine d'année pour identifier et quantifier les différents composés présents dans l'atmosphère (*Stephens, 1958; Rao et Weber, 1992*). Par exemple, le PAN a été identifié pour la 1<sup>ère</sup> fois en laboratoire par ses absorptions

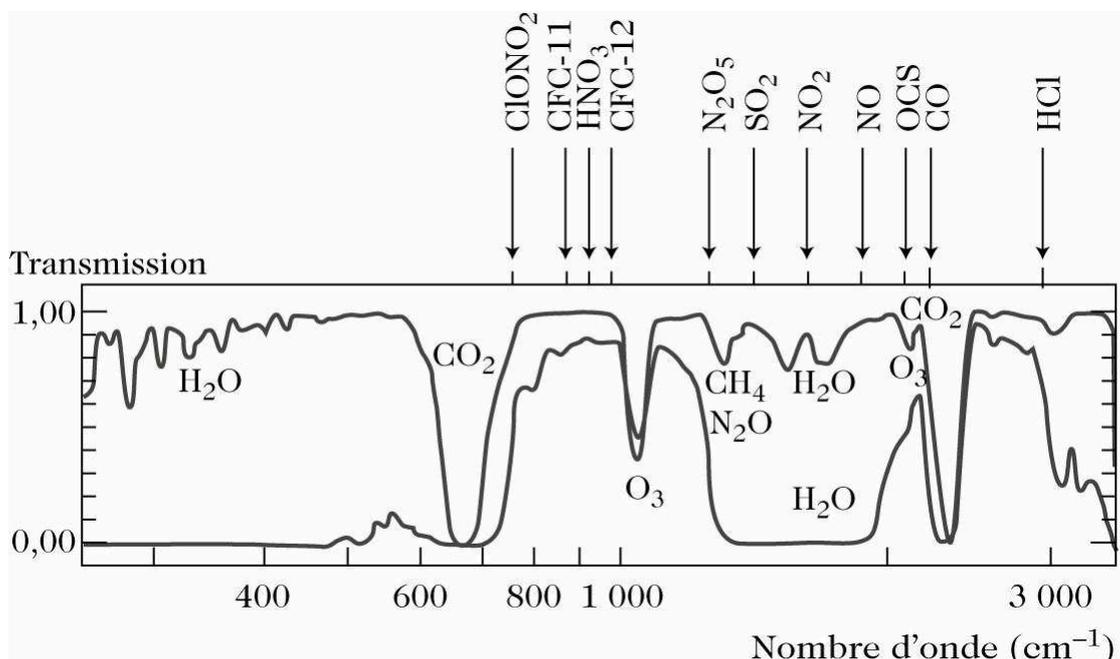
infrarouges et a été nommé «composé X» parce que son identité n'était pas encore connue (*Stephens et al., 1956*). Il a été plus tard mesuré dans l'air ambiant. De nos jours, la spectroscopie d'absorption infrarouge est considérée comme une méthode analytique très puissante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques de façon non ambiguë car tous les composés chimiques, sauf les atomes et les molécules diatomiques symétriques, possèdent un spectre rovibrationnel qui leur est propre. En raison de sa spécificité, l'infrarouge est et a été souvent employé comme une « norme » pour les études d'intercomparaison des différentes mesures (*Hering et al., 1988*). La majorité des mesures s'effectue dans l'infrarouge moyen car il s'agit de la zone où il est plus facile d'identifier la majorité des composés atmosphériques par leurs spectres caractéristiques.

### **3.1.1. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Le développement de la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) au début des années 70 a permis d'améliorer considérablement la détection des espèces traces atmosphériques. Cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux premiers spectromètres infrarouges, les spectromètres dispersifs (balayage du spectre longueur d'onde par longueur d'onde). D'une part à temps d'échantillonnage  $T$  égal, le rapport signal-sur-bruit est nettement meilleur qu'avec un spectromètre dispersif. L'IRTF permet de gagner considérablement en résolution avec une perte d'énergie minimale et pratiquement sans perte de sensibilité. De plus, les spectres obtenus par IRTF sont extrêmement précis en longueurs d'onde. Tous les avantages de l'IRTF et son principe, qui repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson, sont détaillés dans l'**annexe A**. Expérimentalement, cette méthode offre une sensibilité élevée de détection, une excellente sélectivité, une détection in situ, une grande rapidité d'acquisition et une possibilité d'analyser des mélanges gazeux complexes (jusqu'à plusieurs dizaines de composants).

Tous les avantages de base de la spectroscopie IRTF ont mené à sa nouvelle mission en sciences environnementales : mesurer des molécules non identifier et surveiller les polluants sans interruption (*Tuazon et al., 1980; Bacsik et al., 2004*).

Malgré une gamme de longueurs d'onde assez étendue, le domaine spectral infrarouge moyen n'est pas entièrement accessible pour les mesures atmosphériques, du fait de la présence de fortes raies d'absorption des composés comme H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> qui saturent certaines zones du spectre (cf. **Figure 5**). En conséquence, les régions spectrales qui sont utiles pour des mesures atmosphériques, appelées fenêtres atmosphériques, s'étendent de 760 à 1300 cm<sup>-1</sup>, de 2000 à 2300 cm<sup>-1</sup> et de 2390 à 3000 cm<sup>-1</sup>. Le choix des bandes spectrales pour les mesures atmosphériques par télédétection s'opère donc en fonction des fenêtres atmosphériques dans lesquelles la transmission du rayonnement est élevée et les constituants atmosphériques à étudier possèdent des transitions.



**Figure 5** : Transmission dans le domaine IR entre 200 et 3500 cm<sup>-1</sup> à une altitude de 11 km (courbe du haut) et de 0 km (courbe du bas) (*Brasseur et al., 1999*)

La détection précise des espèces traces atmosphériques a nécessité un certain nombre de développements instrumentaux, dont en particulier l'élaboration de longs trajets optiques (*Hanst et al., 1982*). L'approche la plus commune est une cellule à multipassage de trois miroirs connue sous le nom de cellule de White (*White, 1942*). Par exemple, dans une expérience de mesure IRTF effectuée sur le terrain du formaldéhyde (*Hak et al., 2005*), le trajet optique infrarouge était de 1km (longueur de base 25m).

En Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, plusieurs sources IR peuvent être utilisées : soit des sources naturelles ou soit des sources artificielles. Dans le domaine

infrarouge moyen, les sources globales sont couramment utilisées comme source artificielle car elles constituent une très bonne approximation d'un corps noir.

Le **Tableau 2** récapitule les limites de détection mesurées par *Tuazon et al. (1980)* pendant leurs expériences IRTF pour quelques gaz d'intérêt atmosphérique.

**Tableau 2** : Limites de détection de quelques composés traces gazeux en IRTF (*Tuazon et al., 1980*) et TDLS (*Schiff et al., 1994*)

Espèces gazeuses	IRTF		TDLS	
	nombre d'ondes de détection (cm <sup>-1</sup> )	limite de détection (pour un trajet de 1 km)	nombre d'ondes de détection (cm <sup>-1</sup> )	limite de détection (pour un trajet de 150 m)
<b>HCHO</b>	2779 ; 2781,5	6 ppb	2781	0,05 ppb
<b>HCOOH</b>	1105	2 ppb	1107	1,0 ppb
<b>HNO<sub>3</sub></b>	896	6 ppb	1720	0,1 ppb
<b>HONO</b>	791 (trans) 853 (cis)	10 ppb	-	-
<b>PAN</b>	1162	3 ppb	-	-

La spectroscopie IRTF est une méthode de spectroscopie d'absorption IR très riche et appropriée pour mesurer les gaz à l'état de trace atmosphérique (O<sub>3</sub>, HCHO, HONO, NO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, OCS...) aussi bien à partir du sol, que de plates-formes embarquées (ballons, avions ou satellites).

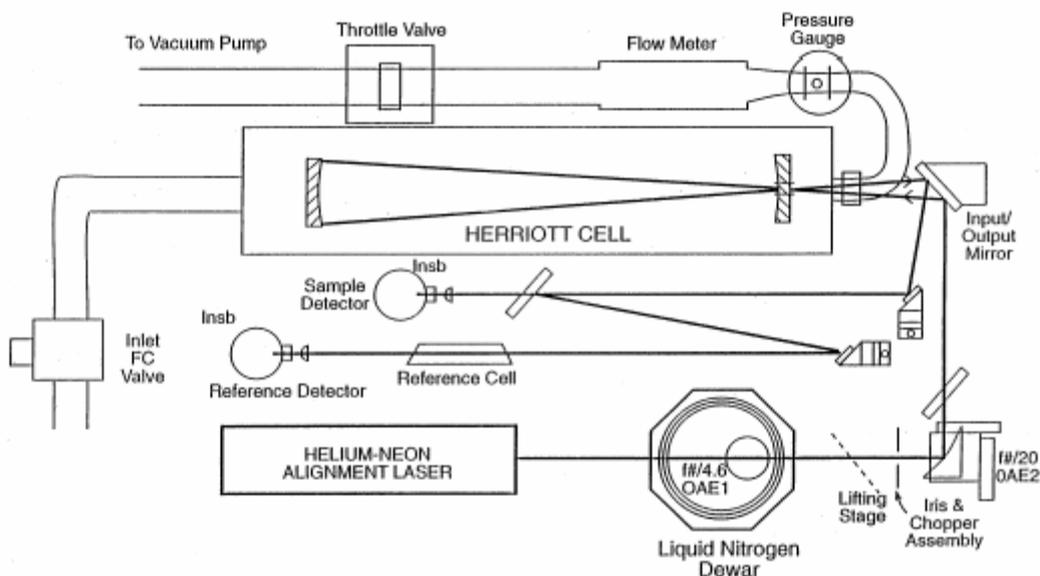
### 3.1.2. Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS)

La deuxième technique basée sur la spectrométrie d'absorption infrarouge, la plus couramment utilisée avec l'IRTF est la spectrométrie d'absorption à diode laser accordable, TDLS (Tunable Diode Laser Spectroscopy) (*Schiff et al., 1994*). Plutôt que d'utiliser une source lumineuse continue couvrant l'ensemble du spectre IR, la spectroscopie par diode laser utilise une source de lumière laser de largeurs de raie très étroite qui est balayable sur une petite gamme de nombres d'ondes (au maximum 100 cm<sup>-1</sup>).

Les avantages de la spectroscopie TDLS par rapport à l'IRTF sont une résolution et une sensibilité accrues. La résolution est la qualité fondamentale d'un appareil spectroscopique et son aptitude à distinguer deux radiations dont l'écart  $\Delta\lambda$  est petit devant  $\lambda$ . En effet, la résolution optique d'un appareil s'exprime par le rapport  $\lambda/\Delta\lambda$ . La largeur des raies étroite de laser ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$ ) permet de mesurer des absorptions faibles avec une sélectivité élevée dans les fenêtres atmosphériques. Le **Tableau 2** reporte aussi les limites de détection mesurées par *Schiff et al. (1994)* pendant ces expériences TDLS pour quelques gaz qui ont été également mesurés dans l'atmosphère par IRTF.

Un inconvénient majeur de la spectroscopie TDLS est que le balayage du spectre infrarouge dans son intégralité n'est pas possible puisque chaque diode couvre normalement une gamme de longueurs d'onde limitée et même l'utilisation de plusieurs diodes dans un instrument ne donne pas la gamme spectrale de l'IRTF.

La **Figure 6** montre les éléments principaux d'un spectromètre d'absorption à diode laser accordable typique utilisé pour des mesures d'avions (*Fried et al., 1999*). Les diodes lasers sont refroidis à température contrôlée dans un Dewar d'azote liquide, puis le laser rentre dans la cellule multiréflexion, dans ce cas une cellule de Herriot (*Herriott et al., 1964*). Après 182 réflexions (approximativement 100 m) entre les deux miroirs, le faisceau sort de la cellule de Herriott par la même ouverture qu'il est entré avec un angle différent puis est focalisé sur un détecteur InSb. Approximativement 10 % du faisceau est dédoublé par une fenêtre  $\text{BaF}_2$  et est dirigé sur un deuxième détecteur InSb (détecteur de référence) passant par une cellule de référence contenant quelques torrs de formaldéhyde pour effectuer une calibration. Le laser He-Ne est utilisé pour l'alignement.



**Figure 6** : Schéma des composants d'un spectromètre d'absorption à diode laser accordable (*Fried et al., 1999*)

La technique LIDAR (Light Detection And Ranging) et les expériences laser utilisées dans les domaines infrarouge et UV-visible, ne seront pas exposées ici. Le principe du LIDAR consiste à envoyer dans l'atmosphère une brève impulsion laser, puis à détecter en fonction du temps et analyser l'intensité de la lumière rétrodiffusée par les molécules et les particules présentes sur son trajet (*Megie et al., 1977; Ménard et al., 1998*). Les lasers sont utilisés couramment pour la télédétection et pour déterminer dans des expériences de laboratoire les intensités de raies de composés atmosphériques (*Ibrahim, 2006*).

### 3.2. La spectroscopie ultraviolet-visible

Dans le domaine ultraviolet-visible, nous ne développerons que la méthode de spectroscopie d'absorption optique différentielle qui est l'une des méthodes les plus répandues pour mesurer les composés atmosphériques.

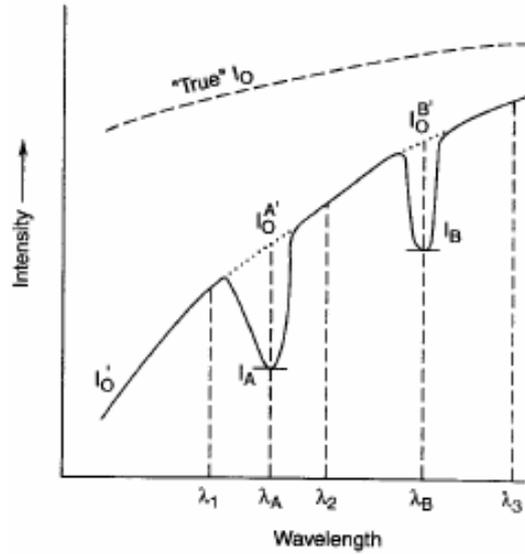
La technique de spectrométrie d'absorption différentielle a été mise au point pour la troposphère par *Noxon (1975), Noxon et al. (1980) et Platt et Perner (1980)*. Il s'agit de l'une des méthodes continues les plus fiables et les plus utilisées pour mesurer les composés traces de l'atmosphère dans le domaine UV-visible. La technique DOAS (Differential Optical

Absorption Spectroscopy) est une méthode à long trajet optique, utilisant un émetteur et un détecteur distants l'un de l'autre d'un trajet optique de plusieurs centaines de mètres. Cette technique permet de mesurer plusieurs polluants sur une certaine distance avec un seul instrument et surtout elle permet de s'affranchir de la mesure d'un spectre de référence  $I_0$ , impossible à obtenir en atmosphère réelle dans les mesures de terrain (*Platt et al., 1980; Platt et Stutz, 2008*).

En effet, dans la troposphère, des phénomènes d'absorption (principalement  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) et de diffusion (diffusion Rayleigh et Mie) viennent contribuer à la modification du spectre solaire. La diffusion Rayleigh (sur des molécules d'air) contribue à l'atténuation de l'intensité du spectre solaire dans le domaine ultraviolet car l'intensité de ce phénomène est proportionnelle à  $1/\lambda^4$ . Contrairement à Rayleigh, la diffusion Mie (phénomène plus complexe) est liée à la présence d'aérosols et son intensité est nettement moins dépendante de la longueur d'onde. En raison des diffusions de Rayleigh et de Mie, l'intensité en l'absence d'espèces absorbantes ou diffusantes,  $I_0$  « vrai », montré par la ligne en pointillé dans la **Figure 7**, ne peut pas être mesurée dans le domaine ultraviolet.

L'absorption différentielle est définie comme étant la part de l'absorption qui varie rapidement avec la longueur d'onde par opposition à la partie de l'absorption qui varie peu sur des intervalles de longueurs d'onde relativement étroits. Il s'agit de "l'absorption non résolue". La technique DOAS ne prend en compte que la variation rapide et s'affranchit de la variation lente.

La **Figure 7** montre la base de cette technique pour une seule espèce qui a des bandes d'absorption étroites aux longueurs d'onde  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$ , superposées à un fond lentement variable. Au lieu de mesurer le rapport  $(I_0/I)$  impossible à obtenir en atmosphère réelle, les rapports  $(I_0^{A'}/I^A)$  et  $(I_0^{B'}/I^B)$  sont mesurés pour obtenir la concentration de ces espèces. Les valeurs de  $I_0^{A'}$  et  $I_0^{B'}$  sont estimées par interpolation polynomiale comme l'indique la **Figure 7**.



**Figure 7** : Principe de la technique DOAS pour un seul composé (*Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000*)

L'absorption optique différentielle peut être directement employée pour mesurer des concentrations puisque cette absorption suit également la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0^{A'}}{I_{A'}}\right) = \sigma'(\lambda) \cdot l \cdot C \quad (6)$$

Dans ce cas-ci,  $\sigma'$  sont les sections efficaces d'absorption différentielles ou relatives pour la bande d'absorption considérée.

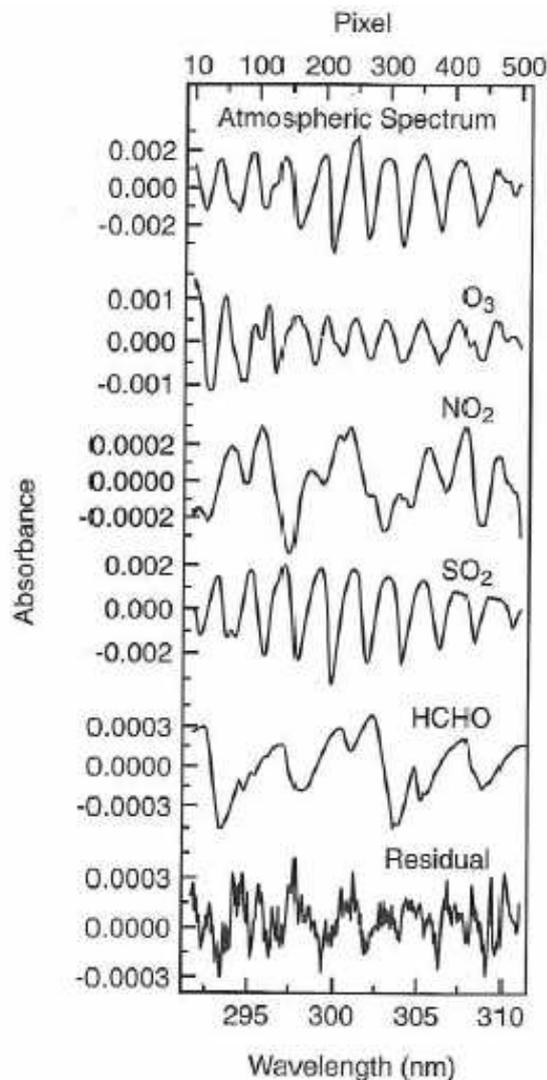
La relation entre  $I$  et le vrai  $I_0$  peut être exprimée comme

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) A e^{(-l[\sum \sigma_i(\lambda)C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)])} \quad (7)$$

Dans cette équation,  $A(\lambda)$  est un facteur d'atténuation caractéristique du système de mesure,  $\varepsilon_R$  et  $\varepsilon_M$  sont les coefficients d'extinction équivalents dus aux diffusions de Rayleigh et de Mie des gaz et des particules et  $\sigma_i$  correspondent aux sections efficaces d'absorption des gaz d'absorption. Toutes les sections efficaces d'absorption ( $\sigma_i$ ) d'un gaz à l'état de trace simple peuvent être décomposées en définissant des sections efficaces pour chaque type d'absorption, c'est à dire la contribution de la partie structurée (absorption différentielle) et la contribution de la bande large qui varie lentement avec les longueurs d'onde (absorption non résolue).

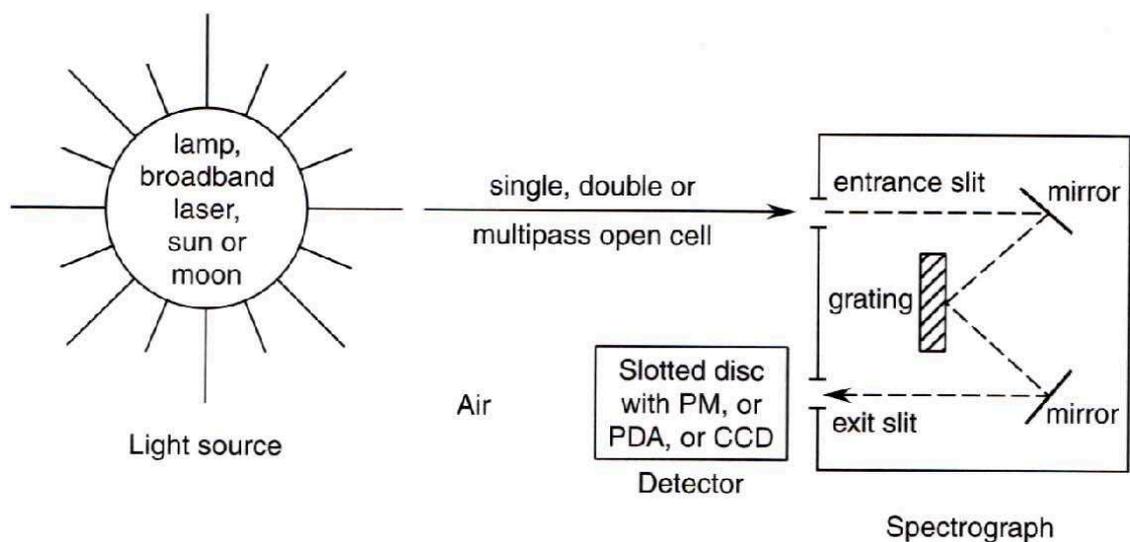
Dans la pratique, naturellement, il y a beaucoup plus d'un seul composant dans une gamme de longueurs d'onde donnée et la valeur de  $I_0$  peut difficilement être estimée par interpolation linéaire comme l'indique la **Figure 7**. L'utilisation de cette technique en analyse quantitative nécessite donc le recours à des algorithmes de déconvolution des spectres, qui permettent d'isoler l'absorption spécifique d'un constituant de l'absorption globale due à l'atmosphère.

La **Figure 8** montre un spectre typique mesuré en DOAS dans l'air après correction du niveau de fond atmosphérique et d'un signal électronique (*Stutz et Platt, 1997*). Au-dessous du spectre sont montrés des spectres de référence des gaz qui contribuent au spectre atmosphérique, dans ce cas particulier :  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  et HCHO. Après décomposition du spectre atmosphérique, on obtient un spectre résiduel présentant des absorbances très faibles.



**Figure 8** : Spectre typique atmosphérique mesuré en DOAS et spectres de référence des gaz qui contribuent au spectre atmosphérique (*Stutz et Platt, 1997*)

La **Figure 9** montre un schéma des composants d'un système DOAS. La source lumineuse peut être une source artificielle (lampe à arc sous haute pression de Xénon, lampe incandescente de quartz-iode ou laser à bande large), ou une source naturelle comme le soleil, la lune ou les étoiles. Le faisceau traverse l'échantillon d'air, avec un système simple passage ou un système multipassage en utilisant par exemple une cellule de White (*White, 1942*). Puis, le faisceau rentre dans le spectromètre qui disperse le rayonnement. La détection en fonction de la longueur d'onde de la lumière dispersée est effectuée en utilisant généralement un photomultiplicateur, une rangée de photodiodes (PDA) ou une caméra CCD (Charge Coupled Device).



**Figure 9** : Schéma des composants d'un DOAS (*Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000*)

Un avantage important de la DOAS est sa sensibilité élevée pour les espèces qui répondent à l'exigence d'avoir des bandes d'absorption étroites dans l'UV-visible. En outre, parce que les coefficients d'absorption optique différentiels sont des propriétés spectroscopiques fondamentales de la molécule, les mesures n'ont pas besoin d'être calibrées sur le terrain. Par contre, elles nécessitent de longs trajets optiques (plusieurs dizaines de km) afin d'assurer de faibles limites de détection.

Le **Tableau 3** montre des limites de détection par DOAS de quelques gaz d'intérêt atmosphérique pour une longueur de trajet de 5 kilomètres avec une barrette de photodiodes (*Stutz et Platt, 1997*).

**Tableau 3** : Limites de détection par DOAS de quelques gaz d'intérêt atmosphérique pour un trajet optique de 5 km avec une barrette de photodiode (*Stutz et Platt, 1997*)

Gaz	Domaine spectral (nm)	Limites de détection
O <sub>3</sub>	220-330	0,17-1,4 ppb
SO <sub>2</sub>	290-310	0,05-0,1 ppb
NO <sub>2</sub>	330-500	0,1-0,2 ppb
HCHO	300-360	0,2-0,5 ppb
HONO	340-400	0,03-0,06 ppb

## 4. Les différents modes de sondage

La mesure des constituants dans l'atmosphère peut être réalisée, soit en effectuant des mesures in situ soit par des mesures à distance. Les méthodes de mesure in situ permettent d'accéder directement au milieu gazeux dont on analyse localement la composition. Ces mesures sont souvent utilisées comme référence dans de nombreuses campagnes d'intercomparaison en chambres de simulation ou sur le terrain. Cependant, le nombre de sites où sont réalisées les mesures in situ de référence est très souvent insuffisant pour obtenir une couverture globale de l'atmosphère. Parmi toutes les techniques de mesures qui sont utilisées pour sonder l'atmosphère terrestre, les méthodes de mesure à distance sont parmi les plus utilisées car elles présentent l'avantage de pouvoir être mises en œuvre à partir de différentes plates-formes : sol, avion, ballon, satellite. En particulier, elles permettent d'effectuer, à partir des satellites, une couverture globale de l'atmosphère, ce que ne peuvent pas faire les autres techniques, fournissant ainsi des résultats indispensables pour la validation des modèles atmosphériques. Cependant, ces méthodes de mesure à distance requièrent de développer un algorithme d'inversion permettant, à partir des spectres observés, de restituer un profil vertical (ou une colonne le long de la ligne de visée) de l'espèce atmosphérique à mesurer. De plus, la précision des mesures à distance de la concentration de nombreux gaz traces atmosphériques n'a pas encore atteint le niveau de performance des stations sol (*Clemishaw, 2004*).

### 4.1. Les mesures in situ

Les mesures optiques in situ peuvent être réalisées à partir du sol (*Haus et al., 1994; Hoffmann et al., 1995*), d'avions ou de ballons (*Fried et al., 1999; Yokelson et al., 1999; Goode et al., 2000; Schiller et al., 2001; Fried et al., 2002*). Afin d'augmenter le parcours d'absorption pour le dosage d'espèces, des cellules à multiple réflexions (*White, 1942, Herriott et al., 1964*) sont souvent utilisées.

Il s'agit d'analyser le rayonnement d'une source à spectre continu, rayonnement qui est absorbé le long du trajet optique par les molécules présentes dans l'atmosphère. La technique est appliquée pour la mesure par spectroscopie d'absorption de polluants urbains soit dans la région UV-visible, soit dans la région infrarouge. Par exemple, la technique IRTF a été utilisée pour mesurer la concentration de différents polluants à la sortie des cheminées de centrales thermiques ou d'incinération (*Haus et al., 1994*).

Les mesures spectroscopiques in situ peuvent aussi être réalisées à bord d'avions ou sous ballons. Deux techniques sont applicables pour l'analyse spectroscopique des constituants de l'air atmosphérique circulant dans la cellule d'absorption : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Goode et al., 2000, Yokelson et al. 1999*) et la spectroscopie à diode laser accordable (*Fried et al., 1999; Yokelson et al., 1999; Schiller et al., 2001*).

La mesure in situ par spectroscopie diode laser peut être adaptée à des expériences sous ballons stratosphériques. Les instruments embarqués sur ces ballons permettent de connaître la distribution verticale des espèces traces dans la basse et la moyenne stratosphère. A titre d'exemple, nous pouvons citer l'expérience SPIRALE (Spectroscopie InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués) destinée à la mesure de nombreux composés atmosphériques dans la stratosphère (*Moreau et al., 2005; Carucci et al., 2006; Huret, 2007*) avec des diodes laser à sel de plomb émettant dans l'infrarouge moyen. L'instrument SPIRALE permet d'obtenir des mesures in situ à haute résolution verticale de nombreux composés atmosphériques tels que l'ozone, le formaldéhyde, le méthane, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et permet de valider les mesures effectuées par les satellites ODIN, ENVISAT, ACE...

L'ensemble des mesures présentées jusqu'ici sont limitées dans le temps et l'espace. La nécessité d'observations plus globales, pour mieux comprendre le fonctionnement du système atmosphérique dans son ensemble, conduit naturellement à la mise en œuvre d'instruments embarqués sur satellite, pour le sondage à distance ou télédétection de la composition de l'atmosphère.

## 4.2. Les mesures depuis l'espace

Les mesures spatiales dépendent de la plate-forme spatiale (satellite artificiel en orbite autour de la terre) ainsi que des paramètres orbitaux du satellite. Les satellites artificiels peuvent être répertoriés suivant deux catégories : les satellites géostationnaires et les satellites défilants.

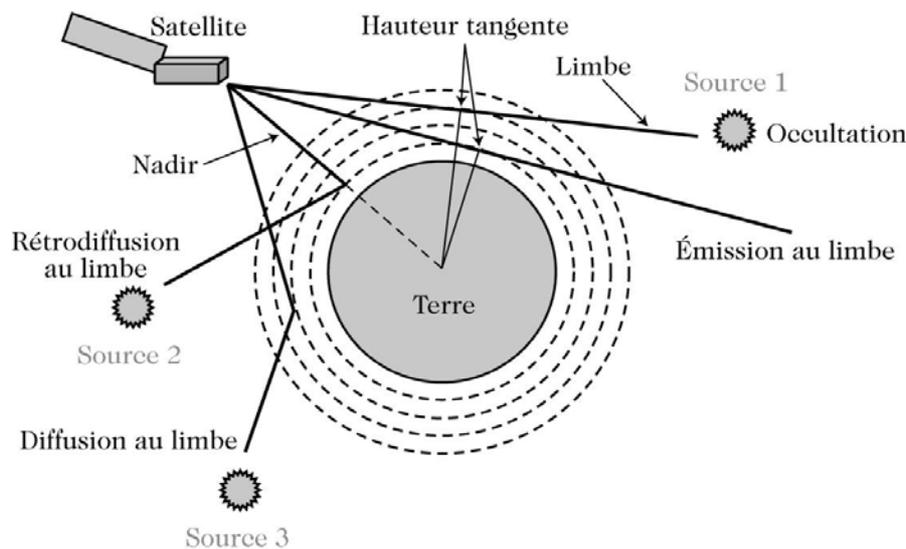
Les satellites géostationnaires tournent autour de la Terre sur une orbite située dans le plan de l'équateur, à 36 000 km d'altitude. Leur mouvement étant synchronisé avec la rotation de la Terre autour de l'axe des pôles, ils surplombent toujours la même partie de notre globe terrestre. Les satellites défilants tournent autour de la Terre sur une orbite quasi circulaire passant près des pôles, entre 600 et 800 km d'altitude. Ils font le tour de la Terre en près de deux heures. Pour la majeure partie d'entre eux, l'orbite est "héliosynchrone", ce qui signifie que le plan de l'orbite suit le déplacement apparent du Soleil autour de la Terre. De la sorte, les points de la Terre situés sur un même parallèle sont tous survolés à la même heure solaire. Jusqu'à aujourd'hui, les satellites dédiés à la chimie atmosphérique sont défilants (*Delmas et al. 2005*) mais plusieurs projets de satellites géostationnaires sont en cours (*Bovensmann et al., 2004; Flaud et al., 2004*).

### 4.2.1. Principe des mesures spatiales

Nous distinguons deux types de télédétection passive ou active, selon que la source de rayonnement est naturelle ou artificielle, par exemple de type LIDAR (Light Detection and Ranging (*Wolf, 2000 ; Thomasson et al., 2001*)). Les mesures passives utilisent les propriétés d'émission thermique propre de l'atmosphère ou les caractéristiques liées à l'absorption d'un rayonnement naturel comme celui du soleil, de la lune ou même de certaines étoiles. Dans le domaine spatial lié à la chimie atmosphérique, les techniques de télédétection passive sont utilisées depuis plus de 30 ans (*Delmas et al., 2005*). En télédétection active, seuls quelques projets de LIDAR, ont vu le jour comme les projets LITE (Lidar In-space Technology Experiment) (*Winker et al., 1996*) et CALIPSO (The Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observation) (*Winker et al., 2003*).

Il existe deux principales familles de visée pour les instruments à bord des plates-formes spatiales : les visées au **limbe**, pour lesquelles le cheminement du rayonnement ne heurte pas la surface terrestre (visée horizontale) et les visées au **nadir** qui concernent toute visée d'instrument atteignant la surface de la Terre (visée vers le bas).

De part sa géométrie, la visée au nadir permet de plonger profondément au cœur de la troposphère. Par conséquent, c'est la géométrie la plus appropriée pour mesurer la colonne totale verticale. Elle permet une bonne résolution horizontale mais la résolution verticale est limitée. Au contraire, les visées au limbe permettent d'obtenir une bonne résolution verticale mais la résolution horizontale est limitée. Ces visées fournissent des renseignements sur les couches plus élevées de la haute troposphère à la mésosphère. Diverses méthodes de mesures au limbe sont réalisées dans l'atmosphère : l'émission au limbe, l'occultation (solaire, stellaire ou lunaire), la rétrodiffusion et diffusion au limbe (cf. **Figure 10**).



**Figure 10** : Diverses méthodes de mesure : l'émission au limbe, l'occultation, la rétrodiffusion et diffusion au limbe (Delmas *et al.*, 2005)

Tout le domaine spectral n'est pas accessible aux mesures spatiales car les mesures par émission, absorption ou diffusion ne peuvent se faire que dans les fenêtres atmosphériques (cf. **Figure 5** dans **partie 1 chapitre II § 3.1.1**).

Il existe différentes méthodes de mesures par télédétection :

- La méthode de **mesure par émission** consiste à recueillir le rayonnement électromagnétique d'une source, comme l'atmosphère et/ou la surface terrestre ce qui permet d'avoir une couverture à l'échelle du globe en toutes saisons et un fonctionnement de qualité identique de jour comme de nuit (Ridolfi *et al.*, 2000).
- L'**occultation** consiste à recueillir l'énergie émise par une source (soleil, lune, étoiles) en dehors de l'atmosphère, ainsi que le rayonnement absorbé par les constituants chimiques présents dans l'atmosphère à mesure que la source se couche ou se lève (Bertaux *et al.*, 1991; Russel *et al.*, 1994; Bernath *et al.*, 2005; Rinsland *et al.*, 2005).

- La méthode de **mesure par diffusion** consiste à détecter un rayonnement émis par une source extérieure et diffusée par les constituants chimiques et paramètres de l'atmosphère terrestre (*Burrows et al., 1995; Bovensmann et al., 1999; Gottwald et al., 2006 ; Chance et al., 2000 ; Piters et al., 2000*).

Il existe donc de nombreuses variantes à la mesure par télédétection : la télédétection active ou passive, la visée au limbe et/ou au nadir, le domaine de longueurs d'onde (de l'UV au micro-onde) et des mesures en émission, absorption ou diffusion. Il y a par conséquent de nombreux instruments spatiaux ayant des caractéristiques différentes et complémentaires.

#### 4.2.2. Principaux instruments spatiaux

Dans le domaine infrarouge, le signal de la Terre est assez intense pour être détecté directement. Par conséquent, en utilisant l'émission terrestre comme source, des mesures en émission peuvent être effectuées. Cependant, dans ce domaine, des mesures en absorption peuvent être également effectuées en utilisant comme source le soleil. Dans le domaine UV-visible, le signal purement atmosphérique est trop faible pour être détecté. Dans ce cas là, une source extérieure à l'atmosphère terrestre doit donc être utilisée tel que les étoiles, le soleil ou la lune ; on effectuera alors des mesures en absorption ou diffusion. Le **Tableau 4** donne une liste non exhaustive des instruments spatiaux dédiés à la chimie atmosphérique dans les domaines UV-visible et IR.

Jusqu'à présent, la plupart des satellites opèrent surtout dans la stratosphère car il est beaucoup plus difficile de mesurer des espèces troposphériques depuis l'espace dans les domaines spectraux UV, visible et IR du à la présence de nuages et de l'absorption atmosphérique, qui masquent en grande partie la vision de la troposphère. De plus, l'ensemble des espèces n'est pas encore mesurable par les satellites, comme en particulier l'acide nitreux. A l'heure actuelle, seul O<sub>3</sub>, HCHO, NO<sub>2</sub>, BrO, SO<sub>2</sub>, CHOCHO, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, IO, HCOOH, CH<sub>3</sub>OH et NH<sub>3</sub> sont observables depuis l'espace en dessous de 10 km. Au cours des prochaines années, nous pouvons espérer des progrès significatifs sur les mesures satellitaires sans pour autant remplacer dans un avenir proche les mesures sur le terrain et les autres mesures embarquées (avions, ballons) qui sont toutes aussi indispensables pour comprendre l'ensemble des phénomènes atmosphériques.

**Tableau 4** : Liste non exhaustive des instruments spatiaux dédiés à la chimie atmosphérique (TR = troposphère, ST = stratosphère, UV = ultraviolet, VIS = visible, IR = infrarouge, N = nadir, L = limbe, O = occultation) (d'après *Delmas et al., 2005* et *Gottwald et al., 2006*)

Instruments	Noms	Plates-formes	Hauteur de mesure		Domaine spectral			visée			Espèces mesurées	
			TR	ST	UV	VIS	IR	N	L	O		
<b>GOME-1, 2</b>	Global Ozone Monitoring Experiment	ERS-2 ESA METOP	X	X	X				X			<b>O<sub>3</sub></b> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, BrO, OClO, SO <sub>2</sub> , <b>HCHO</b> , nuages et aérosols
<b>GOMOS</b>	Global Ozone Monitoring by the Occultation of Stars	ENVISAT	X	X	X						X	<b>O<sub>3</sub></b> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, NO <sub>3</sub> , aérosols, T
<b>HALOE</b>	HALogen Occultation Experiment	UARS		X	X						X	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, <b>O<sub>3</sub></b> , NO <sub>2</sub> , HF, HCl, CH <sub>4</sub> , NO
<b>IASI</b>	Infrared Atmospheric Sounding Interferometer	METOP	X	X				X	X			<b>O<sub>3</sub></b> , NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
<b>IMG</b>	Interferometric Monitor for Greenhouse Gases	ADEOS	X	X				X	X			<b>O<sub>3</sub></b> , N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
<b>MIPAS</b>	Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding	ENVISAT		X				X		X		<b>O<sub>3</sub></b> , NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ClONO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CFCs, HNO <sub>3</sub> ..., T, P
<b>MOPITT</b>	Measurements of Pollution in the Troposphere	TERRA	X					X	X			CO, CH <sub>4</sub>
<b>OMI</b>	Ozone Monitoring Instrument	AURA	X	X	X				X			<b>O<sub>3</sub></b> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , <b>HCHO</b> , aérosols
<b>OSIRIS</b>	Optical Spectrograph and InfraRed Imager System	Odin		X	X	X	X			X		NO, OClO, <b>O<sub>3</sub></b> , NO <sub>2</sub> , aérosols
<b>SAGE I, II, III</b>	Stratospheric Aerosol and Gas experiment	AEM-2 ERBS Meteor-3		X	X	X					X	<b>O<sub>3</sub></b> , OClO, H <sub>2</sub> O, BrO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , aérosols
<b>SBUV</b>	Solar Backscatter Ultraviolet	NOAA	X	X	X				X			<b>O<sub>3</sub></b>
<b>SCIAMACHY</b>	Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric CHartography	ENVISAT	X	X	X	X			X	X	X	<b>O<sub>3</sub></b> , O <sub>2</sub> , O <sub>4</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, BrO, OClO, CO, H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , <b>HCHO</b> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , nuages, aérosols
<b>TES</b>	Tropospheric Emission Spectrometer	AURA	X	X				X	X	X		HNO <sub>3</sub> , <b>O<sub>3</sub></b> , NO, H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , CO, SO <sub>2</sub>
<b>TOMS</b>	Total Ozone Monitoring Spectrometer	Nimbus 7 Meteor-3	X	X	X				X			<b>O<sub>3</sub></b> , SO <sub>2</sub> , aérosols

## 5. Quels besoins en termes de données spectroscopiques ?

Nous avons pu voir jusqu'ici que la spectroscopie est une méthode très puissante et de plus en plus performante pour les mesures des espèces atmosphériques, soit depuis le sol, soit depuis des plates-formes embarquées (avions, ballons) soit enfin par voie satellitaire. Le principe même de ces mesures nécessite une connaissance précise des propriétés spectroscopiques des molécules sondées.

Les paramètres spectroscopiques nécessaires pour la surveillance et la télédétection des gaz traces dans l'atmosphère sont souvent répertoriés dans des bases de données spectroscopiques. Les bases les plus couramment utilisées pour les molécules d'intérêt atmosphériques sont : HITRAN<sup>3</sup> (*Orphal et Chance, 2003; Rothman et al., 2005a*), GEISA<sup>4</sup> (*Jacquinet-Husson et al., 2005*), JPL<sup>5</sup> (*Sander et al., 2006*), IUPAC<sup>6</sup> (*Atkinson et al., 2004*) et PPNL<sup>7</sup> (*Sharpe et al., 2004*). Toutefois, ces bases de données sont malheureusement incomplètes et les paramètres spectroscopiques peuvent être imprécis voire incorrects. (*Rothman et al., 2005b*).

Or, la qualité des profils de concentration d'espèces à l'état de traces dans l'atmosphère déduits des spectres est intimement liée à celle des données spectrales utilisées pour le traitement des données. Il est par conséquent primordial de disposer de données spectrales de qualité. En fonction de sections efficaces utilisées, des écarts significatifs peuvent être observés entre les mesures. Par exemple, l'étude de *Hak et al. (2005)* a montré qu'en fonction des sections efficaces UV utilisées des écarts de 20 % pouvait être observés entre les mesures du formaldéhyde.

De nombreuses mesures sont effectuées régulièrement en utilisant des spectromètres travaillant dans l'UV-visible, l'infrarouge ou le micro-onde. En particulier, un satellite

---

<sup>3</sup> : HITRAN : High-resolution TRANsmission molecular absorption database

<sup>4</sup> : GEISA : Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques

<sup>5</sup> : JPL : Jet Propulsion Laboratory

<sup>6</sup> : IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

<sup>7</sup> : PPNL : Pacific Northwest National Laboratory

européen ENVISAT a été lancé avec trois spectromètres à son bord : SCIAMACHY (*Burrows et al., 1995*) et GOMOS (*Bertaux, 1999*) pour les mesures dans la région spectrale UV-visible et MIPAS (*Fischer et al., 2008*) pour les mesures dans l'IR (cf. **Tableau 4**). Pour comparer les résultats obtenus par ces différentes techniques instrumentales, il est indispensable que les sections efficaces soient cohérentes dans les deux domaines.

De plus, devant l'émergence de nouvelles techniques d'analyse des composés atmosphériques de plus en plus sensibles, de nombreuses campagnes d'intercomparaison des techniques d'analyse sont menées en atmosphères réelle et simulée, au cours desquelles différents instruments sont rassemblés sur un même site et mesurent simultanément la même masse d'air. Ces campagnes permettent d'identifier des potentiels artefacts afin de valider les différents instruments. En particulier, dans ces nombreuses campagnes de mesures, les techniques spectrométriques (IRTF, DOAS) sont souvent utilisées comme référence pour valider de nouveaux instruments d'analyse. Dans le cadre du programme EUROCHAMP (*Wiesen, 2006*), plusieurs campagnes d'intercomparaison ont été effectuées sur les mesures des espèces traces atmosphériques (formaldéhyde, radical nitrate, composés oxygénés...) à Euphore, au Forschungszentrum Jülich, au LISA... Par exemple, l'instrument LOPAP (Long Path Absorption Photometer) a été validé par la technique DOAS sur le terrain et en chambre de simulation (*Kleffmann et al., 2006*). Cependant pour ces campagnes, il est tout aussi essentiel que pour les mesures par télédétection, que les paramètres spectraux utilisés par les différents instruments soient cohérents entre eux.

Plus récemment, des études tentent de combiner les mesures infrarouge et UV-visible afin d'améliorer le profil vertical de l'ozone (*Landgraf et Hasekamp, 2007, Worden et al., 2007*). Cependant, avant de combiner les mesures, il est essentiel que les paramètres spectroscopiques de laboratoire soient cohérents dans les différents domaines. Or, il existe à l'heure actuelle des incertitudes importantes concernant la cohérence des coefficients d'absorption de nombreuses molécules atmosphérique dans l'infrarouge et dans l'UV.

Pour pouvoir mesurer correctement les composés atmosphériques par méthode spectroscopique, il est donc nécessaire de disposer de données spectroscopiques précises et cohérentes dans les différentes régions spectrales. Il s'agit de l'objectif de mon travail. Cette étude a porté sur trois composés clés de la chimie atmosphérique : le formaldéhyde (et ses isotopes), l'ozone et l'acide nitreux.



## Chapitre III : Les composés d'étude

---

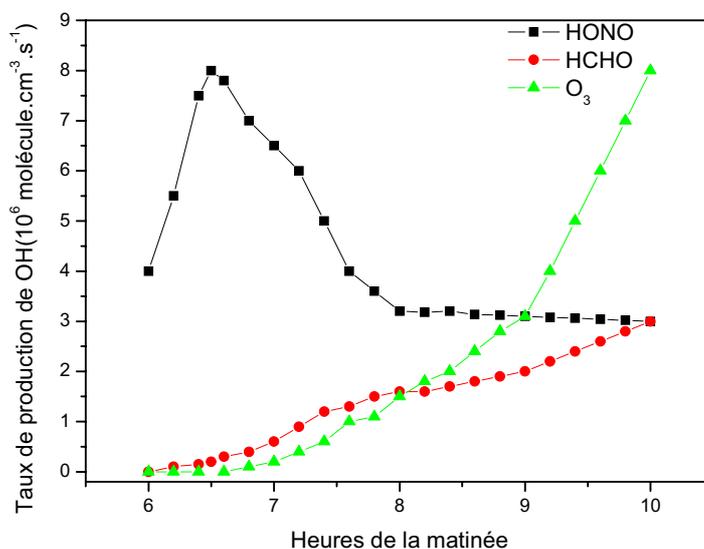
Parmi l'ensemble des composés de l'atmosphère qui jouent un rôle fondamental dans la physico-chimie atmosphérique, trois composés ont particulièrement retenu notre attention : l'ozone, le formaldéhyde et l'acide nitreux. Ces composés constituent en effet les principales sources des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) dans la troposphère.

Le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) est le principal oxydant de la troposphère (*Seinfeld et Pandis, 1998; Brasseur et al., 1999*). Il contrôle la durée de vie et la concentration de jour d'un grand nombre d'espèces dans l'atmosphère. Il s'agit du réactif le plus énergétique, se trouvant dans l'atmosphère car il réagit avec toutes les molécules organiques : c'est le principal nettoyeur de l'atmosphère. Sa réactivité est si grande que son temps de vie dans l'atmosphère est toujours inférieur à la seconde. Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont principalement consommés dans l'atmosphère par leur réaction avec les COVs ou avec le dioxyde d'azote, qui conduit à la formation d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ . Une fois émis dans l'atmosphère, les COVs sont donc oxydés par les radicaux de l'atmosphère, en particulier les radicaux hydroxyles. Les trois sources d' $\text{OH}^\bullet$  se trouvent donc au cœur de la chimie atmosphérique de l'atmosphère. Il est donc essentiel de connaître la concentration du formaldéhyde, de l'ozone et de l'acide nitreux ainsi que leur devenir pour comprendre et modéliser correctement la chimie des radicaux  $\text{HO}_x$ .

Plusieurs études ont montré la contribution des différentes sources citées dans la production du radical  $\text{OH}^\bullet$  (*Winer et Biermann, 1994; Schiller et al., 2001; Aumont et al., 2003*). Cependant, la contribution journalière varie de façon importante suivant le lieu (urbain, rural) et la saison. La différence entre les contributions des sources est due aux conditions météorologiques, aux flux solaires et aux émissions qui varient suivant la saison et le type de site (*Aumont et al., 2003*). Par exemple, la contribution de la photolyse de l'ozone au bilan de la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  peut varier entre 0 et 51 % (*Aumont et al., 2003*). Cependant, l'ozone constitue la source majeure d' $\text{OH}^\bullet$  à l'échelle globale.

De plus, durant une journée, la contribution des différentes sources citées à la production du radical  $\text{OH}^\bullet$  est différente (cf. **Figure 11**) (*Winer et Biermann, 1994; Schiller et al., 2001*). L'acide nitreux est responsable de la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  surtout en début de matinée parce que sa photolyse fait appel à un rayonnement solaire moins énergétique que les autres

sources d'OH<sup>•</sup> (Seinfeld et Pandis, 1998). La photolyse de l'ozone et du formaldéhyde contribuent plus efficacement à la production d'OH<sup>•</sup> pendant la journée. En effet, le formaldéhyde est responsable d'une fraction significative de toute la production de HO<sub>x</sub>, en particulier en fin de matinée et pendant l'après-midi. Par exemple, la production de formaldéhyde en fin d'après midi peut atteindre 45 % de toutes les sources de HO<sub>x</sub> dans les zones anthropiques et où l'angle zénithal du soleil est important. A midi, la photolyse du formaldéhyde constitue en général 20-30 % de toute la production de HO<sub>x</sub> (Cantrell et al., 1992; Fried et al., 1997).



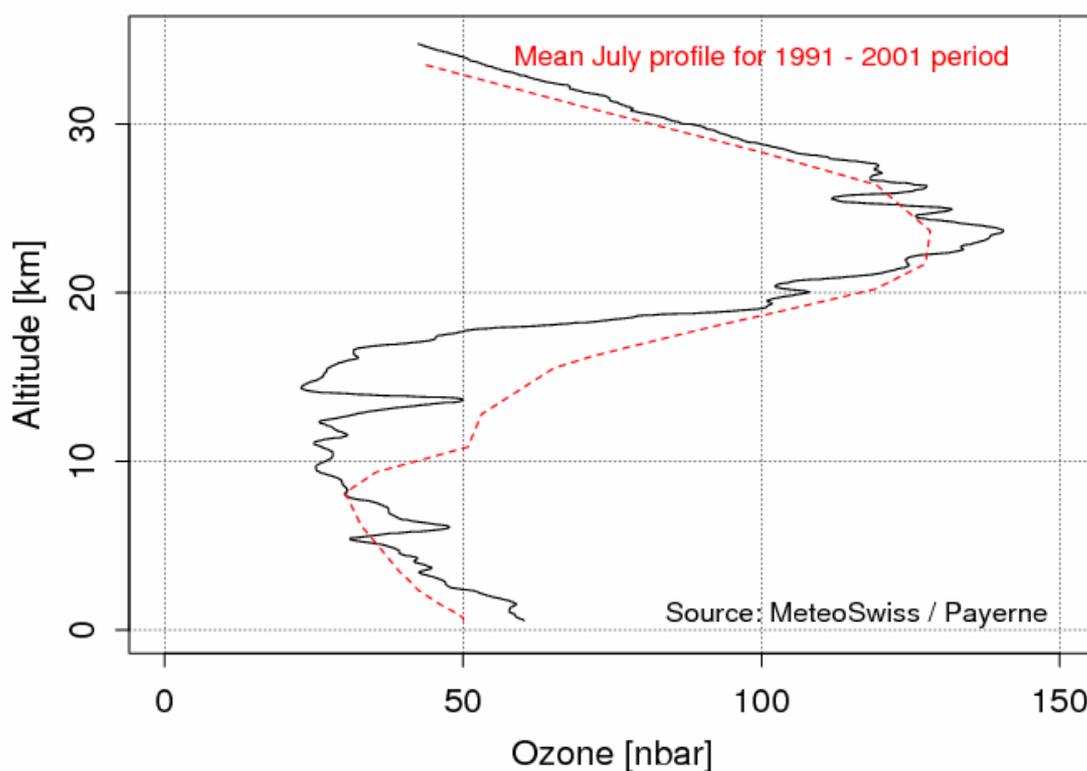
**Figure 11** : Répartition temporelle de l'amplitude de la contribution des trois principaux processus de production de OH<sup>•</sup> en début de matinée (Schiller et al., 2001)

Les précurseurs du radical OH<sup>•</sup> se forment suivant différentes voies. Pour simuler correctement la concentration des radicaux OH<sup>•</sup> dans les modèles atmosphériques, il est indispensable de connaître les concentrations de ses trois composés sources ainsi que leur devenir. En particulier, pour déterminer ces deux paramètres (concentration et constante de photolyse), il est nécessaire d'avoir au préalable les sections efficaces de ces différents composés.

Par la suite, nous allons donc nous focaliser sur les sections efficaces de nos trois molécules dans la littérature en détaillant leurs sources, leur chimie, leurs mesures spectroscopiques dans les domaines infrarouge et ultraviolet ainsi que les différents travaux sur les sections efficaces présents dans la littérature.

## 1. L'ozone

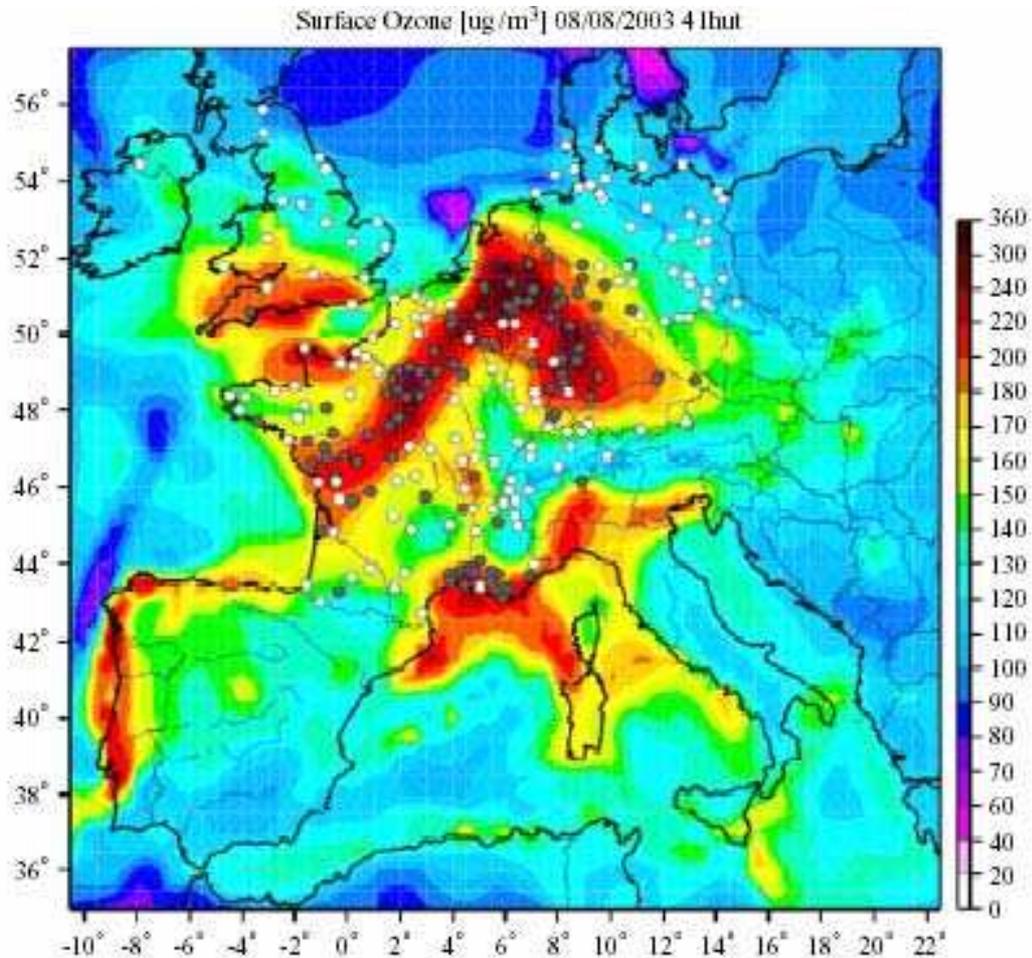
L'ozone ( $O_3$ ) est une des molécules les plus importantes de l'atmosphère terrestre car elle filtre la radiation ultraviolette solaire et joue un rôle clé dans la photochimie atmosphérique. Environ 10 % de l'ozone atmosphérique se trouve dans la troposphère, qui constitue une espèce irritante et polluante. Cette espèce est alors qualifiée de « mauvais ozone » en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux. Au contraire, l'ozone de la stratosphère (90 %) est qualifié de « bon ozone » puisqu'il nous protège du rayonnement UV solaire. Une distribution verticale de l'ozone atmosphérique est présentée en **Figure 12**.



**Figure 12** : Profil vertical de concentration atmosphérique de l'ozone par un ballon sonde le 2 juillet 2008 (courbe en trait plein noir) et moyenné pendant la période 1991-2001 (courbe en trait pointillé rouge) (*MétéoSuisse, 2008*)

Le niveau moyen de l'ozone troposphérique à l'échelle globale, avant la Révolution Industrielle, était de 10-15 ppb (*Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000*). Cependant, à l'heure actuelle, des niveaux de 30-40 ppb sont observés (*Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000*). De plus, le seuil réglementaire de 90 ppb ( $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) sur une heure est de plus en plus souvent dépassé. La **Figure 13** montre l'exemple d'une simulation par un modèle de chimie-transport des concentrations en ozone à l'échelle de l'Europe le 8 août 2003 à 14 heures pendant

l'intense événement de pollution observée sur toute l'Europe pendant la canicule de l'été 2003. Les points blancs représentent les stations d'observations où le seuil n'était pas dépassé et les points gris représentent celles où le seuil était dépassé (Vautard *et al.*, 2005).

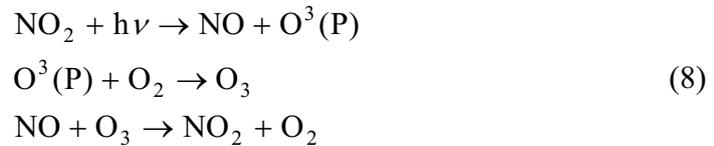


**Figure 13** : Simulation par un modèle de chimie-transport des concentrations en ozone à l'échelle de l'Europe le 8 août 2003 à 14 heures (Vautard *et al.*, 2005)

### ***1.1. Les sources de l'ozone***

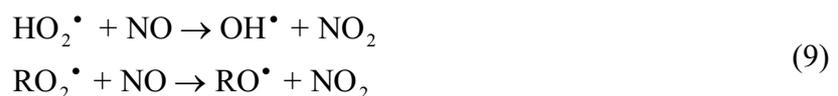
Le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) se dissocie en monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) et en oxygène atomique  $\text{O}(^3\text{P})$  pour des radiations inférieures à 400 nm. L'oxygène atomique réagit alors avec le dioxygène selon la réaction de production majoritaire de l'ozone dans la troposphère. L'ozone, une fois formé, réoxyde le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. Il s'établit alors

un équilibre dynamique entre NO<sub>2</sub>, NO et O<sub>3</sub>, appelé cycle de Leighton (*Brasseur et Solomon, 1984*).



La photolyse de NO<sub>2</sub> est l'étape cinétiquement limitante de ce cycle puisque les deux autres réactions sont très rapides. Ainsi, ce cycle est à l'état photo-stationnaire et aboutit à un bilan nul en ozone.

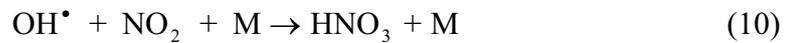
Les concentrations d'ozone calculées en ne tenant compte que de l'équilibre de Leighton ne permettent pas d'expliquer les concentrations réellement observées dans la troposphère. En revanche, ce cycle permet de montrer que toute réaction additionnelle qui convertit une molécule de NO en NO<sub>2</sub> en consommant moins d'une molécule d'ozone, conduira alors à un bilan positif en ozone et donc à son accumulation. Il existe en effet dans la troposphère une voie réactionnelle perturbant le cycle de Leighton, surtout présente près des zones urbaines et industrielles. Cette dernière fait intervenir les radicaux peroxydes RO<sub>2</sub> et hydroxydes HO<sub>2</sub> formés lors de l'oxydation des COVs. Ils permettent la reconversion de NO en NO<sub>2</sub> sans consommer d'ozone :



L'ozone troposphérique se forme donc principalement par la photo-oxydation des COVs en présence de suffisamment d'oxydes d'azote. Néanmoins, les processus de production d'ozone ne se résument pas à une simple équation chimique  $\text{NO}_x + \text{COV} + h\nu \rightarrow \text{O}_3$ . Il faut tenir compte d'une multitude de réactions régies par de nombreux facteurs, comme la nature des COVs considérés, les conditions météorologiques (insolation prolongée et vent plutôt faible), mais également du rapport des concentrations entre COV et NO<sub>x</sub> (*Dodge, 1977*).

Dans les zones rurales très éloignées des sources de NO<sub>x</sub>, où les concentrations en NO<sub>x</sub> sont trop faibles ( $\text{COV}/\text{NO}_x > 15$ ), l'oxydation des COVs est limitée par les radicaux OH<sup>•</sup> qui sont mal régénérés du fait des faibles teneurs en oxydes d'azote. Au contraire, dans les zones

urbaines très polluées, où les concentrations en NO<sub>x</sub> sont importantes (COV/NO<sub>x</sub><4), NO<sub>2</sub> réagit avec les radicaux OH• selon la réaction :



Cette réaction de terminaison conduit à une forte consommation des radicaux OH• par NO<sub>2</sub>, empêchant l'oxydation des COVs avec le radical OH• et par conséquent la production d'ozone. Le cas de figure le plus favorable pour la production d'ozone correspond au rapport 4<COV/NO<sub>x</sub><15, car dans ce cas l'oxydation des COVs s'effectue en présence d'oxydes d'azote permettant la régénération des radicaux OH•. Ce cas est caractéristique des zones rurales situées sous le panache des villes.

Les pics de pollution d'ozone se manifestent préférentiellement au printemps ou en été car leur formation nécessite un rayonnement solaire suffisant. La durée de vie de l'ozone est de quelques jours dans la troposphère et son temps de formation est limité par le temps de dégradation des COVs, qui est de quelques minutes pour les plus réactifs. Ainsi, les pics de pollution à l'ozone se situent surtout dans des zones rurales situées sous le panache des villes où la teneur en ozone peut être au moins quatre fois supérieure à la teneur de fond de 50 ppb.

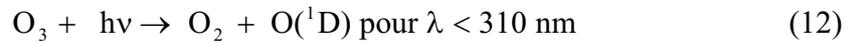
L'ozone troposphérique se forme principalement par des réactions impliquant les oxydes d'azote et les COVs et seulement 10 % de l'ozone troposphérique provient de la stratosphère. L'ozone stratosphérique est quant à lui formé par action du rayonnement ultraviolet de longueurs d'onde inférieures à 240 nm sur l'oxygène selon la réaction de dissociation :



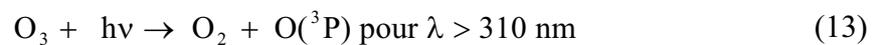
## ***1.2. La photochimie de l'ozone***

L'ozone est un polluant secondaire et présente un spectre très intense dans le domaine ultraviolet. Il peut se photolyser pour donner de l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>) et de l'oxygène atomique (O). Cependant, le radical O° formé se retrouve dans un état énergétique qui dépend

directement de la longueur d'onde du photon incident. Aux longueurs d'onde inférieures à 310 nm, la photodissociation de l'ozone produit un atome d'oxygène dans l'état excité, O(<sup>1</sup>D) :



Aux longueurs d'onde supérieures à 310 nm, la photodissociation de l'ozone conduit à la production d'un atome d'oxygène dans son état fondamental, O(<sup>3</sup>P) :



Le second processus n'a aucun impact sur la chimie atmosphérique car le principal devenir de O(<sup>3</sup>P) dans l'atmosphère est sa réaction avec une molécule d'oxygène formant à nouveau de l'ozone. Au contraire, la formation de O(<sup>1</sup>D) présente un intérêt atmosphérique déterminant puisque l'oxygène O(<sup>1</sup>D) ainsi formé peut réagir avec la vapeur d'eau pour donner des radicaux hydroxyles :



Cependant, seule une faible quantité de O(<sup>1</sup>D) réagit avec la vapeur d'eau pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles car la voie majoritaire d'évolution de O(<sup>1</sup>D) est la relaxation collisionnelle avec une molécule d'air qui aboutit à la formation de O(<sup>3</sup>P) qui n'a aucune influence sur la formation des radicaux OH<sup>•</sup>. La production d'OH<sup>•</sup> par cette voie est très variable dans le temps et dans l'espace. Ce système réactionnel correspond cependant au processus majeur de production d'OH<sup>•</sup> à l'échelle globale.

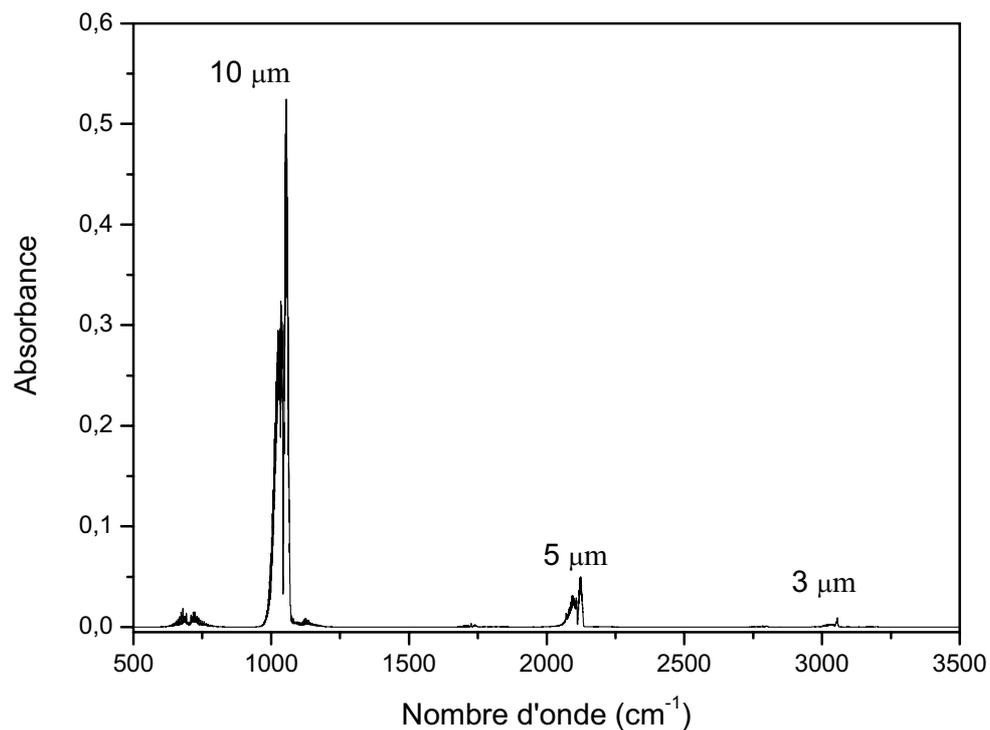
De plus, l'ozone constitue un des trois oxydants majeurs de l'atmosphère et peut donc réagir avec de nombreux composés insaturés de l'atmosphère, conduisant à la formation de composés partiellement oxydés tels que CO, des aldéhydes, des cétones et des acides carboxyliques, qui sont des composés souvent toxiques et qui contribuent à augmenter le pouvoir oxydant de l'atmosphère (*Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000*).

### 1.3. Les mesures spectroscopiques de l'ozone

Pour avoir une bonne compréhension des processus physiques et chimiques dans lesquels ils sont impliqués, les profils de concentrations atmosphériques les plus exacts sont nécessaires. Pour cette raison, beaucoup de mesures au sol, aéroportées (avions, ballons) ou satellites d'ozone sont régulièrement exécutées, utilisant des spectromètres travaillant dans l'UV-visible ou l'infrarouge.

#### 1.3.1. Les mesures de l'ozone dans le domaine infrarouge

Dans le domaine IR, trois régions servent à la télédétection de l'ozone : les bandes à 3, 5 et 10  $\mu\text{m}$  (cf. **Figure 14**).



**Figure 14** : Spectre infrarouge de l'ozone d'après *Rothman et al. (1998)*

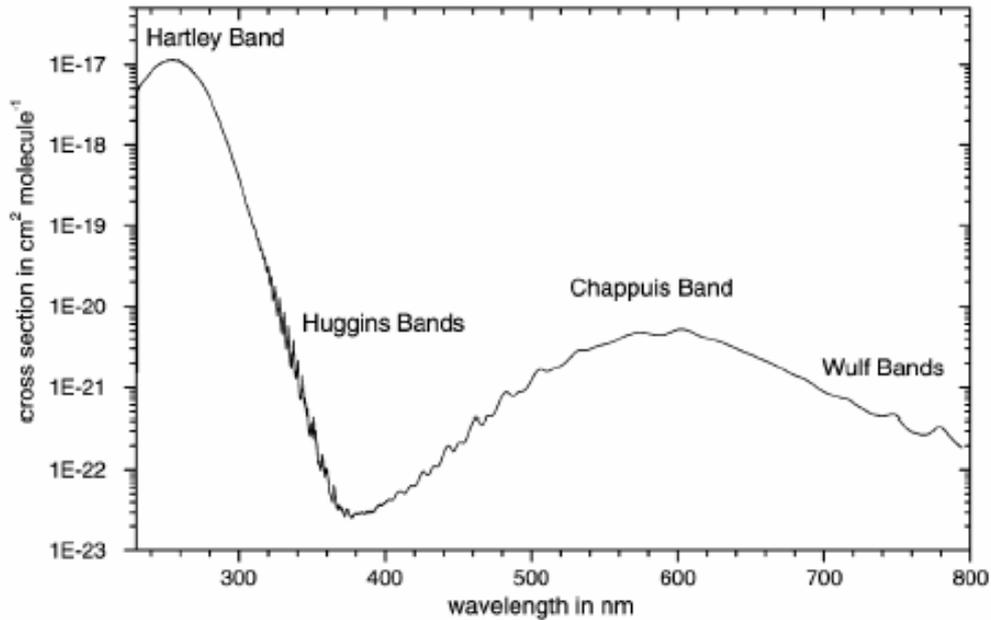
Les mesures dans l'atmosphère par méthode infrarouge s'effectuent habituellement dans la région de 10  $\mu\text{m}$  qui est la plus intense. C'est le cas de nombreuses mesures troposphériques in situ ou embarquées sur avions ou ballons effectuées par diodes laser (*Wolf, 2000; Fromzel et al., 2007*) ou par spectroscopie à transformée de Fourier (*Blom et al., 1994*).

Concernant les mesures par satellite, les instruments TES, IMG et IASI (AIRS) mesurent l'ozone par observation au nadir pour les mesures dans l'infrarouge thermique. En particulier, IASI est un spectromètre infrarouge constitué d'un interféromètre de Michelson, lancé en 2006 sur le satellite METOP et qui mesure l'ozone dans la région à 10  $\mu\text{m}$  au nadir (*Eremenko et al., 2008*). Compte tenu de la répartition de l'ozone entre la troposphère (10 %) et la stratosphère (90 %), il est indispensable pour effectuer ces mesures au nadir de connaître les sections efficaces IR à 1 % près pour connaître la concentration troposphérique de l'O<sub>3</sub> avec une précision de 10 % (*Siddans et al., 2006*). Cette bande est aussi utilisée par des capteurs infrarouges récents qui sont performants dans les mesures d'émission atmosphérique infrarouge par observation aux limbes. Par exemple, c'est le cas des expériences MIPAS à bord de ENVISAT (*Ridolfi et al., 2000; Cortesi et al., 2007*) et TES à bord de EOS AURA (*Beer et al., 2001*).

### **1.3.2. Les mesures de l'ozone dans le domaine ultraviolet**

Le spectre UV-visible de l'ozone s'étend sur une assez large gamme spectrale de 240 à 800 nm. Il est séparé en 4 domaines différents : la bande de Hartley, la bande de Huggins, la bande de Chappuis et la bande de Wulf (cf. **Figure 15**).

L'absorption la plus forte, dans la région de 200 à 300 nm avec un maximum à 254 nm, est appelée bande de Hartley. La bande de Huggins se situe dans la région de 300 à 360 nm, tandis que la région de 440 à 700 nm représente la bande de Chappuis et enfin au dessus de 700 nm, il s'agit de la bande de Wulf. Les absorptions de ces trois bandes sont beaucoup plus faibles que celles de la bande de Hartley.



**Figure 15** : Sections efficaces d'absorption de l'ozone entre 240 et 800 nm (Orphal, 2003)

Dans la région spectrale UV (220-330 nm), la spectroscopie d'absorption optique différentielle (DOAS) est largement répandue pour les mesures de l'ozone effectuées depuis le sol (Platt et Perner, 1980; Axelsson et al., 1990; Hoffman et al., 1995; Palazzi et al., 2007). Les bandes Huggins sont actuellement utilisées pour la télédétection spectroscopique d'ozone par les spectromètres Dobson et Brewer (Schneider et al., 2008). En ce qui concerne la bande de Hartley, de nombreux instruments commerciaux basés sur l'absorption à 254 nm sont aussi très répandus (Meyer et al., 1991; Kleindienst et al., 1993).

Concernant les mesures embarquées, les spectromètres GOME, GOME2, GOMOS, SCIAMACHY, OMI, SBUV et TOMS sont capables de détecter l'ozone troposphérique dans le domaine UV-visible (cf. **Tableau 4**). Des colonnes verticales de l'ozone peuvent être extraites des mesures satellitaires aux longueurs d'onde où l'ozone présente des bandes d'absorption fortes (Fishman et al., 1990; Munro et al., 1998). Les régions couramment utilisées pour la télédétection sont essentiellement les bandes de Huggins et de Hartley. La plupart de ces spectromètres mesurent l'ozone par la technique DOAS par observation au nadir, sauf GOMOS qui effectue des mesures par occultation stellaire (Bertaux, 1999) et SCIAMACHY qui mesure les profils d'ozone par observation au limbe (Van der A, 2001; Rohen et al., 2006).

### 1.3.3. Intercomparaison des mesures de l'ozone

Le satellite européen ENVISAT a été lancé avec trois spectromètres à son bord, SCIAMACHY (*Burrows et al., 1995*) et GOMOS (*Bertaux, 1999*) pour les mesures dans la région spectrale UV-visible et MIPAS (*Fischer et al., 2008*) pour les mesures dans l'IR. Il en est de même pour les instruments OMI et AURA à bord d'EOS AURA. En particulier, *Kuttippurath et al. (2007)* ont comparé les profils d'ozone obtenus par les instruments SCIAMACHY, ASUR, MIPAS, OSIRIS et SMR.

En outre, de nombreuses mesures infrarouges et UV de l'ozone ont été simultanément effectuées dans des campagnes de mesure afin d'améliorer l'exactitude et l'uniformité des profils de concentration obtenus par les deux gammes spectrales. Par exemple, *Schneider et al. (2008)* et *Yamamori et al. (2006)* ont intercomparé différentes techniques spectroscopiques IR et UV pour mesurer l'ozone. *Schneider et al. (2008)* comparent la méthode IRTF (10  $\mu\text{m}$ ) avec un spectromètre Dobson (bande de Huggins) et *Yamamori et al. (2006)* comparent des mesures par LIDAR, des mesures par sonde UV et des mesures par IRTF de l'ozone. En particulier, *Schneider et al. (2008)* ont montré un désaccord de 5 % entre les mesures effectuées par IRTF et celles issues du spectromètre Dobson.

Depuis peu, pour améliorer de façon significative la résolution verticale des profils de l'ozone dans la troposphère, de nouvelles études se dirigent vers la combinaison de données issues de diverses régions spectrales (en particulier IR et UV). C'est le cas de l'utilisation combinée de OMI et TES à bord de EOS-AURA (*Worden et al., 2007*) ou GOME-2 et IASI à bord de METOP (*Landgraf et Hasekamp, 2007*). Le profil vertical de l'ozone est obtenu à partir des mesures UV de réflectivité dans le domaine spectral de 290-320 nm et les spectres d'émission thermique de la bande d'absorption de l'ozone à 10  $\mu\text{m}$ . Cependant d'après la conclusion de l'étude de Rutherford Appleton Laboratory (RAL) (*Siddans et al., 2006*), il n'est pas envisageable de combiner l'infrarouge et l'ultraviolet si au préalable les sections efficaces IR et UV de l'ozone ne sont pas cohérentes et précises à moins de 1 % près.

Pour l'ozone, il est donc indispensable que les paramètres spectraux soient cohérents dans les deux domaines afin de rendre comparables les résultats des différents instruments et surtout d'une précision extrême (<1 %) pour les besoins de la télédétection. Or, comme nous le verrons, les écarts entre les sections efficaces publiées dans la littérature dépassent la précision souhaitée.

## 1.4. L'état de l'art sur les sections efficaces de l'ozone

### 1.4.1. Sections efficaces infrarouges de l'ozone

En ce qui concerne l'infrarouge à 10  $\mu\text{m}$ , de nombreuses études spectroscopiques ont été réalisées dans cette région (*Pickett et al., 1992; De Backer et al., 1995; Claveau et al., 2001; De Backer-Barilly et Barbe, 2001; Smith et al., 2001; Wagner et al., 2002*). Une étude critique réalisée par *Flaud et al. (2003)* a montré que trois des quatre études les plus récentes sont en très bon accord (2 %) (*Claveau et al., 2001; De Backer-Barilly et Barbe, 2001; Wagner et al., 2002*) et que la dernière étude de *Smith et al. (2001)* est 4,4 % plus haute que les autres. Cette dernière est, par contre, en accord avec d'autres études plus anciennes (*Pickett et al., 1992*) utilisées dans la base de données HITRAN 2000 (*Rothman et al., 2003*). Par conséquent, cette étude suggère d'utiliser les intensités de bande provenant de ces trois mesures pour la restitution de l'ozone atmosphérique. Suite à cette étude, les positions et les intensités ont été modifiées dans la base HITRAN 2004 (*Rothman et al., 2005a*). Jusqu'à présent, le désaccord de 4 % entre ces différentes études n'a pas encore été élucidé car dans toutes ces expériences, l'ozone a été synthétisé à partir de l'oxygène en utilisant une décharge électrique (*Griggs, 1968*) et quantifié par sa pression et ses sections efficaces ont été mesurées par IRTF.

**Tableau 5** : Spectres IR de l'ozone publiés dans la littérature ces dernières années

Références	Température	Quantification de l'ozone	$\text{IBI}_{\text{IR}} \times 10^{17*}$ 950 à 1085 $\text{cm}^{-1}$
<i>Claveau et al., 2001</i>	296K	Pression	1,47 <sup>a</sup>
<i>De Backer-Barilly et Barbe, 2001</i>	$294 \pm 0,3$ K	Pression + Absorption UV à 254 nm	1,47 <sup>a</sup>
<i>Smith et al., 2001</i>	Température ambiante	Pression + Absorption UV à 254 nm	1,53 <sup>b</sup>
<i>Wagner et al., 2002</i>	Température ambiante	Pression	1,47 <sup>a</sup>

\*IBI: Intensité de bande intégrée, en  $\text{cm}/\text{molécule}$

a : IBI de HITRAN 2004 (*Rothman et al., 2005a*)

b : IBI de HITRAN 2000 (*Rothman et al., 2003*)

### 1.4.2. Sections efficaces UV de l'ozone

Concernant la région UV-visible, beaucoup de sections efficaces ont été publiées dans la littérature (*Bass et Paur, 1985; Molina et Molina, 1986; Malicet et al., 1995; Brion et al., 1998; Burrows et al., 1999; Voigt et al., 2001*) par différentes équipes à différentes températures. Des écarts significatifs sont observés entre tous ces jeux de sections efficaces (cf. **Tableau 6**). Une étude de *Orphal (2003)* a comparé l'ensemble de ses sections efficaces et a que les désaccords pouvaient atteindre 10 %. Ce travail recommande plusieurs données expérimentales (*Bass et Paur, 1985; Malicet et al., 1995; Brion et al., 1998; Burrows et al., 1999*) dans la région spectrale inférieure à 350 nm qui présentent un bon accord (mieux que 1-2 %). Dans le **Tableau 6**, nous pouvons voir que l'ensemble de ces études n'a pas été effectué dans les mêmes conditions expérimentales (synthèse de Griggs ou générateur d'ozone) et que les sections efficaces de l'ozone à 302,15 nm sont en accord pour l'ensemble des études sélectionnées par *Orphal (2003)*.

**Tableau 6** : Spectres UV de l'ozone publiés dans la littérature

Références	Génération de l'ozone	Régions spectrales	$\sigma_{UV} \times 10^{19}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ ) 302,15 nm	Quantification de l'ozone
<i>Bass et Paur, 1985</i>	Synthèse de Griggs	Hartley, Huggins	2,97	Pression
<i>Malicet et al., 1995</i>	Synthèse de Griggs	Huggins	2,98	Pression
<i>Brion et al., 1998</i>	Synthèse de Griggs	Chappuis	-	Pression
<i>Brion et al., 1993</i>	Synthèse de Griggs	Hartley, Huggins	2,98	Pression
<i>Burrows et al., 1999</i>	Générateur d'O <sub>3</sub>	Hartley, Huggins, Chappuis	2,99	Titration par NO
<i>Bogumil et al., 2001</i>	Générateur d'O <sub>3</sub>	Hartley, Huggins	2,95	basé sur l'étude de <i>Bass et Paur (1985)</i>

### 1.4.3. Intercomparaison UV/IR

Plusieurs travaux d'intercomparaison réalisés entre les sections efficaces dans l'UV et l'infrarouge moyen (*Pickett et al., 1992; De Backer et al., 1995; De Backer-Barilly et Barbe, 2001; Smith et al., 2001*) montrent un bon accord (<5 %). Cependant, ces études n'ont utilisé que la longueur d'onde maximale de la bande de Hartley à 254 nm et n'ont donc pas vérifié la cohérence avec les mesures infrarouges sur la totalité de la bande de Hartley ou même la bande de Huggins. Il en est de même pour l'étude de *G. Dufour et al. (2004)* qui a intercomparé la longueur d'onde à 253,7 nm dans l'UV et le doublet à 1052,143 cm<sup>-1</sup> dans l'infrarouge. Cette étude a montré que les sections efficaces UV et IR sont en bon accord dans la limite des incertitudes de l'expérience (1-2 %).

Cependant, plus récemment, un autre travail a été publié en 2005 par *Picquet-Varrault et al. (2005)* sur une large gamme infrarouge (950-1085 cm<sup>-1</sup>) et plusieurs longueurs d'onde dans l'UV (302,15 ; 307,59 ; 308,08 ; 312,57 ; 313,17 nm). Ce travail montre un bon accord entre l'UV et la base de données HITRAN 2000 mais une différence systématique de 5,5 % est observée entre l'UV et la base de données HITRAN 2004 (ou encore les valeurs recommandées par *Flaud et al. (2003)*).

Devant ces désaccords, il apparaît indispensable de réaliser de nouvelles mesures spectroscopiques de laboratoire de haute précision (<1 %) simultanément dans l'infrarouge au voisinage de 10 µm et dans l'ultraviolet (bande de Hartley et de Huggins) pour clarifier le débat concernant les écarts entre les sections efficaces UV et infrarouge. Pour le moment, les données spectroscopiques sur l'ozone sont incompatibles avec les besoins de la télédétection.

## 2. Le formaldéhyde

Le formaldéhyde (HCHO) est le composé carbonylé le plus important et le plus abondant de l'atmosphère, avec des concentrations troposphériques qui atteignent 70 ppb dans des régions fortement polluées (par exemple dans la région de Los Angeles (*Grosjean et al., 1983*)). Les concentrations typiques en formaldéhyde varient entre 1 et 4 ppb dans des secteurs ruraux et entre 2 et 16 ppb dans des secteurs urbains (*Grosjean et al., 1993; Anderson et al., 1996; Fried et al., 1999*). Les premiers articles sur cette molécule datent des années 1970 (*Calvert et al., 1972; Moule et Walsh, 1975*). Le formaldéhyde est un polluant très important. Il est classifié comme HAP (Hazardous air pollutants) (*Kelly et al., 1994*) et TAC (Toxic Air Contaminants) (*Dunwoody et Effa, 1990*).

### 2.1. Les sources de formaldéhyde

Le formaldéhyde peut être émis directement dans l'atmosphère mais il peut également être formé dans l'air par des réactions photochimiques : il est donc à la fois un composé primaire et secondaire.

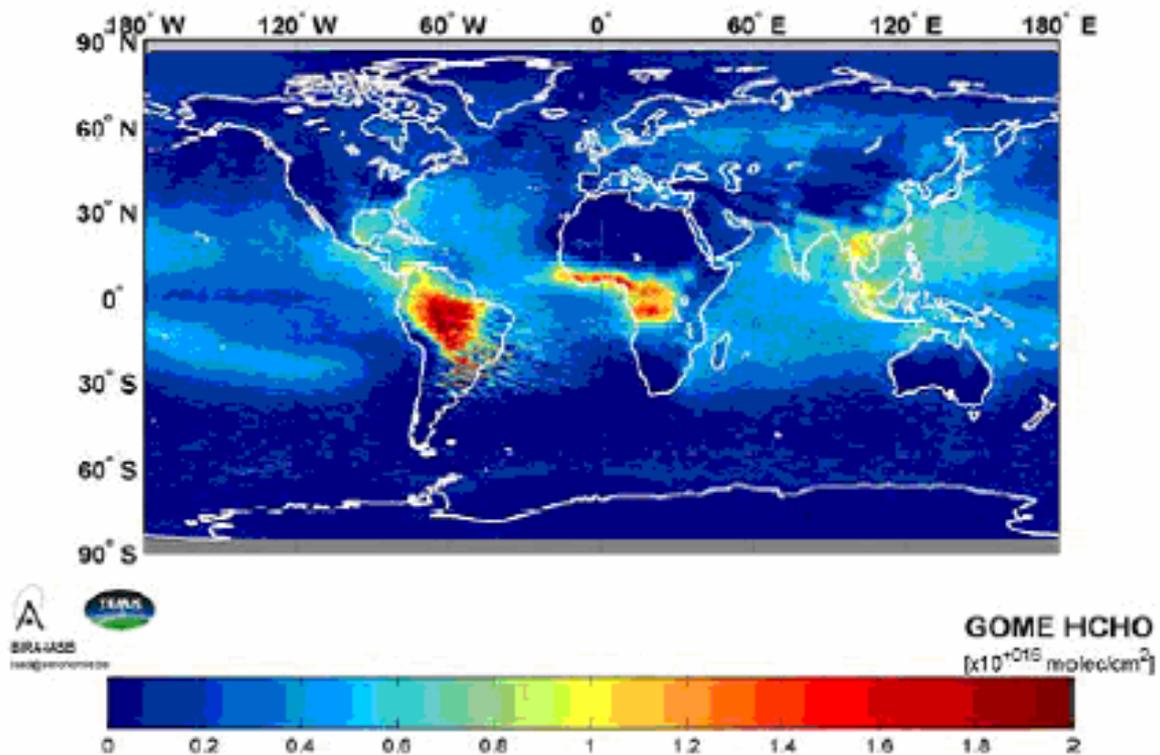
Ses sources primaires naturelles sont les feux de biomasse, les déchets animaux et la décomposition des résidus végétaux dans les sols (*Carlier et al., 1986*). La plus grande voie qui conduit au formaldéhyde de façon directe est anthropique et résulte des échappements non catalysés des automobiles (*Anderson et al., 1996*).

Les sources secondaires résultent de l'oxydation des composés organiques biogéniques et anthropiques (*Anderson et al., 1996*). Dans la troposphère non polluée, l'oxydation du méthane est la source principale du formaldéhyde et constitue une source constante à l'échelle mondiale.



De plus, l'isoprène, composé organique volatile biotique (COVB) non méthanique et le plus abondamment émis par la végétation, forme du formaldéhyde par réaction avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  ou  $\text{l'O}_3$  (Paulson et al., 1992a; Paulson et al., 1992b).

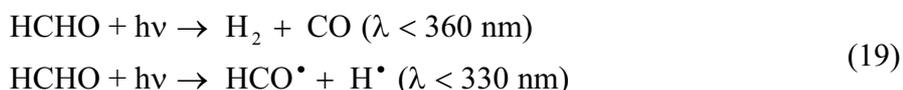
Cependant, ces sources varient géographiquement, de façon saisonnière et journalière. Par exemple, l'observation satellite du formaldéhyde, obtenu par le satellite GOME à l'échelle mondiale permet de différencier les sources biogéniques, qui sont intenses dans la région du bassin de l'Amazonie et en Afrique central ou Indonésie, des sources anthropiques dans les régions peuplées (cf. **Figure 16**). En Californie, par exemple, nous estimons que l'oxydation des COV produit la majeure partie du HCHO (environ 150000 tonnes par an, avec une grande incertitude de 50 %), tandis que les émissions directes expliquent seulement environ 10 % du total, c'est-à-dire, 18000 tonnes par an. (Harley et Cass, 1994). L'importance de la formation secondaire de HCHO dans l'atmosphère n'est bien évidemment pas spécifique à la Californie (Kao, 1994) et les émissions directes sont assurément beaucoup plus grandes dans les zones urbaines où les véhicules sont responsables de 80 % de celles-ci.



**Figure 16** : Carte globale de la concentration moyenne de HCHO extraite des mesures de GOME pendant la période de 1997 à 2001 (Chance et al., 2000).

## 2.2. La photochimie du formaldéhyde

La photolyse du formaldéhyde peut se faire selon deux processus distincts (aux longueurs d'onde atmosphériques appropriées) (Moortgat *et al.*, 1980; Araujo *et al.*, 2008)



La première voie de photodissociation ne constitue pas une source de radicaux, mais est une source atmosphérique importante de dihydrogène et de monoxyde de carbone (McConnell *et al.*, 1971). La photolyse du formaldéhyde produit plus de la moitié de l'hydrogène moléculaire de l'atmosphère (Novelli *et al.*, 1999).

Au contraire, la deuxième voie est une source importante des radicaux HO<sub>x</sub>. L'atome d'hydrogène et le radical formyle (HCO) formé par la deuxième voie de photolyse réagissent rapidement avec l'oxygène moléculaire pour former les radicaux hydroperoxydes HO<sub>2</sub>.



Enfin, le radical HO<sub>2</sub> peut se combiner à une molécule de monoxyde d'azote pour former le radical OH<sup>•</sup> :



La photolyse d'une molécule de formaldéhyde suivant le second processus génère donc deux radicaux OH<sup>•</sup>. Cette réaction met en jeu des photons de longueur d'ondes peu diffusés par l'atmosphère ; elle peut ainsi se produire même lorsque le soleil est bas sur l'horizon. De plus, la dernière réaction est également en partie responsable de l'accumulation d'ozone troposphérique car elle permet de convertir NO en NO<sub>2</sub> sans consommer d'ozone et de rompre ainsi le cycle de Leighton (cf. **partie 1 chapitre III § 1.1**).

Cependant, HCHO réagit aussi rapidement dans l'air par réaction avec les agresseurs de l'atmosphère, en particulier avec OH•, NO<sub>3</sub>• et dans les régions côtières, avec Cl• ou Br•. Dans la banquise polaire, la réaction avec Br• constitue le principal puit du formaldéhyde (Shepson *et al.*, 1996).



Puis, le radical formyle (HCO) réagit rapidement avec l'oxygène moléculaire pour former le radical hydroperoxyl HO<sub>2</sub>. Le **Tableau 7** récapitule les durées de vie du formaldéhyde avec OH•, NO<sub>3</sub>•, Cl• et Br•.

**Tableau 7** : Durée de vie (jours) du formaldéhyde avec les différents agresseurs de l'atmosphère (d'après Atkinson *et al.* (2004))

	OH• (1 × 10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup> )	NO <sub>3</sub> • (2,5 × 10 <sup>7</sup> cm <sup>-3</sup> )	Cl• (1 × 10 <sup>4</sup> cm <sup>-3</sup> )	Br• (1 × 10 <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )
HCHO	1,2 jour	16 jours	16 jours	30 jours

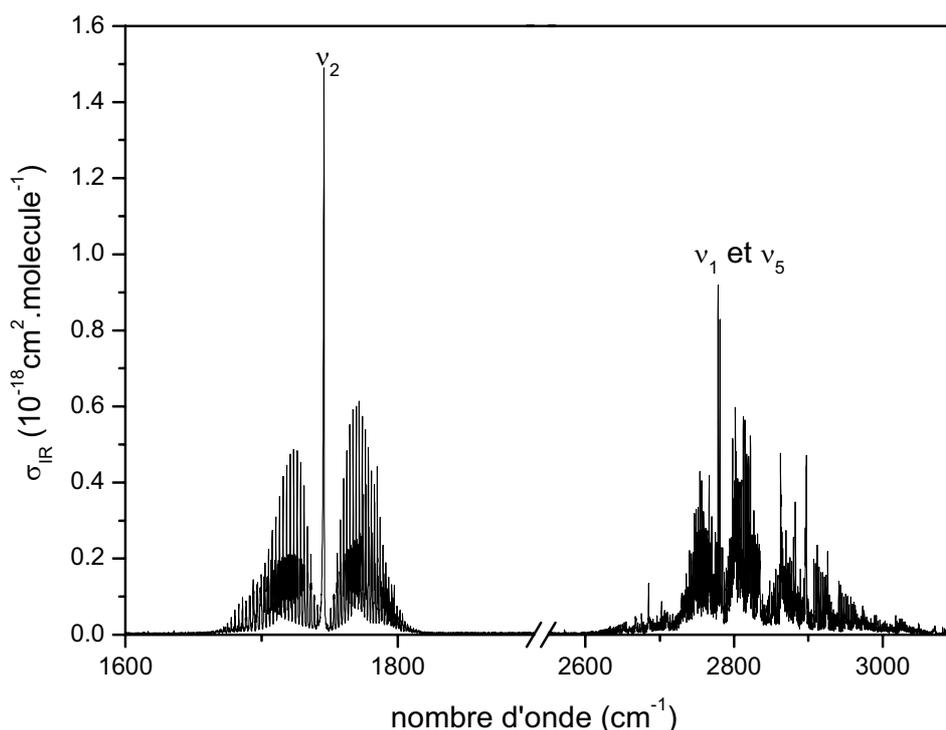
Le formaldéhyde est alors un polluant primaire et secondaire qui réagit rapidement dans l'atmosphère par photolyse et par réactions avec les oxydants atmosphériques. Le formaldéhyde a donc une faible durée de vie. De plus, l'oxydation du méthane constitue une source constante du formaldéhyde. Par conséquent, HCHO peut être utilisé comme important indicateur de ses autres sources variables à l'échelle du globe : les feux de biomasse, les émissions naturelles et les activités industrielles. Pour ces différentes raisons, il est primordial d'étudier le formaldéhyde, en particulier de le mesurer précisément dans l'atmosphère pour permettre de mieux évaluer son rôle dans la formation des HO<sub>x</sub> et de H<sub>2</sub>.

### 2.3. Les mesures spectroscopiques du formaldéhyde

En outre, pour améliorer notre connaissance des processus physiques et chimiques dans l'atmosphère impliquant le formaldéhyde, des mesures précises des concentrations atmosphériques de HCHO sont effectuées à partir du sol ou de plates-formes embarquées à l'aide de spectromètres fonctionnant dans les régions spectrales UV et infrarouge.

#### 2.3.1. Les mesures du formaldéhyde dans le domaine infrarouge

Dans le domaine infrarouge, deux régions peuvent servir à la détection atmosphérique de cette molécule : la bande située entre 2600 à 3100  $\text{cm}^{-1}$  ou centrée à 3,5  $\mu\text{m}$  (correspondant aux modes de vibration  $\nu_1$  et  $\nu_5$ ) et la bande située entre 1660 à 1820  $\text{cm}^{-1}$  ou centrée à 5-6  $\mu\text{m}$  (correspondant au mode de vibration  $\nu_2$ ) (cf. **Figure 17**).



**Figure 17** : Spectre infrarouge du formaldéhyde (d'après *Sharpe et al. (2004)*)

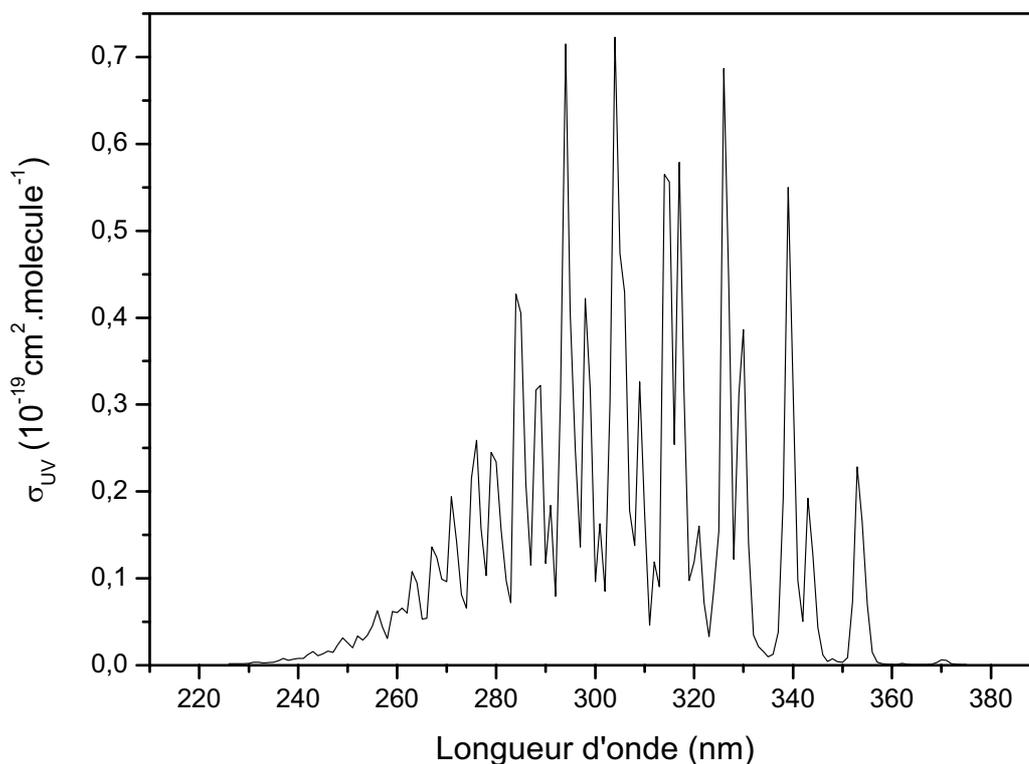
Les mesures dans l'atmosphère par spectrométrie infrarouge s'effectuent habituellement dans la région des bandes fondamentales  $\nu_1$  et  $\nu_5$  qui est très utilisée pour les mesures troposphériques (in situ ou embarquées sur avions) effectuées par diodes laser (*Fried et al., 1999; Wagner et al., 2001*) ou par spectroscopie à transformée de Fourier (*Yokelson et al., 1999*) car c'est une zone relativement transparente de l'atmosphère. Par exemple, l'expérience SPIRALE mesure le formaldéhyde dans cette région de 2600 à 3100  $\text{cm}^{-1}$  par infrarouge à long trajet optique (*Huret, 2007*). Concernant les mesures par satellite, l'instrument ACE-FTS, spectromètre à transformée de Fourier à haute résolution (0,02  $\text{cm}^{-1}$ ) opérant entre 750-4400  $\text{cm}^{-1}$ , à bord de SCISAT utilise l'occultation solaire pour déterminer les profils verticaux de différentes espèces, dont le formaldéhyde entre 2778 et 2782  $\text{cm}^{-1}$  (*Carucci et al., 2006; Hurtmans et al., 2007*)

La bande  $\nu_2$  est très intense mais coïncide avec les bandes de l'eau. En dépit de ce désavantage, cette bande est utilisée par les capteurs infrarouges récents qui sont performants dans les mesures d'émission atmosphérique infrarouge par observation aux limbes. Par exemple, c'est le cas des expériences MIPAS à bord de ENVISAT (*Ridolfi et al., 2000*) et TES à bord de EOS AURA (*Beer et al., 2001*).

### **2.3.2. Les mesures du formaldéhyde dans le domaine ultraviolet**

Le spectre ultraviolet du formaldéhyde est très structuré et couvre une large gamme spectrale qui s'étend de 230 à 360 nm (cf. **Figure 18**). Le formaldéhyde est l'une des premières molécules polyatomiques à avoir été étudiée dans ce domaine spectral (*Dieke et Kistiakowsky, 1934*).

Dans la région spectrale UV, la spectroscopie d'absorption optique différentielle (DOAS) est largement répandue dans les mesures du formaldéhyde effectuées depuis le sol (*Platt et Perner, 1980; Grutter et al., 2005; Heckel et al., 2005; Lee et al., 2005*) puisque cette technique a une sensibilité élevée due aux bandes d'absorption intenses et structurées de ce composé dans la région de 300 à 360 nm.



**Figure 18** : Spectre ultraviolet du formaldéhyde (d'après *Meller et Moortgat (2000)*)

Concernant les mesures embarquées, les spectromètres GOME embarqué sur ERS-2, SCIAMACHY embarqué sur ENVISAT, OMI sur EOS-AURA et GOME2 sur METOP sont capables de détecter le formaldéhyde dans le domaine UV-visible (cf. **Tableau 4**). Les deux spectromètres SCIAMACHY (*Burrows et al., 1995*) et GOME (*Piters et al., 2000*) mesurent le formaldéhyde par la technique DOAS par observation au nadir dans la région UV de 300 à 360 nm à une résolution de 0,2 nm. Des colonnes de formaldéhyde au-dessus de l'Amérique du nord ont été mesurées depuis l'espace en utilisant la région spectrale de 336 à 356 nm avec une résolution de 0,2 nm par GOME (*Chance et al., 2000*). Lancé à bord de ERS-2 en avril 1995, GOME a déjà exécuté des opérations continues pendant plus de 8 ans en fournissant des observations sur le long terme du formaldéhyde. Ces données ont été utilisées pour renseigner les émissions biogéniques des composés précurseurs du formaldéhyde tels que l'isoprène (*Abbot et al., 2003*), les feux de biomasse et les émissions dues aux activités industrielles (*Marbach et al., 2007*).

### 2.3.3. Intercomparaison des mesures du formaldéhyde

De nombreuses campagnes d'intercomparaison ont été effectuées au cours desquelles le formaldéhyde a été mesuré par différents instruments dont des spectromètres infrarouge et ultraviolet. L'objectif de ces campagnes est l'identification d'artefacts potentiels sur les différents instruments. Il s'agit d'une étape essentielle pour leur validation. Ces campagnes d'intercomparaison ont été menées en chambres de simulation ou en atmosphère réelle. Par exemple, *Hak et al. (2005)* et *Grutter et al. (2005)* ont rapporté des intercomparaisons de quatre techniques in-situ différentes des mesures ambiantes de formaldéhyde parmi lesquelles, des méthodes spectroscopiques DOAS et IRTF en atmosphère réelle à Bresso (Italie) et à Mexico, respectivement. Plus particulièrement, l'étude de *Hak et al. (2005)* a montré qu'en fonction des sections efficaces UV utilisées des écarts de 20 % peuvent être observés entre les mesures par IRTF et par DOAS.

Lors des expériences en chambre de simulation atmosphérique, la spectroscopie IR et UV sert souvent de référence pour valider de nouveaux instruments. Dans le cadre du programme EUROCHAMP (*Wiesen, 2006*), différentes expériences d'intercomparaison sur le formaldéhyde ont été effectuées à Euphore en 2005 et au Forschungszentrum Jülich en 2007 (*Brauers et al., 2007; Wisthaler et al., 2008*). De plus, un nouvel instrument permettant de mesurer le formaldéhyde à l'état de trace (de l'ordre du ppt) dans l'atmosphère a été validé grâce à des mesures simultanées par spectroscopie IR et UV dans la chambre de simulation atmosphérique en pyrex du LISA (*Sassine, 2008*).

De plus, les mesures ballons effectuées servent souvent de validation aux satellites. En particulier, l'expérience SPIRALE sert de validation aux satellites ODIN, ENVISAT et ACE (*Moreau et al., 2005; Carucci et al., 2006; Hurtmans et al., 2007*). Cette expérience a permis de comparer la région  $2600-3100\text{ cm}^{-1}$  utilisée par SPIRALE pour mesurer le formaldéhyde et la région  $1660-1820\text{ cm}^{-1}$  utilisée par les nouveaux capteurs infrarouges présents sur les satellites. En comparant les mesures effectuées dans les deux régions infrarouges ( $1660-1820$  et  $2600-3100\text{ cm}^{-1}$ ), des différences significatives ont été observées (*Huret, 2007*).

Par conséquent, la connaissance des sections d'absorption UV et IR de formaldéhyde est donc d'une extrême importance et surtout il faut que les paramètres spectraux soient cohérents dans les deux domaines afin de permettre la comparaison des profils déduits des différents instruments.

Enfin, les sections efficaces UV sont également très utiles pour le calcul des fréquences de photolyse du formaldéhyde.

## 2.4. L'état de l'art sur les sections efficaces du formaldéhyde

### 2.4.1. Sections efficaces infrarouges du formaldéhyde

Les sections efficaces infrarouges du formaldéhyde sont disponibles dans la littérature pour les deux bandes d'absorption du formaldéhyde (cf. **Tableau 8**). La bande à 5-6  $\mu\text{m}$  ( $1660\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$ ) a donné lieu à cinq études spectroscopiques quantitatives. Parmi lesquelles, quatre (*Nakanaga et al., 1982; Klotz et al., 2004; Sharpe et al., 2004; Herndon et al., 2005*) sont en accord à mieux de 5 % près tandis que les sections efficaces intégrées publiées par *Hisatsune et Eggers (1955)* sont systématiquement 25 % plus basses. Pour la bande de 2600 à 3100  $\text{cm}^{-1}$ , seules trois études expérimentales ont été publiées. Parmi celles-ci, deux (*Nakanaga et al., 1982; Sharpe et al., 2004*) sont en accord à mieux que 5 %. En conséquence, nous pouvons conclure que les données infrarouges du formaldéhyde sont assez uniformes. De plus, une liste d'intensités de raies basée sur les données de *Brown et al. (1979)* a été déposée dans la base de données HITRAN 2004 (*Rothman et al., 2005a*). Cependant, cette liste est incomplète et doit être utilisée avec prudence (*Rothman et al., 2005b; Dahnke et al., 2002*).

**Tableau 8** : Spectres IR du formaldéhyde publiés dans la littérature

Références	Température	IBI $\times 10^{17}$ * 1820-1660 $\text{cm}^{-1}$	IBI $\times 10^{17}$ * 2600-3100 $\text{cm}^{-1}$	Résolution ( $\text{cm}^{-1}$ )	Méthode
<i>Nakanaga et al., 1982</i>	Température ambiante	$1,23 \pm 0,04$	$2,71 \pm 0,10$	0,25	IRTF <sup>a</sup>
<i>Hisatsune et Eggers, 1955</i>	Température ambiante	$0,96 \pm 0,20$	$2,1 \pm 0,9$	-	spectrographe
<i>Herndon et al., 2005</i>	296 K	$1,26 \pm 0,08$	-	$\sim 10^{-3}$	Indirect TDLS <sup>b</sup>
<i>Klotz et al., 2004</i>	$298 \pm 2$ K	$1,248 \pm 0,126$	-	1	IRTF <sup>a</sup>
<i>Sharpe et al., 2004</i>	298 K	$1,28 \pm 0,06$	$2,80 \pm 0,14$	0,11	IRTF <sup>a</sup>

\*IBI: Intensité de bande intégrée, en  $\text{cm/molécule}$

<sup>a</sup> FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

<sup>b</sup> TDLS: Spectromètre d'absorption à diode laser accordable

<sup>c</sup> Indirect: Mesure indirecte (comparaison avec une liste de raie de Linda Brown (2000))

## 2.4.2. Sections efficaces UV du formaldéhyde

En ce qui concerne la région UV, plusieurs études quantitatives ont été publiées mais les diverses expériences ont été menées à différentes températures, résolutions et intervalles spectraux, rendant la comparaison des sections efficaces difficile (*Bass et al., 1980; Cantrell et al., 1990; Rogers, 1990; DeMore et al., 1997; Calvert et al., 2000; Meller et Moortgat, 2000; Sander et al., 2002; Bogumil et al., 2003; Co et al., 2005; Pope et al., 2005; Smith et al., 2006*). Le **Tableau 9** recense l'ensemble de ces spectres. Par exemple, des données UV quantitatives de haute résolution ont été publiées récemment par *Pope et al. (2005)* et *Co et al. (2005)*. Cependant, ces mesures ont été effectuées dans des gammes spectrales très petites ne couvrant pas l'intégralité du spectre du formaldéhyde.

**Tableau 9** : Spectres UV du formaldéhyde publiés dans la littérature

Références	Température (K)	Région spectrale (nm)	Résolution spectrale (nm)
<i>Co et al., 2005</i>	220-298	351-356	0,0003
<i>Smith et al., 2006</i>	294-245	300-340	0,0035
<i>Chen et Zhu, 2003</i>	293	290-330	0,0014
<i>Pope et al., 2005</i>	223-293	313-319	0,001
<i>Cantrell et al., 1990</i>	223-293	300-385,8	0,011
<i>Rogers, 1990</i>	296	240-367	0,01-0,04
<i>Meller et Moortgat, 2000</i>	223-298	225-376	0,021-0,028
<i>Meller, 1992</i>	297	224-376	0,021-0,028
<i>Bass et al., 1980</i>	223-296	258,750-359,525	0,05
<i>Moortgat et al., 1980</i>	285	215-370	0,5
<i>McQuigg et Calvert, 1969</i>	353	220-370	1
<i>Calvert et al. 1972</i>	298	290-360	1
<i>Moortgat et al., 1983</i>	220-353	253,0-353,1	5
<i>Moortgat et Schneider, 1989</i>	285	240-360	-
<i>McMillan, 1966</i>	348	202-374	-
<i>Chen et al., 2002</i>	293	280-300	-
<i>Chen et Zhu, 2001</i>	293	280-310	-
<i>Moortgat et Warneck, 1979</i>	298	276-355	-

Une comparaison se limitant aux mesures réalisées à température ambiante, avec une bonne résolution (*Cantrell et al., 1990 ; Rogers, 1990 ; Meller et Moortgat, 2000 ; Co et al., 2005 ; Pope et al., 2005 ; Smith et al., 2006*) est présentée dans le **Tableau 10**. Elle montre que les

spectres de *Cantrell et al. (1990)* et de *Rogers (1990)* sont en désaccord de 20 % avec les études de *Meller et Moortgat (2000)*, *Co et al. (2005)*, *Pope et al. (2005)* et *Smith et al. (2006)*. Par conséquent, il s'avère qu'une meilleure connaissance des sections efficaces UV du formaldéhyde est nécessaire.

**Tableau 10** : Comparaison des sections efficaces intégrées du formaldéhyde

Référence	IBI $\times 10^{16}$ 300-360 nm	IBI $\times 10^{17}$ 313,5-316,5 nm	IBI $\times 10^{17}$ 316,5-319,7 nm	IBI $\times 10^{18}$ 351,7-355,5 nm	T (K)
<i>Cantrell et al., 1990</i>	0,9 $\pm$ 0,1	1,32	0,98	3,67	296
<i>Meller et Moortgat, 2000</i>	1,11 $\pm$ 0,05	1,37	1,02	4,24	298
<i>Rogers, 1990</i>	0,95 $\pm$ 0,02	1,28	0,94	3,69	296
<i>Co et al., 2005</i>	-	-	-	4,11	298
<i>Pope et al., 2005</i>	-	1,43	1,15	-	293
<i>Smith et al., 2006</i>	-	1,396 $\pm$ 0,010	1,122 $\pm$ 0,053	-	294
Ecart maximum	17 %	20 %	20 %	15 %	

\*IBI: Intensité de bande intégrée, en cm/molécule

De plus, aucune étude de laboratoire n'a jamais vérifié la cohérence des sections efficaces dans les deux gammes spectrales, empêchant la comparaison des profils de concentration en formaldéhyde obtenus par des mesures spectrométriques dans les deux régions spectrales.

### 3. Les isotopes du formaldéhyde

#### 3.1. Généralités sur les isotopes

Des incertitudes au sujet des sources et puits des gaz à effet de serre ont été identifiées par l'IPCC comme obstacle significatif à l'estimation du changement climatique futur (*Houghton et al., 2001*). L'analyse de la distribution d'isotopes stables des espèces atmosphériques est une méthode prometteuse pour étudier les sources et les puits d'espèces gazeuses atmosphériques (*Johnson et al., 2002; Brenninkmeijer et al., 2003; Goldstein et Shaw, 2003*). Les isotopes sont souvent utilisés pour contraindre le bilan des éléments chimiques dans

l'environnement terrestre. Les instruments de mesure sont capables de déterminer les abondances relatives des isotopes avec une grande précision dans une grande diversité de milieux. Par définition, le rapport isotopique  $R_x$  d'un composé spécifique est :

$$R_x = \frac{\text{abondance relative de l'isotope rare}}{\text{abondance relative de l'isotope le plus abondant}} \quad (26)$$

L'abondance naturelle du  $^2\text{H}$  (appelé deutérium et noté  $^2\text{D}$ ) est de 0,0156 % ; et celle de l'isotope le plus léger,  $^1\text{H}$ , est de 99,9844 % ; le rapport isotopique  $^2\text{D}/^1\text{H}$  est donc de 0,0001. Dix-huit isotopes différents du formaldéhyde existent dans l'atmosphère issus de la combinaison des deux isotopes stables du carbone, des trois isotopes stables de l'oxygène et des deux isotopes stables de l'hydrogène.

Les différentes sources ont souvent des signatures isotopiques  $\delta_x$  caractéristiques. Les signatures isotopiques sont définies par :

$$\delta_x = \frac{R_x - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (27)$$

avec  $R_x$  est le rapport isotopique de l'échantillon et  $R_{\text{standard}}$  ce même rapport dans un standard international. Pour la majorité des composés atmosphériques, la signature isotopique est négative, c'est à dire que l'isotope le plus léger est souvent plus présent que l'isotope lourd.

Les abondances relatives d'isotopes dans un gaz atmosphérique à l'état de trace peuvent varier en raison de leurs signatures isotopiques (distributions caractéristiques des isotopes par les différentes sources) mais aussi en fonction de leurs processus de dépôts ou fractionnements isotopiques  $\varepsilon$ .

Soit une photolyse ou une réaction entre un oxydant atmosphérique ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^\bullet$ ) et les isotopes léger et lourd avec des constantes de vitesse respectives  $k_{\text{isotope léger}}$  et  $k_{\text{isotope lourd}}$ , l'effet isotopique cinétique KIE (encore noté  $\alpha$ ) est défini par :

$$\text{KIE} = \alpha = \frac{k_{\text{isotope léger}}}{k_{\text{isotope lourd}}} \quad (28)$$

Le fractionnement isotopique  $\varepsilon$  est souvent employé à la place de KIE, il est défini par :

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \times 10^3 \quad (29)$$

Si  $\varepsilon$  est positif, la vitesse de disparition de l'isotope lourd est inférieure à celle de l'isotope léger. L'isotope lourd est donc enrichi.

La composition isotopique des composés atmosphériques  $\delta_{\text{atmosphère}}$ , résulte de l'ensemble des signatures isotopiques de toutes les sources et des fractionnements isotopiques de tous les puits, contribuant aux composés mesurés :

$$\delta_{\text{atmosphère}} = \frac{\sum_i \delta_i S_i}{\sum_i S_i} + \frac{\sum_j \alpha_j L_j}{\sum_j L_j} \quad (30)$$

où  $\delta_i$  est la composition isotopique de chaque source  $i$ ,  $S_i$  est le flux de chaque source  $i$ ,  $\alpha_j$  est le facteur de fractionnement lié à chaque processus de perte  $j$  et  $L_j$  est le flux de chaque puit  $j$ .

La composition isotopique (signature et fractionnement isotopique) des composés traces est de plus en plus étudiée, parallèlement à la mesure des concentrations et des flux des espèces traces car elle permet de contraindre plus facilement les budgets des différents composés traces de l'atmosphère.

Parmi l'ensemble des composés isotopiques de l'atmosphère, nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux isotopes deutérés stables du formaldéhyde HCDO et DCDO.

### ***3.2. Mesures des isotopes du formaldéhyde***

L'analyse de la distribution des isotopes stables du formaldéhyde est une méthode prometteuse pour identifier ses sources et ses puits (*Johnson et al., 2002; Brenninkmeijer et al., 2003; Goldstein et Shaw, 2003*) et de nombreuses mesures ont été effectuées pour les isotopes carbonés du formaldéhyde (*Johnson et Dawson, 1990; Tanner et al., 1996; Wen et al., 2005*). De plus bien qu'aucune mesure n'ait encore été effectuée pour les isotopes deutérés du formaldéhyde, une nouvelle technique de mesure basée sur la chromatographie

gazeuse et la spectrométrie de masse du rapport isotopique (GC-IRMS) est en cours d'élaboration (Rice et Quay, 2006).

### ***3.3. Etude des isotopes deutérés du formaldéhyde pour contraindre le budget de H<sub>2</sub>***

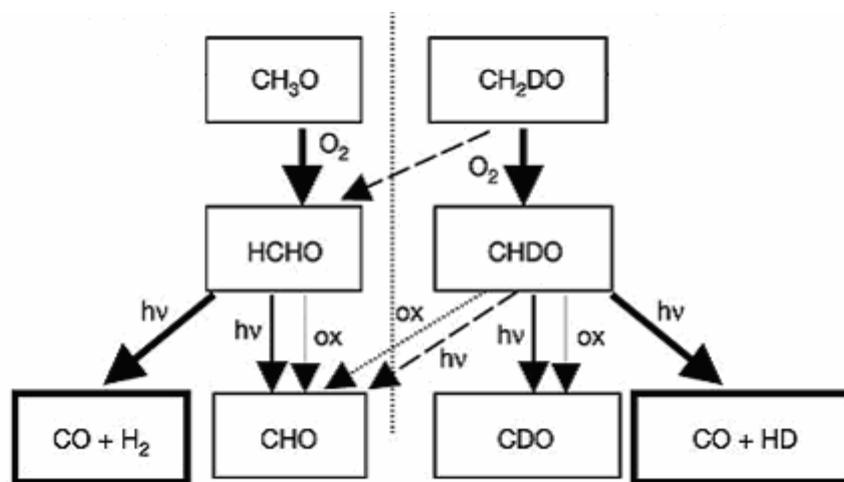
La signature en deutérium du dihydrogène troposphérique mesurée dans l'atmosphère est de  $\delta D(H_2)=120\pm 4\text{‰}$  (Gerst et Quay 2001; Rahn et al. 2003). Cette valeur de signature isotopique soulève immédiatement la question : quel processus est la source de cet enrichissement en deutérium?

Les phénomènes de perte de l'hydrogène moléculaire atmosphérique, que sont les dépôts au sol et la réaction avec OH<sup>•</sup>, sont environ deux fois plus lents pour HD que pour HH (Gerst et Quay 2001; Ehhalt et al. 1989; Sander et al. 2006; Talukdar et al. 1996). Ces processus enrichissent le dihydrogène atmosphérique en deutérium. Toutefois ils ne sont pas suffisants pour expliquer la teneur élevée en deutérium de l'hydrogène troposphérique.

Les deux sources principales atmosphériques du dihydrogène que sont la combustion des fossiles et les feux de biomasse, sont épuisées en D et ont des valeurs de  $\delta D(H_2)$  de  $-196 \pm 10\text{‰}$  et de  $-290 \pm 60\text{‰}$ , respectivement (Gerst et Quay 2001). Ces deux sources primaires ne peuvent donc pas expliquer l'enrichissement en deutérium de H<sub>2</sub>. Celles-ci conduisent plutôt à un appauvrissement en deutérium.

Par conséquent, une hypothèse serait que l'enrichissement en deutérium de H<sub>2</sub> proviendrait de ses sources secondaires. La source secondaire principale du dihydrogène troposphérique est la photolyse du formaldéhyde et la propagation du deutérium pour les sources et les puits du formaldéhyde est présentée dans la **Figure 19**. Par conséquent, les photolyses de HCHO, HCDO et DCDO ont été étudiées pour savoir si ces sources conduisent à un enrichissement de H<sub>2</sub> en deutérium (McQuigg et Calvert, 1969; Feilberg et al., 2005 ; Feilberg et al., 2007a). Ces études ont montré que la photolyse de HCHO est environ trois fois plus rapide que celle de DCDO (Feilberg et al., 2005) et une fois et demi plus rapide que celle de HCDO dans les conditions troposphériques (Feilberg et al., 2007a). De plus, HD est produit minoritairement par rapport à H<sub>2</sub>. Ces études ne permettent donc pas d'expliquer l'enrichissement en deutérium de l'hydrogène. Cependant, de tels effets isotopiques si marqués dans les processus

de photolyse soulèvent immédiatement la question : les différences dans les taux de photolyse viennent-elles de différences dans les sections efficaces d'absorption ou bien résultent-elles de rendements quantiques très différents d'un isotope à l'autre ?



**Figure 19** : Propagation du deutérium pour les sources et les puits du formaldéhyde (d'après Nilsson et al., (2007))

Pour y répondre, les sections efficaces UV exactes de HCHO, HCDO et DCDO sont donc nécessaires. A notre connaissance, il n'y a aucune étude dans la littérature sur les sections efficaces UV des isotopes du formaldéhyde et nous ne comptons qu'une seule étude sur les sections efficaces IR de DCDO publiée par Nakanaga et al. (1982) (cf. **Tableau 11**).

**Tableau 11** : Spectres IR de DCDO publiés dans la littérature

Référence	Température	IBI $\times 10^{17}$ * 1970-2290 $\text{cm}^{-1}$	IBI $\times 10^{17}$ * 1620-1770 $\text{cm}^{-1}$	Résolution ( $\text{cm}^{-1}$ )	Méthode
Nakanaga et al., 1982	Température ambiante	2,138 $\pm$ 0,068	0,882 $\pm$ 0,028	0,25	IRTF

\*IBI: Intensité de bande intégrée, en  $\text{cm/molécule}$

De plus, nous verrons par la suite (cf. **partie 3 chapitre VII § 3.2**) que les formations de HCHO, HCDO par les réactions entre  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  et  $\text{O}_2$  et  $\text{CH}_2\text{DO}^\bullet$  et  $\text{O}_2$  permettent d'expliquer cet enrichissement (Nilsson et al., 2007) (cf **Figure 19**).

Par conséquent, nous avons besoin de nouvelles études sur les sections efficaces IR et UV des isotopes du formaldéhyde pour étudier les différents processus de formations et de puits de ces espèces.

## 4. L'acide nitreux

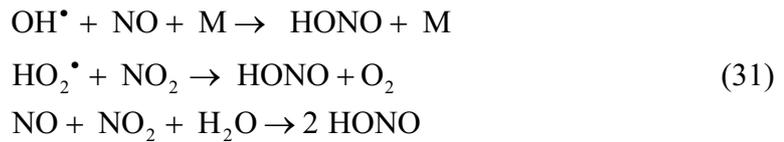
L'acide nitreux (HONO) a été mesuré pour la première fois par *Perner et Platt (1979)*. Depuis, plusieurs études ont essayé d'identifier ses effets sanitaires, ainsi que son rôle dans la chimie troposphérique. HONO est un polluant qui possède des effets nocifs sur la santé humaine. Il peut provoquer de l'asthme et le cancer (*Pitts et al., 1978; Rasmussen et al., 1995*). Il est aussi bien observé en milieu naturel qu'en milieu pollué. En milieu rural, sa concentration est en moyenne de 0,6 ppb. Cependant, des maxima quotidiens peuvent être observés en hiver allant jusqu'à 8 ppb (*Lammel et Cape, 1996*). Les concentrations les plus élevées sont généralement trouvées dans des secteurs pollués où des concentrations élevées de son précurseur NO<sub>2</sub> sont observées. Par exemple, des concentrations de 10 ppb à Milan, en Italie (*Febo et al., 1996*) et à Los Angeles (*Harris et al., 1982*) ont été observées. À l'intérieur des véhicules, les concentrations de HONO peuvent atteindre 40 ppb (*Febo et Perrino, 1995*).

### 4.1. Les sources de l'acide nitreux

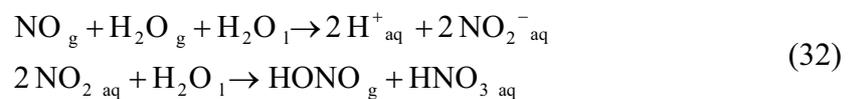
Malgré l'importance de l'acide nitreux, ses mécanismes de formation troposphérique et ses sources ne sont toujours pas bien compris (*Calvert et al., 1994; Pagsberg et al., 1997; Finlayson-Pitts et al., 2003*). L'acide nitreux se forme dans l'atmosphère suivant différentes voies : les émissions directes, la formation en phase homogène, la formation hétérogène ainsi que des réactions initiées par la lumière.

Les émissions directes sont principalement anthropiques et dues à la combustion de combustibles : carburant de véhicules automobiles, biomasse, gaz naturel des fours de cuisine (*Appel et al., 1990 ; Kurtenbach et al., 2001*). Parmi l'ensemble de ces sources primaires, le trafic routier constitue la source majeure de l'acide nitreux (*Febo et Perrino, 1995*).

L'acide nitreux est également un composé secondaire. La formation en phase homogène implique essentiellement la présence des radicaux HO<sub>x</sub> et d'oxydes d'azote. Par exemple, des réactions homogènes conduisant à la formation de HONO sont décrites ci-dessous (*Chan et al., 1976 ; Atkinson et al., 2004 ; Sander et al., 2006*) :



Cependant, la chimie en phase gazeuse ne permet pas d'expliquer de manière significative les valeurs observées de HONO (*Vogel et al., 2003*). En conséquence, HONO est formé par des processus homogènes (*Febo et Perrino, 1995; Kurtenbach et al., 2001*) mais aussi par des processus hétérogènes (*Sakamaki et al., 1983; Harrison et Kitto, 1994; Saliba et al., 2000*). La plupart des mécanismes hétérogènes impliquent les oxydes d'azote et la vapeur d'eau.



Différentes surfaces ont été testées afin de déterminer leur implication dans la production hétérogène de HONO. Par exemples, les réactions hétérogènes sur la suie (*Ammann et al., 1998*), sur l'aérosol organique secondaire (*Bröske et al., 2003*) et sur l'aérosol d'acide humique (*Stemmler et al., 2006; Stemmler et al., 2007*) ont été étudiées.

Depuis 2005, des réactions de production de HONO photocatalysées ont été proposées pour tenter d'expliquer l'écart entre les mesures et les simulations numériques (*George et al., 2005; Stemmler et al., 2006*). L'étude effectuée par *George et al. (2005)* met en évidence un mécanisme de production de HONO en présence de lumière à partir de NO<sub>2</sub>, lors de la diffusion de ce dernier au niveau de substances organiques, dans des solutions aqueuses. L'étude de *Stemmler et al. (2006)* indique également une production de l'acide nitreux par photo-réduction du dioxyde d'azote mais à la surface de matières organiques réductrices de type humus. Cette étude appliquée aux aérosols d'acide humique n'explique cependant pas les différences observées entre le modèle et les mesures.

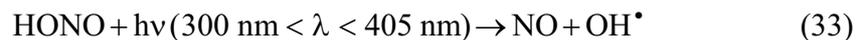
Très récemment, la réaction en phase gazeuse de NO<sub>2</sub> électroniquement excité ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) avec H<sub>2</sub>O a été proposée comme source significative de HONO pendant le jour (*Li et al., 2008; Wennberg et Dabdub, 2008*).

Comme nous avons pu le voir, les mécanismes de production de HONO sont encore peu clairs et font toujours l'objet de nombreuses études.

## 4.2. La chimie de l'acide nitreux

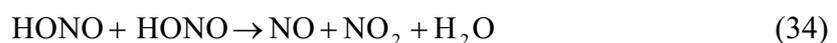
Le puit majeur de HONO pendant la journée est sa photolyse, ce qui en fait une des sources principales des radicaux HO<sub>x</sub> avec le formaldéhyde et l'ozone. Récemment, des études sur le terrain ont démontré le rôle important de HONO en tant que source radicalaire le matin, quand la photolyse commence, mais également tout au long de la journée en montrant l'existence d'une source de jour intense (Kleffmann et al., 2005; Acker et al., 2006).

Cette photolyse nécessite un rayonnement peu énergétique et prend une importance considérable le matin pour initier les processus photochimiques (Harrison et al., 1996; Aumont et al., 2003; Alicke et al., 2003) quand les effets de la photolyse de l'ozone sont encore faibles et que les concentrations en acide nitreux sont maximales (avec des concentrations pouvant atteindre 15 ppb) dues à son accumulation pendant la nuit.



Le dépôt sec est le processus de destruction prépondérant pendant la nuit. Les valeurs des vitesses de dépôt de l'acide nitreux varient essentiellement suivant le type de surface (Harrison et al., 1996).

Les auto-réactions homogènes et hétérogènes sont trop lentes pour être significatives pour détruire l'acide nitreux dans l'atmosphère (Chan et al., 1976) :

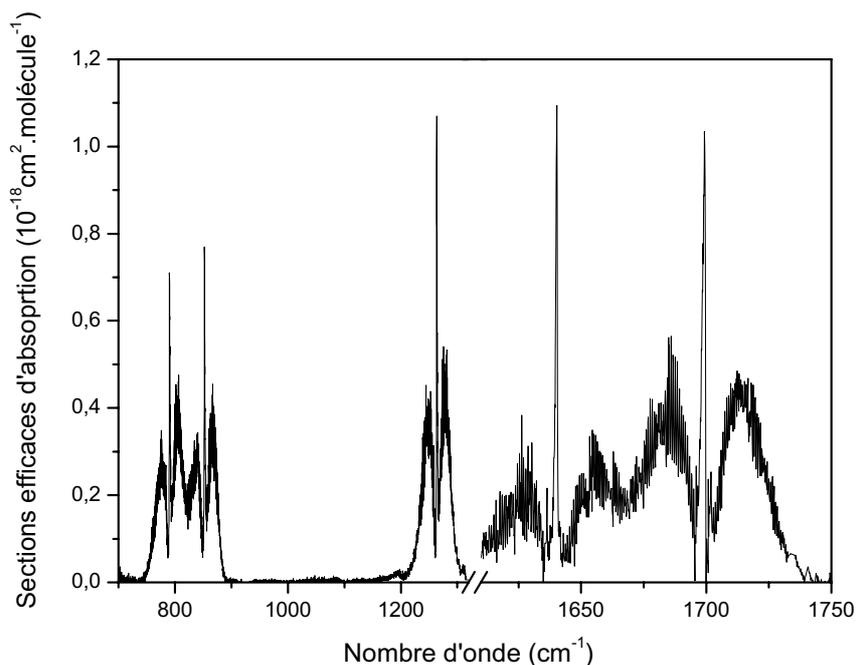


## 4.3. Les mesures spectroscopiques de l'acide nitreux

Pour comprendre les processus de formation et de perte de l'acide nitreux, des mesures précises des concentrations troposphériques de HONO sont particulièrement importantes et nécessaires. En conséquence, HONO est mesuré depuis de nombreuses années par diverses techniques spectroscopiques (Platt et al., 1980; Harris et al., 1982; Schiller et al., 2001; Alicke et al., 2002) et chimiques (Febo et al., 1993; Heland et al., 2001).

### 4.3.1. Les mesures de l'acide nitreux dans le domaine infrarouge

Dans le domaine infrarouge, les bandes d'absorption de HONO s'étendent de 400 à 3590  $\text{cm}^{-1}$  (cf. **Figure 20**). Différentes bandes peuvent servir à la détection de l'acide nitreux : 3590, 3427, 1699, 1640, 1263, 852 et 790  $\text{cm}^{-1}$  (Kagann et Maki, 1983). Les bandes centrées à 790  $\text{cm}^{-1}$  et 852  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à une élancement N-O et celle à 1263  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la distorsion de N-O-H (Dehayem-Kamadjeu et al., 2006).

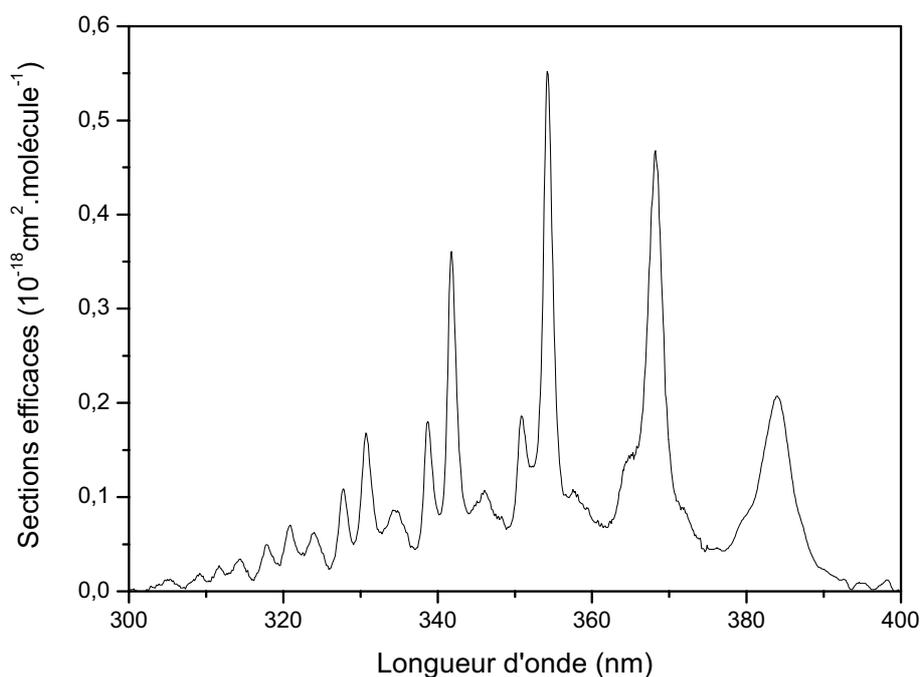


**Figure 20** : Spectre infrarouge de l'acide nitreux de 700 à 1800  $\text{cm}^{-1}$  (d'après Hurley (2007))

A notre connaissance, peu de mesures atmosphériques de HONO existent dans le domaine infrarouge. Une récente étude de Schiller et al. (2001) a permis sa détection atmosphérique par TDLS autour de 1263  $\text{cm}^{-1}$ . Auparavant, l'acide nitreux a été détecté dans l'atmosphère par IRTF (Tuazon et al., 1980; Hanst et al., 1982) autour de 791 et 853  $\text{cm}^{-1}$  (cf. **Tableau 2**). De plus, jusqu'à ce jour, l'acide nitreux n'est pas détecté depuis l'espace.

### 4.3.2. Les mesures de l'acide nitreux dans le domaine ultraviolet

Dans le domaine ultraviolet, beaucoup plus de mesures sont effectuées depuis le sol ou à bord de plates-formes embarquées mais aucune depuis l'espace. Son spectre présente une bande d'absorption structurée entre 300 et 400 nm (cf. **Figure 21**).



**Figure 21** : Spectre ultraviolet de l'acide nitreux (d'après *Bongartz et al. (1994)*)

HONO a été mesuré pour la première fois dans l'atmosphère vers la fin des années 80 par la spectroscopie d'absorption optique différentielle (DOAS) (*Platt et al., 1980; Harris et al., 1982*). De plus, l'acide nitreux est également détecté par d'autres techniques spectroscopiques UV : la CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) (*Wang et Zhang, 2000; Gherman et al., 2008*) et la photofragmentation suivie d'une spectroscopie de fluorescence induite par laser (PF/LIF) (*Rodgers et Davis, 1989*).

Comme nous avons pu le voir auparavant, la technique DOAS a une sélectivité élevée et une grande sensibilité (cf. **Tableau 3**). Par conséquent, la DOAS est la technique la plus couramment utilisée pour mesurer HONO dans le domaine spectral s'étendant de 340 à 400 nm (*Platt et al., 1980; Harris et al., 1982; Andrés-Hernandez et al., 1996; Reisinger, 2000*) et elle est de plus souvent utilisée comme référence dans de nombreuses campagnes d'intercomparaison. Cependant, il existe un inconvénient majeur à cette méthode : en effet il est très difficile d'extraire correctement le spectre de HONO dans l'atmosphère en raison de l'interférence avec d'autres espèces fortement absorbantes dans le même domaine, en particulier NO<sub>2</sub>.

### 4.3.3. Intercomparaison des mesures de l'acide nitreux

Comme nous venons de le développer, l'acide nitreux est mesuré dans l'atmosphère par des techniques spectroscopiques dans le domaine ultraviolet et infrarouge. D'autre part, il est également mesuré par différentes techniques chimiques : les dénudeurs (*Sjödin et Ferm, 1985; Febo et al., 1993; Febo et Perrino, 1995; Simon et Dasgupta, 1995; Febo et al., 1996; Genfa et al., 2003; Spindler et al., 2003*), les tubes à diffusion (*Kanda et Taira, 1990; Vecera et Dasgupta, 1991; Harrison et al., 1996; Zhou et al., 1999; Huang et al., 2002*) et plus récemment, une nouvelle méthode, le LOPAP (Long-Path Absorption Photometer) basée sur un prélèvement chimique humide et une détection photométrique (*Heland et al., 2001; Kleffmann et al., 2003*). Ces instruments chimiques peuvent être affectés sensiblement par des interférences et des artefacts de prélèvement. Au contraire, la technique DOAS est exempte d'artefacts de prélèvement mais est beaucoup moins sensible que les mesures chimiques.

En outre, des intercomparaisons de différentes techniques in-situ pour des mesures ambiantes d'acide nitreux ont été exécutées dans des campagnes de mesures en chambre de simulation ou sur le terrain, le plus généralement entre la DOAS et les dénudeurs (*Appel et al., 1990; Febo et al., 1996; Spindler et al., 2003; Kleffmann et al., 2006*) afin d'améliorer la précision des mesures et d'identifier des potentiels artefacts liés aux différents instruments. Récemment, le LOPAP a été validé avec la technique DOAS (*Heland et al., 2001; Kleffmann et al., 2006*). Les résultats montrent une bonne concordance (*Kleffmann et al., 2006*) ou des différences significatives (*Heland et al., 2001*) selon les sections efficaces UV utilisées.

La DOAS étant la technique la plus habituellement utilisée pour mesurer l'acide nitreux, une bonne connaissance de ses sections efficaces d'absorption UV est donc primordiale.

## 4.4. L'état de l'art sur les sections efficaces de l'acide nitreux

### 4.4.1. Sections efficaces infrarouges de l'acide nitreux

Dans la région infrarouge, les sections efficaces intégrées de HONO sont en accord (5 %) aux incertitudes près (*Kagann et Maki, 1983; Hurley, 2007*) pour la majorité des bandes de l'acide nitreux (cf. **Tableau 12**). De plus, les sections efficaces de *Hurley (2007)* sont en accord (10 %) avec les études *Chan et al. (1976)* et *Sakamaki et al. (1983)* qui ont déterminé la section efficace de l'acide nitreux à  $852 \text{ cm}^{-1}$ . En conséquence, nous pouvons conclure qu'il

y a un bon accord aux incertitudes près entre les différentes études IR présentes dans la littérature pour l'acide nitreux

**Tableau 12** : Sections efficaces intégrées pour différentes bandes infrarouges de l'acide nitreux

Référence	$\sigma \times 10^{19} (\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1})$	$IBI \times 10^{17} (\text{cm} \cdot \text{molécule}^{-1})$		
	852 $\text{cm}^{-1}$	740-820 $\text{cm}^{-1}$	820-900 $\text{cm}^{-1}$	1220-1300 $\text{cm}^{-1}$
<i>Chan et al., 1976</i>	8,7 ± 0,9	-	-	-
<i>Sakamaki et al., 1983</i>	6,58	-	-	-
<i>Kagann et Maki, 1983</i>	-	1,5 ± 0,2	1,30 ± 0,19	1,9 ± 0,2
<i>Hurley, 2007</i>	-	1,48	1,43	2,08

#### 4.4.2. Sections efficaces UV de l'acide nitreux

Plusieurs spectres UV de HONO ont été publiés dans la littérature. Cependant, ces spectres n'ont pas tous été obtenus à la même résolution ou sur le même intervalle spectral, rendant la comparaison des sections efficaces difficile (cf. **Tableau 13**).

**Tableau 13** : Sections efficaces de l'acide nitreux à 354 nm publiées dans la littérature

Littérature	Longueurs d'onde (nm)	$\sigma \times 10^{20}$ 354 nm ( $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ )	Résolution spectrale (nm)
<i>Johnson et Graham, 1974</i>	300-399	13,6	0,87
<i>Cox et Derwent, 1976</i>	200-394	67	<0,1
<i>Perner et Platt, 1979</i>	310-388	49,6	0,6
<i>Stockwell et Calvert, 1978</i>	310-396	49,6	<1
<i>Platt et al., 1980</i>	336-376	47	0,8
<i>Vasudev, 1990</i>	310-393	49,6	
<i>Bongartz et al., 1991</i>	300-400	64,2	0,1
<i>Bongartz et al., 1994</i>	300-400	54,9	0,1
<i>Febo et al. 1996</i>	50-380	49,7	1
<i>Pagsberg et al., 1997</i>	348-376	50,2	0,06
<i>Brust et al., 2000</i>	323-394	38,9	0,5
<i>Stutz et al., 2000</i>	291-404	51,9	0,061 ± 0,003
<i>Wang et Zhang, 2000</i>	352,2 ; 354,2 ; 357,0	48,9	<0,1

Parmi les études les plus récentes ayant une bonne résolution et s'étendant sur une gamme spectrale de plus de 50 nm de large, des différences systématiques pouvant atteindre 20 % sont observées entre les spectres UV de laboratoire (*Bongartz et al., 1991; Bongartz et al., 1994; Brust et al., 2000; Stutz et al., 2000*). (cf. **Tableau 14**).

**Tableau 14** : IBI ( $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ) de l'acide nitreux de 325 à 390 nm

Littérature	$\text{IBI}_{\text{UV}} \times 10^{18}$ 325-390 nm ( $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ )
<i>Bongartz et al., 1994</i>	$6,24 \pm 0,31$
<i>Brust et al., 2000</i>	$4,8 \pm 0,4$
<i>Stutz et al., 2000</i>	$5,9 \pm 0,3$

De plus, un récent article sur les fréquences de photolyse de l'acide nitreux (*Wall et al., 2006*) remet en considération d'au moins 20 % les sections efficaces UV de l'acide nitreux présent dans la littérature comme une incertitude potentielle pour le calcul de ses fréquences de photolyse. Par conséquent, il s'avère qu'une meilleure connaissance des sections efficaces UV de l'acide nitreux est nécessaire.

#### 4.4.3. Intercomparaison IR/UV

Dans la littérature, une étude d'intercomparaison d'IR/UV de l'acide nitreux a déjà été effectuée par *Barney et al. (2000, 2001)*. Dans cette étude, les spectres UV et IR de l'acide nitreux ont été acquis simultanément dans la chambre de simulation atmosphérique de l'université de Californie (*De Haan et al., 1999*) à température ambiante et à pression atmosphérique. Il s'agit d'une enceinte rectangulaire en acier inoxydable et en aluminium, d'un volume de 561 L et d'une longueur de base de 2 m. Ce réacteur est équipé de deux voies d'analyses spectrométriques in situ, l'InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) et d'un spectromètre d'absorption UV-visible. Les deux voies d'analyse spectrométrique sont couplées à une cellule multiréflexion (*White, 1942*) qui permet au faisceau de traverser plusieurs fois le réacteur. Dans ces expériences, la génération de l'acide nitreux est basée sur la réaction entre le chlorure d'hydrogène (HCl) gazeux et le nitrite de sodium en solution ( $\text{NaNO}_2$ ) d'après la méthode introduite par *Febo et al. (1995)*. Cette étude a montré que l'ensemble des spectres infrarouges (*Kagann et Maki, 1983 ; Hurley, 2007 ; Chan et al., 1976 ; Sakamaki et al., 1983*) était en accord aux incertitudes près avec l'étude UV de *Bongartz et al. (1994)*. Nous nous proposons donc de refaire une intercalibration IR/UV de l'acide nitreux et d'utiliser l'infrarouge pour mieux connaître l'UV.

## 5. Contribution de ce travail

Comme nous venons de le développer, les mesures spectroscopiques en laboratoire des trois composés étudiés sont généralement effectuées dans un domaine spectral donné (infrarouge ou UV) et les travaux comparant les données spectrales dans les différents domaines sont très rares ou sont en désaccords. Or pour pouvoir comparer les profils de concentration obtenus par des mesures dans les deux domaines spectraux, il est nécessaire de disposer au moyen préalable de sections efficaces cohérentes et précises entre les deux domaines IR et UV. En particulier, pour l'ozone, il faut des sections efficaces très précises à 1 % près pour mesurer correctement ce composé dans la troposphère par télédétection. Mon travail consiste donc à améliorer la précision des mesures dans l'atmosphère des ces trois polluants par une meilleure connaissance de leurs sections efficaces dans le domaine de l'UV-visible et de l'IR.

De plus, les sections efficaces UV jouent un rôle majeur dans la détermination des constantes de photolyse de ses trois composés qui constituent, entre autres, les principales sources de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ).

L'objectif de cette étude est donc d'intercalibrer les spectres ultraviolet et infrarouge du formaldéhyde (et de ses isotopes), de l'ozone et de l'acide nitreux. Pour ce faire, au sein d'une même cellule des spectres UV et IR ont été acquis simultanément. La plupart des expériences se sont déroulées dans la Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) du LISA qui sert ici de cellule optique commune aux deux voies d'analyses spectrométriques in situ, l'infrarouge et l'absorption UV-visible.

## **2<sup>ème</sup> partie : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

L'objectif de cette étude est d'intercalibrer les spectres ultraviolet et infrarouge de trois composés atmosphériques. Pour ce faire, des spectres UV et IR ont été acquis simultanément dans la chambre de simulation atmosphérique du LISA qui sert ici de cellule optique commune aux deux voies d'analyses spectrométriques in situ, l'infrarouge et l'absorption UV-visible. Ce travail de laboratoire a permis d'avoir des spectres cohérents de l'ozone, du formaldéhyde et de l'acide nitreux dans l'infrarouge et l'UV-visible. Ce travail servira aussi bien pour la télédétection, les campagnes de terrain ou en chambre de simulation, la chimie d'expériences de laboratoire ainsi que pour la détermination de constantes de photolyse.

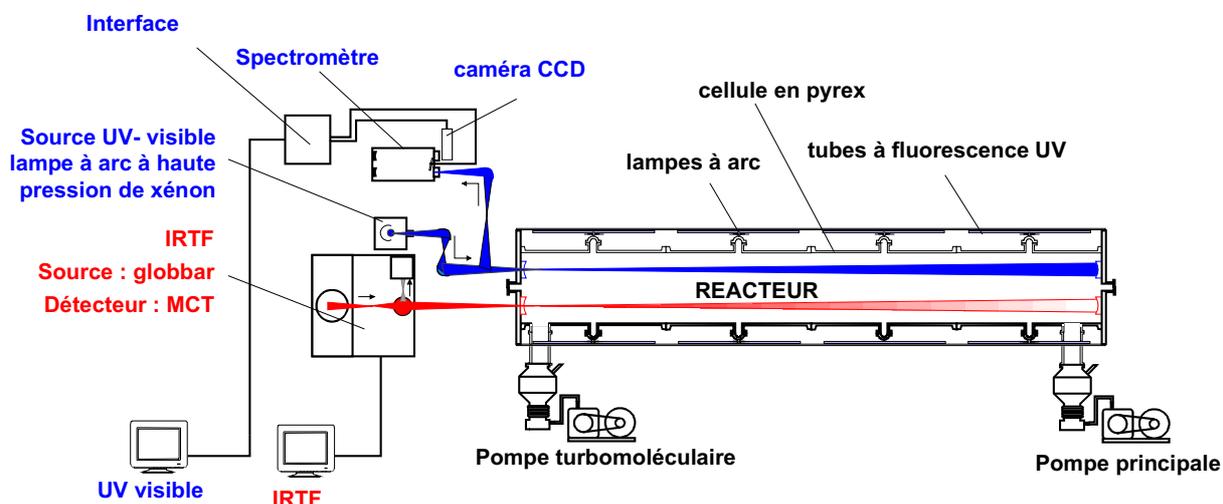


# Chapitre IV : Les outils

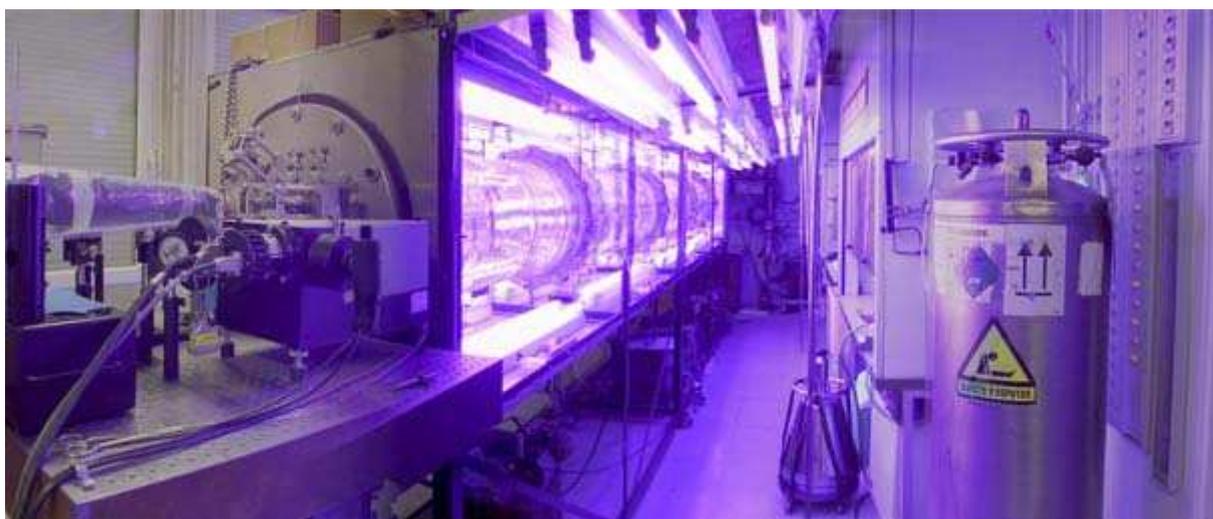
## 1. La chambre de simulation atmosphérique du LISA

### 1.1. L'enceinte réactionnelle

L'ensemble des expériences se sont déroulées dans la chambre de simulation atmosphérique (CSA) du LISA à température ambiante et à pression atmosphérique. Il s'agit d'une enceinte cylindrique en Pyrex de 6 mètres de long, de 45 cm de diamètre et d'un volume de 977L (cf. **Figure 22** et **Figure 23**). Sa description est détaillée dans *Doussin et al. (1997)*.



**Figure 22** : Schéma de la chambre de simulation atmosphérique du LISA



**Figure 23** : Photographie de la chambre de simulation atmosphérique du LISA

Les extrémités du réacteur sont closes par deux flasques en alliage d'aluminium. Sur ces flasques sont installées les voies d'introduction et de prélèvement des composés et les dispositifs optiques des voies d'analyses spectrométriques UV-visible et infrarouge.

L'enceinte est équipée de deux capteurs de pression type baratron (commercialisés par MKS) utilisables dans les gammes suivantes : de  $10^{-4}$  à 1 Torr et de 1 à 1000 Torr. Des sondes de température sont également disposées dans l'enceinte et dans le caisson aluminium qui l'enferme.

Elle dispose également d'un système de pompage, qui permet de vider le réacteur entre les expériences, et d'une canne de mélange (un tube de verre de 4 m de long et de 1 cm de diamètre qui est percé régulièrement de petits trous de 1 mm de diamètre) disposée tout le long de la chambre de simulation pour l'homogénéisation du mélange réactionnel dans l'enceinte. Le système de pompage permet d'une part de vider l'enceinte du mélange gazeux et d'autre part de désorber les molécules de gaz adsorbées sur les parois du réacteur. Le système est composé d'une pompe, dite primaire, qui est une pompe à palettes et qui permet d'atteindre un vide de 0,1 mbar, ainsi que d'une pompe, dite secondaire, qui est une pompe turbomoléculaire et qui permet d'atteindre un vide de  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar. Pour une meilleure efficacité du pompage, nous pouvons associer une irradiation de la chambre pour faciliter la désorption des molécules adsorbées aux parois.

Les parois du caisson d'aluminium sont recouvertes d'un système d'irradiation permettant d'initier les réactions photochimiques. Plusieurs types de sources lumineuses indépendantes sont disponibles pour l'utilisateur : 40 tubes fluorescents centrés sur 360 nm (Philips TL05 40W), 40 tubes fluorescents centrés sur 420 nm (Philips TL03 40W), des lampes à arc et des lampes à vapeur de Hg ( $\lambda < 300$  nm) présentes dans la chambre de simulation atmosphérique qui sont refroidies par un flux d'air pour dissiper la chaleur produite.

De plus, elle est équipée de deux voies d'analyses spectrométriques in situ, l'InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) et d'un spectromètre d'absorption UV-visible. Les chambres de simulations atmosphériques sont des réacteurs dédiés à l'étude des processus de transformation des espèces traces atmosphériques dans des conditions contrôlées (pression, température atmosphérique...) et suffisamment proches des conditions atmosphériques réelles

pour que les résultats soient facilement extrapolables à l'atmosphère. Cependant, dans notre étude, la chambre de simulation atmosphérique du LISA sert de simple cellule optique commune aux deux voies d'analyses spectrométriques in situ, l'infrarouge et l'absorption UV-visible. Ce type de réacteur constitue un outil indispensable pour l'intercalibration des spectres infrarouge et ultraviolet des molécules d'intérêt atmosphérique. Dans le monde, les réacteurs équipés des deux voies d'analyses spectroscopiques sont très peu nombreux. Nous pouvons citer en particulier la chambre Saphir à Jülich (Allemagne) et la chambre Euphore à Valencia (Espagne).

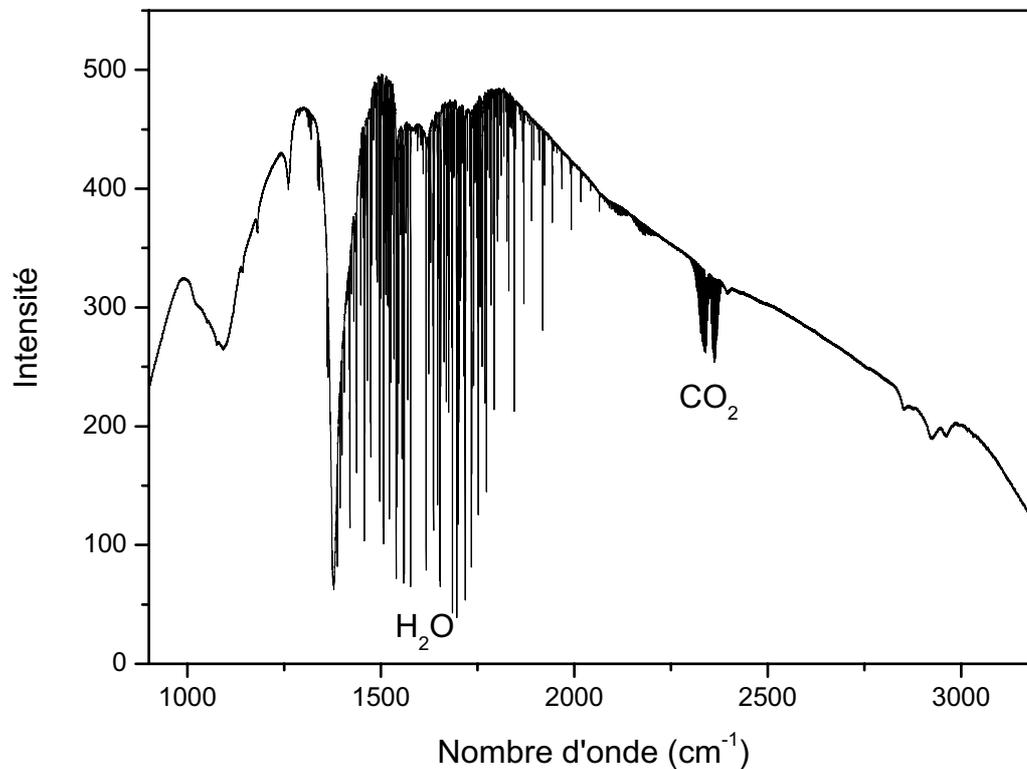
## ***1.2. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.***

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse très riche car elle permet la mesure d'un grand nombre d'espèces (cf. **partie 1 chapitre II § 3.1.1**). Cette technique repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge liée à des transitions entre les différents états rotationnels et vibrationnels de la molécule. Ce dispositif spectrométrique, placé au sein même de la cellule, permet une détection instantanée in situ de tous les composés qui absorbent les rayonnements infrarouges, c'est-à-dire de toutes les molécules hormis les diatomiques symétriques.

Le modèle du spectromètre IRTF est un DA8-ME, commercialisé par la société Bomem. Il contient trois éléments principaux : une source, un élément de dispersion et un détecteur. Le spectromètre IRTF est donc composé d'une source global, pièce de céramique chauffée à 1500°C pour constituer une très bonne modélisation d'un corps noir dans l'infrarouge moyen, d'un interféromètre de Michelson constitué de deux 2 miroirs (l'un mobile et l'autre fixe) et d'une séparatrice de KBr (cf. **annexe A et chapitre V § 1.1**), d'un laser Hélium Néon assurant l'alignement des miroirs et la calibration des longueurs d'onde et enfin, d'un détecteur Hg-Cd-Te (MCT-KRS 5) qui est refroidi avec de l'azote liquide à 77 K.

Ce spectromètre permet d'effectuer des mesures entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution allant de 64  $\text{cm}^{-1}$  à 0,013  $\text{cm}^{-1}$  (non apodisée). Nous avons effectué nos expériences avec une résolution de 0,08  $\text{cm}^{-1}$  et une apodisation de type Hamming (*Griffith et De Haseth, 1986*) et dans la gamme spectrale d'absorption de chaque composé étudié. L'acquisition d'un spectre à une résolution de 0,08  $\text{cm}^{-1}$  avec un bon rapport signal sur bruit prend environ deux heures.

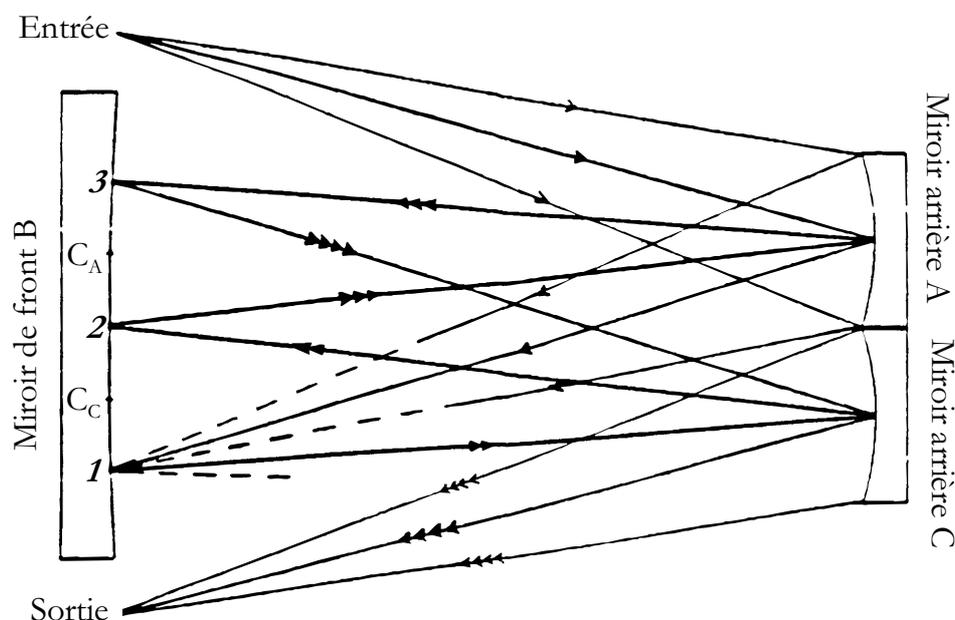
Le choix de cette résolution sera détaillé dans le chapitre V paragraphe 1.2. La **Figure 24** présente un exemple de spectre de référence à travers le réacteur rempli avec de l'azote à pression atmosphérique.



**Figure 24** : Spectre de référence de 900 à 3200  $\text{cm}^{-1}$  à une résolution de 0,08  $\text{cm}^{-1}$  à travers le réacteur rempli de diazote

Le spectromètre est couplé à une cellule multiréflexion qui permet au faisceau de traverser plusieurs fois le réacteur, allongeant ainsi considérablement le trajet optique afin d'améliorer les limites de détection. Les miroirs de la cellule multiréflexion sont recouverts d'or et ont une réflectivité moyenne de 97 %. La cellule multiréflexion développée au laboratoire peut être utilisée suivant deux modes : une cellule classique (basée sur le principe de la cellule de White) composée de trois miroirs, le miroir de front et deux miroirs jumeaux (cf. **Figure 25**) et une cellule dite « stabilisée », développée par *Doussin et al. (1999)* qui présente l'avantage de corriger les déviations du faisceau induites par les vibrations, les variations de pression et autres perturbations, limitant ainsi le bruit et le dérèglement de la cellule. Le trajet optique de cette cellule peut varier entre 12 et 672 m. Le trajet le plus court correspond à un aller-retour

(longueur de base :  $599.7 \pm 1.0$  cm). Cependant lors de nos expériences d'intercalibration, nous avons travaillé avec des trajets optiques assez courts qui ne nécessitaient pas l'utilisation du mode stabilisé. Pour travailler avec des absorbances compatibles entre les régions UV et IR, des trajets infrarouges différents ont été utilisés suivant la molécule d'étude.



**Figure 25** : Schéma de principe d'une cellule de White (exemple pour 8 traversées).

Les fenêtres d'entrée et de sortie de la chambre de simulation atmosphérique sont en KBr de 5 mm d'épaisseur et sont biseautées avec un angle de  $0,6^\circ$  pour éviter les problèmes de franges d'interférences.

Enfin, l'ensemble du dispositif optique situé à l'extérieur de la chambre de simulation et contenu dans une enceinte en plastique, est balayé avec un débit d'azote gazeux constant pendant toute la durée de l'expérience pour atténuer au maximum les absorptions infrarouges par les composants atmosphériques tel que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Du pentoxyde de di-phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) peut également être utilisé en plus du balayage pour réduire la quantité d'eau présente dans le sac. Cette purge est particulièrement utile pour le formaldéhyde et l'acide nitreux qui absorbent dans la région des bandes de l'eau ( $1250$  à  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ).

### *1.3. Le spectromètre d'absorption UV-visible*

La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible.

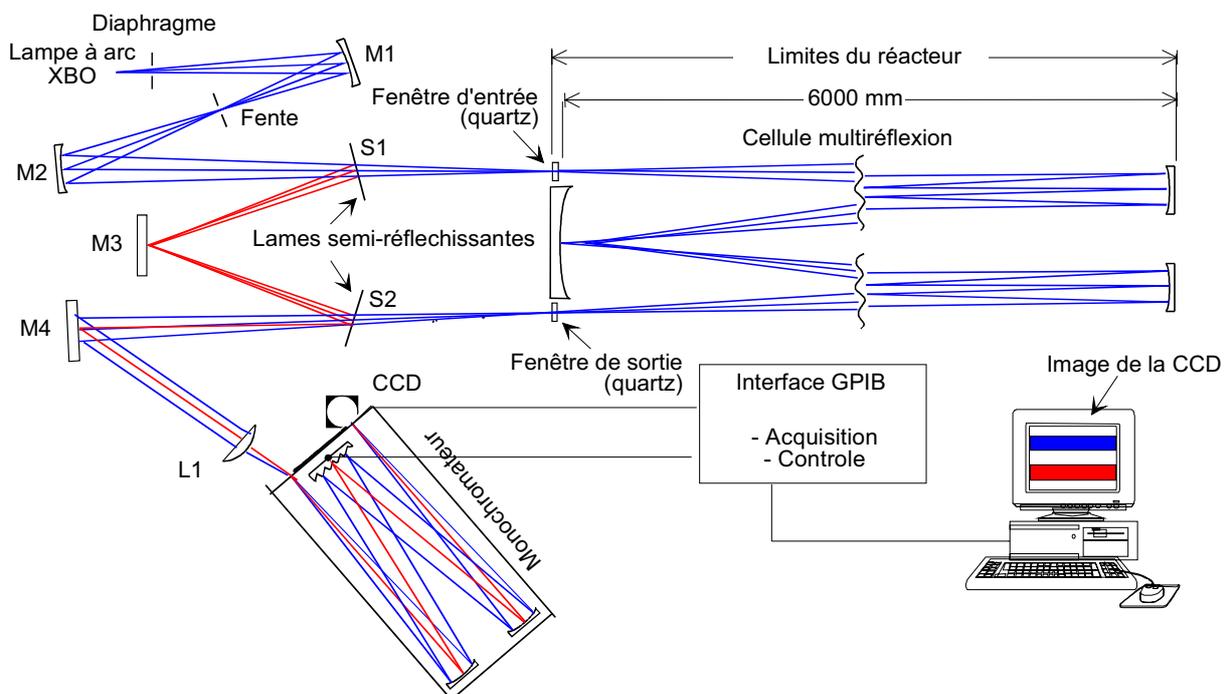
Notre système est composé d'une source optique, d'un dispositif "double faisceau" (voir ci-dessous), d'une cellule multiréflexion, d'un monochromateur et d'une caméra CCD comme détecteur. L'ensemble est disposé sur une table optique solidaire du réacteur et stabilisée par des éléments atténuateurs de vibrations (amortisseurs en caoutchouc).

La source lumineuse à bande large est une lampe à arc à haute pression de Xénon (Osram XBO, 450W Xe UV). Elle émet une lumière intense dont le spectre s'étend de 290 à 900 nm.

Le spectromètre est un monochromateur de type Czerny-Turner (HR 320, Jobin-Yvon) et présente une distance focale de 0,32 m. Le nombre de raies dans le réseau est de 1200 par mm. Le détecteur est une caméra CCD (Coupled Charge Detector) (CDD 3000, Jobin-Yvon) composée de  $1024 \times 58$  pixels de silicium. Elle permet de détecter simultanément 1024 éléments spectraux ce qui, compte tenu de notre réseau, correspond à un domaine spectral de 60 nm. La configuration optimale permet d'acquérir des spectres de 250 à 650 nm avec une résolution maximale de 0,15 nm. Pour acquérir les spectres ultraviolets du formaldéhyde, de l'acide nitreux et de l'ozone dans leur intégralité, les expériences ont été généralement effectuées avec différentes positions du monochromateur.

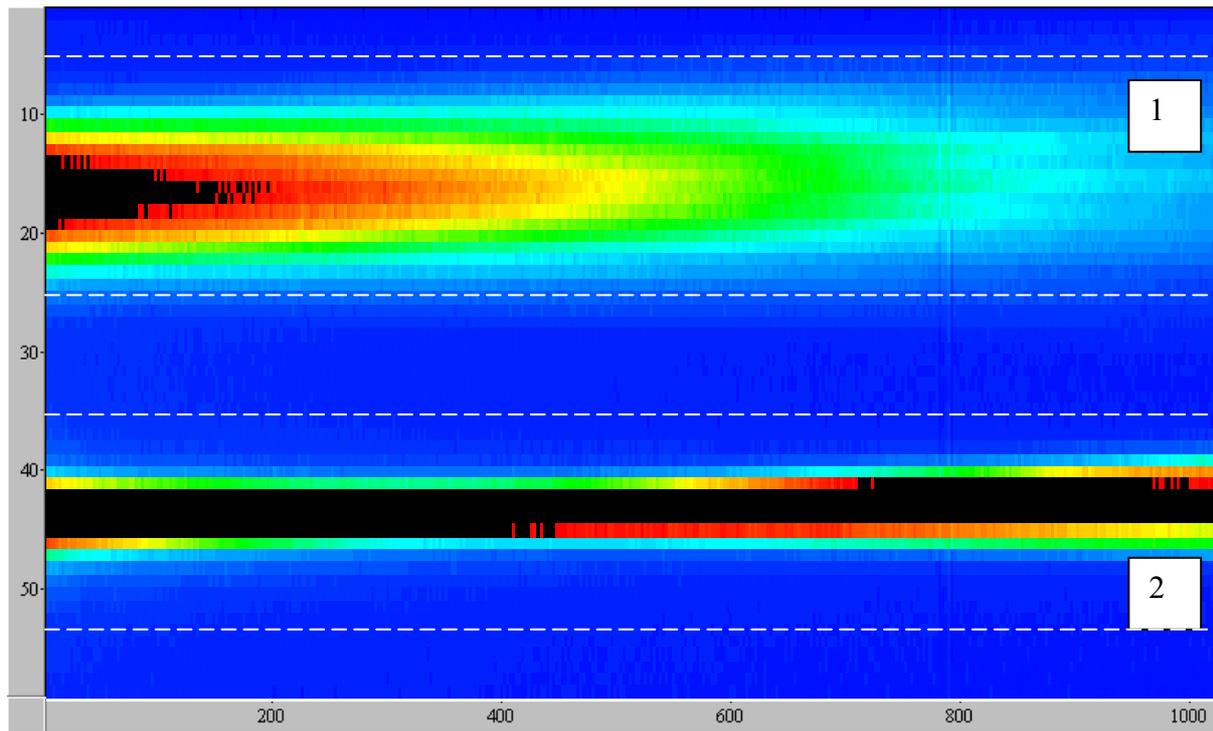
De façon similaire à la voie IRTF, la voie d'analyse spectrométrique UV est équipée d'une optique de White qui permet d'augmenter le trajet optique dans la cuve (cf. **Figure 25**). Les miroirs de la cellule de White sont faits d'aluminium et sont recouverts d'AlMgF<sub>2</sub>. La réflectivité moyenne de ces miroirs est de 83 % dans la région UV permettant un chemin optique maximum optimal de 72 m (longueur de base :  $600,0 \pm 1,0$  cm), soit 12 traversées ou encore 5 taches images sur le miroir de front. Pour l'ensemble des expériences, un trajet de 72 m a été utilisé mais pour certaines expériences effectuées sur l'ozone, d'autres trajets ont également été utilisés.

Une des principales difficultés à produire des spectres UV-visible de grande qualité provient de l'instabilité des sources UV-visible dans le temps. En effet dans nos expériences, les variations d'intensité de la lampe à haute pression de Xénon peuvent atteindre 20 % en quelques minutes. Si l'intensité varie entre l'acquisition du spectre  $I_0$  de référence (avant l'introduction du composé d'étude dans le réacteur) et celle du spectre  $I$  (après introduction du composé dans le réacteur), des continuums ou des déformations dans les spectres sont observés. Dans les expériences effectuées sur de petits réacteurs, la cuve peut être remplie et vidée en très peu de temps ce qui permet d'acquérir des spectres  $I_0$  et  $I$  en un court laps de temps et d'alterner rapidement les mesures  $I_0$  et  $I$ . Cependant, vu la taille de notre réacteur, il nous est impossible de vider rapidement et d'enchaîner des spectres de référence et de composés. Par conséquent, un système de "double faisceau" a été développé par *Picquet-Varrault et al. (2005)* afin de corriger des variations d'intensité de la lampe XBO, entre les moments où le spectre  $I_0$  et  $I$  sont acquis. Il est constitué de miroirs et de lames semi-réfléchissantes qui permettent de diviser le faisceau émis par la source en deux : une partie du faisceau rentre dans la cellule optique pour la mesure  $I_{int}$  (en bleu sur la **Figure 26**) pendant que l'autre reste à l'extérieur  $I_{ext}$  (en rouge sur la **Figure 26**) permet le suivi des fluctuations de la source UV pendant l'expérience. Finalement, les deux faisceaux  $I_{int}$  (ou  $(I_0)_{int}$ ) et  $I_{ext}$  (ou  $(I_0)_{ext}$ ) sont détectés simultanément sur la caméra CCD, l'un au dessus de l'autre (cf. **Figure 27**).



**Figure 26** : Dispositif optique de la voie UV-visible développé par *Picquet-Varrault et al. (2005)*

La **Figure 27** présente l'image de l'intensité des photons mesurée par la caméra CCD (hauteur de la CCD : 2 mm). Sur cette image, l'intensité des photons est proportionnelle à celle de la couleur. Le dégradé croissant de couleur est le suivant : bleu, vert, jaune, rouge, noir. Le faisceau au dessus correspond au faisceau intérieur et est mesuré sur la partie haute de la CCD de 5 à 25. Celui du dessous correspond au faisceau extérieur et est mesuré sur la partie basse du détecteur de 35 à 55.



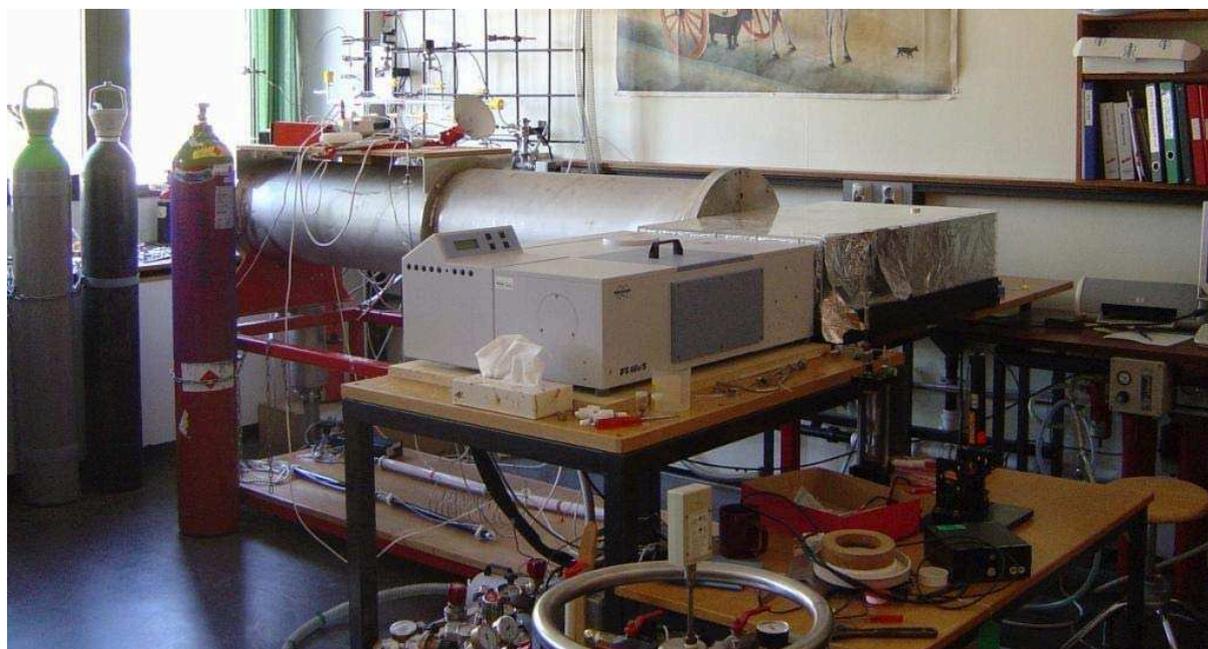
**Figure 27** : Image du détecteur CCD. Le faisceau au dessus correspond au faisceau intérieur (dans la zone 1) et celui du dessous correspond au faisceau extérieur (dans la zone 2)

L'absorbance dans la région UV est alors déterminée en utilisant une procédure spécifique (cf. **partie 2 chapitre VI § 4.2**) basée sur le calcul d'un spectre de référence virtuelle  $(I_0)_{vir}$  correspondant au spectre du référence sans composé qui aurait été acquis au même moment que le spectre  $I_{int}$ . Dans cette procédure,  $(I_0)_{ext}$  et  $I_{ext}$  ne servent pas directement au calcul de l'absorbance mais ne servent qu'à corriger des fluctuations de la lampe XBO pendant l'expérience.

## 2. La chambre de simulation atmosphérique d'Oslo

Certaines expériences consacrées à la spectroscopie du formaldéhyde (et de ses isotopes) se sont déroulées dans la chambre de simulation atmosphérique d'Oslo en collaboration avec le professeur Claus Jorgen Nielsen (Université de Norvège, Oslo). Celle-ci est constituée d'une cuve en acier inoxydable, d'un volume de 250 L et d'une longueur de base de 2 m (cf. **Figure 28**). Elle est équipée de capteurs de pression type baratron et de sondes de température. L'enceinte dispose également d'un système de pompage, qui permet de vider la cellule entre deux expériences.

La chambre est équipée de lampes ultraviolettes servant essentiellement à effectuer des photolyses. Parmi ces lampes, nous pouvons citer des lampes de fluorescence Philips TDL-08 (340-410 nm,  $\lambda_{\text{max}} \sim 370\text{nm}$ ). Elles sont montées dans un tube de quartz à l'intérieur de la chambre et sont refroidies par un flux d'air. Les extrémités du réacteur sont closes par deux flasques en acier inoxydable. Sur ces flasques sont installées les voies d'introduction et de prélèvement des composés dans la chambre et les dispositifs optiques des voies d'analyses spectrométriques infrarouges.



**Figure 28** : Photographie de la cellule en acier inoxydable d'Oslo et du spectromètre IRTF

L'enceinte est munie d'une voie d'analyse spectrométrique in situ, l'InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) (cf. **Figure 28**). Le modèle du spectromètre IRTF est un IFS 66v, commercialisé par la société Bruker. Le spectromètre IRTF est composé d'une source global, d'un interféromètre de Michelson (cf. **annexe A**), d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide couvrant la région de 550 à 6000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectromètre est couplé à une cellule de White qui permet d'allonger considérablement le trajet optique jusqu'à 120 m, soit 60 traversées (longueur de base = 200 cm). Ce trajet a été utilisé pour l'ensemble de nos expériences.

Enfin, l'ensemble du dispositif infrarouge situé hors du réacteur est enfermé dans un bloc de plexiglas recouvert d'aluminium, pouvant être balayé avec un débit d'azote gazeux constant pendant toute la durée de l'expérience pour limiter les absorptions infrarouges par les composés tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les deux enceintes utilisées pour l'étude spectroscopique sur le formaldéhyde (au LISA et à Oslo) sont très complémentaires et présentent en particulier, des parois très différentes, aussi bien du point de vue de la taille que du matériau. Une étude en parallèle sur les deux enceintes nous permettra d'étudier si les effets de parois introduisent des biais sur les résultats obtenus.

## **Chapitre V : Amélioration et qualification des voies d'analyse spectroscopique associées au réacteur du LISA**

---

Au début de ces travaux, la chambre de simulation atmosphérique du LISA était opérationnelle, cependant elle était essentiellement utilisée pour étudier la réactivité d'espèces atmosphériques traces.

Par conséquent, pour effectuer cette étude de spectroscopie en laboratoire dans les domaines IR et UV sur trois molécules clés de l'atmosphère, demandant une précision spectroscopique bien meilleure que les études de processus, diverses modifications ont dû être effectuées dans le système. Un grand soin a été donné pour s'assurer d'une bonne qualité de spectres dans les deux domaines spectraux.

Nous avons donc systématiquement recherché à identifier et à corriger les artefacts instrumentaux potentiels pouvant induire des erreurs dans la quantification des bandes d'absorption : erreurs sur la calibration en longueurs d'onde, non-linéarité de l'absorbance, instabilité de la source UV-visible, émission thermique des corps noirs chauds traversés par le rayonnement infrarouge, lumière parasite...

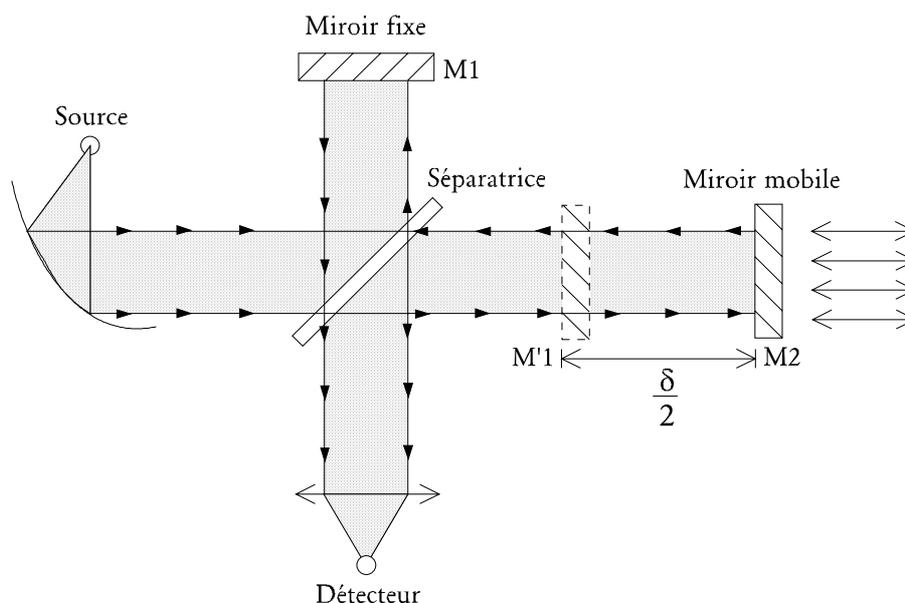
De plus, afin de s'assurer de la qualité des spectres ultraviolet et infrarouge produits et de mettre en évidence la présence d'impuretés, ceux-ci ont été comparés avec des spectres à haute résolution de la littérature. Pour pouvoir effectuer cette comparaison, nous avons dû déterminer les fonctions d'appareil dans nos deux domaines. Il est en effet nécessaire de convoluer les spectres à haute résolution de la littérature avec notre fonction d'appareil pour que les bandes aient la même résolution et la même forme, afin de comparer correctement les spectres expérimentaux entre eux.

# 1. Dispositif spectrométrique infrarouge

Tout d'abord, nous présenterons les différentes caractéristiques du dispositif spectrométrique infrarouge tel que la résolution et la fonction d'appareil. Puis nous développerons les différents artefacts recherchés dans le domaine infrarouge : erreurs sur la calibration en longueurs d'onde, émission thermique des corps noirs chauds traversés par le rayonnement infrarouge.

## 1.1. Le principe de l'infrarouge à Transformée de Fourier

Le principe de l'IRTF (pour plus de précision cf. **annexe A**) repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson représenté sur la **Figure 29**.



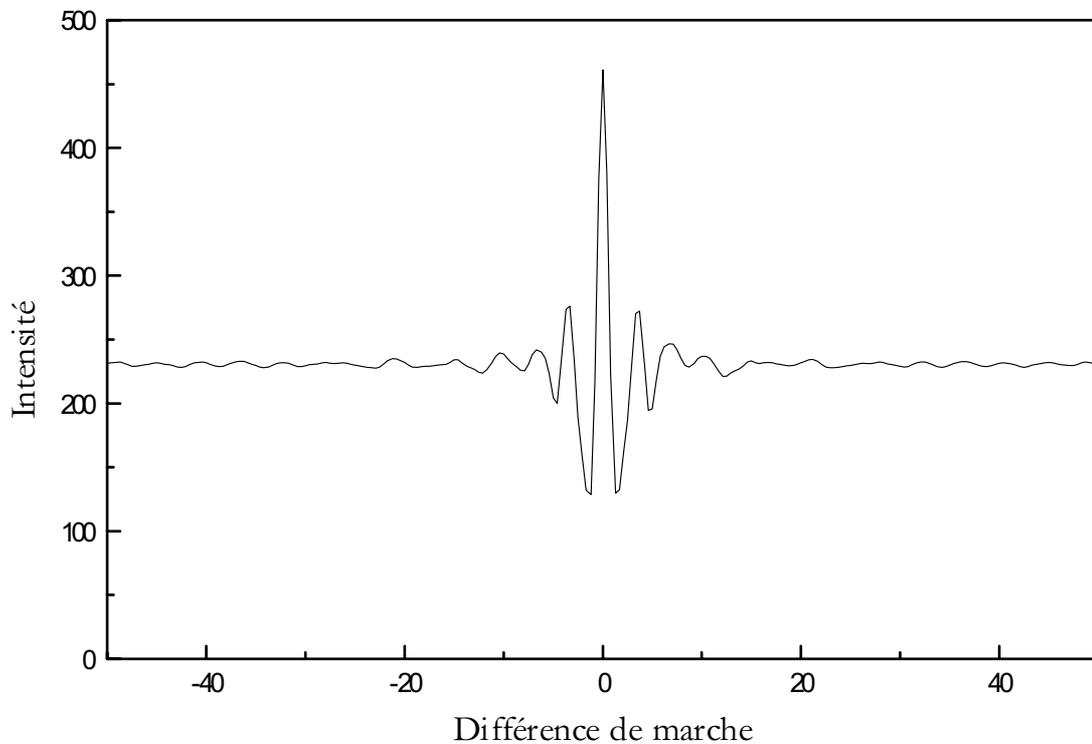
**Figure 29** : Interféromètre de Michelson

Un faisceau infrarouge issu d'une source chaude dont l'émission suit le modèle du corps noir, est collimaté et dirigé à travers une lame semi-réfléchissante : la séparatrice. Une part de la lumière est transmise et l'autre réfléchi. Ainsi deux chemins optiques sont créés, un faisceau est réfléchi par un miroir fixe et l'autre par un miroir mobile. Ces deux faisceaux présentent une différence de marche  $d$  dépendant de la position du miroir mobile. Leur recombinaison entraîne un phénomène d'interférences et l'intensité mesurée par le détecteur est alors fonction de la position du miroir mobile.

Les sources infrarouges présentent généralement un spectre d'émission continu, l'expression de l'interférogramme est de la forme :

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cdot [1 + \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu)] \cdot d\nu \quad (35)$$

L'interférogramme obtenu présente alors un fort maximum pour une différence de marche nulle puisque toutes les fréquences sont alors en phase et s'additionnent. Quand on s'éloigne de ce point, les cosinusoïdes se renforcent et s'annulent successivement et les figures d'interférences oscillent en s'atténuant alors autour d'une valeur moyenne (cf. **Figure 30**).



**Figure 30** : Interférogramme pour une source polychromatique

Si l'on possède un enregistrement numérique de l'interférogramme  $I(\delta)$  en fonction de  $\delta$  alors il est possible, en utilisant la technique des transformées de Fourier, de calculer le spectre de la source lumineuse  $B(\nu)$ .

Pour corriger des « pieds » de pics du fait que le miroir n'a pas une course infinie. (« pied » de pic = pic négatif de part et d'autre de la raie), l'interférogramme est multiplié par une fonction d'apodisation.

### ***1.2. Le choix de la résolution infrarouge***

Avec les spectromètres à transformée de Fourier, les informations de plus haute résolution sont contenues dans les parties de l'interférogramme les plus éloignées du point de différence de marche nulle. Pour augmenter la résolution d'un spectre, il suffit donc d'augmenter la longueur du trajet du miroir mobile de façon à élargir l'interférogramme.

Par conséquent, meilleur est la résolution choisie, plus le temps d'acquisition va être élevé. La plus haute résolution de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  (avec apodisation) n'a donc pas été choisie. En effet, avec cette résolution, il fallait plus de trois heures pour acquérir un spectre IR de bonne qualité.

Pour nos trois composés, nous avons des raies avec une pleine largeur à mi-hauteur de  $0,2$  à  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  dans  $1013 \text{ mbar}$  d'azote (*Burkart et Schramm, 2003 ; Smith et al., 1997*). Par conséquent, il faut que la résolution soit au moins deux fois plus grande que la largeur à mi hauteur d'une raie spectrale, c'est-à-dire inférieure à  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  pour ne pas faire de sous-échantillonnage. Nos spectres IR ont donc été effectués avec une résolution spectrale de  $0,08 \text{ cm}^{-1}$  (*Griffith et De Haseth, 1986*).

### ***1.3. La détermination de la fonction d'appareil du spectromètre IR***

Pour comparer nos spectres avec ceux de la littérature, il faut convoluer le spectre de la littérature par notre fonction d'appareil pour que les spectres aient la même résolution et des formes de bandes similaires.

La fonction d'appareil est une caractéristique de l'instrument et des paramètres d'analyse (résolution et apodisation). Lorsqu'un spectromètre est éclairé par une radiation monochromatique, sa réponse n'est pas parfaitement monochromatique mais s'étend sur un domaine spectral que l'on peut caractériser par la largeur à mi-hauteur du signal enregistré. La

forme du pic (Gaussien, Lorentzien...) mesuré dépend également fortement de l'appareil (*Griffith et De Haseth, 1986*).

Dans le domaine infrarouge, la fonction d'appareil a été obtenue à partir de la transformée de Fourier de la fonction d'apodisation Hamming. L'apodisation Hamming permet d'éliminer les pieds de pic et elle est définie par:

$$H = 0,53856 + 0,46144 \cos (D) \quad \text{où } D = \frac{\text{différence de marche}}{\text{différence de marche maximale}} \quad (36)$$

Puis, la transformée de Fourier de l'apodisation est ajustée par différentes fonctions (Gaussienne, Lorentzienne...). Après différents ajustements, nous avons vu que la fonction correspondant le mieux à notre fonction d'appareil était une Gaussienne  $g(x)$ . Cette courbe est définie pour une seule variable  $x$  par :

$$g(x) = \frac{1}{w\sqrt{2\Pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2w^2}\right) \quad (37)$$

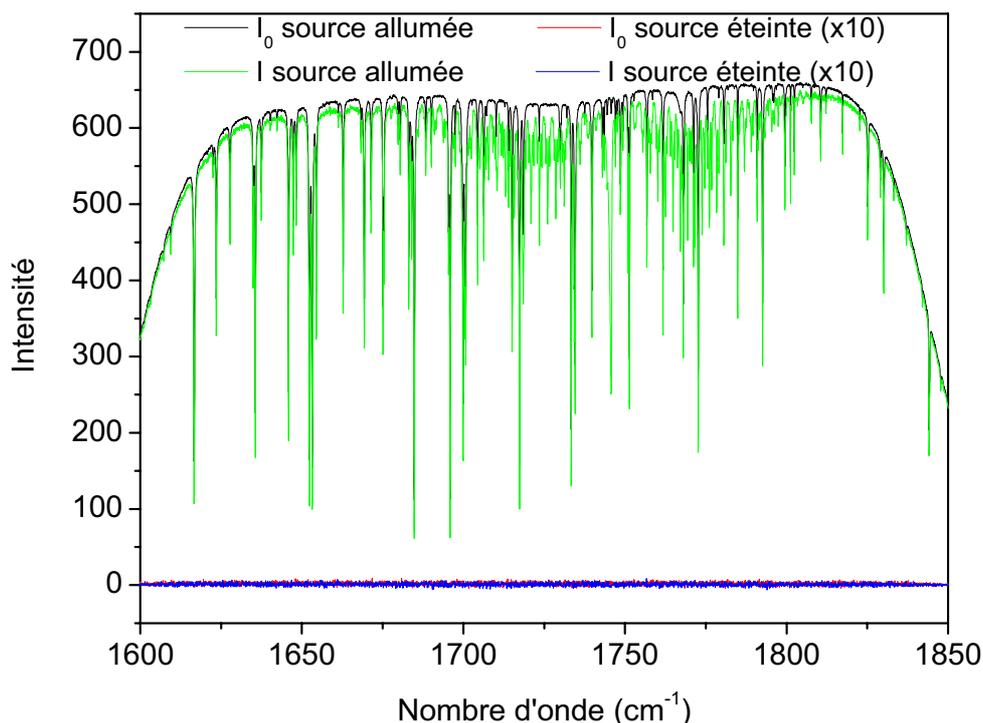
Dans l'expression de la Gaussienne,  $w$  correspond à la demi-largeur à mi-hauteur et dans notre cas, nous avons  $w = 0,01$ .

#### ***1.4. La calibration en nombre d'ondes***

Pour les spectromètres à transformée de Fourier, la calibration en nombre d'onde est assurée par un laser Hélium-Néon (*Griffith et De Haseth, 1986*). Le laser permet de repérer la position du miroir mobile (cf. **annexe A**). Pour notre étude, nous n'avons jamais effectué d'ajustage des nombres d'onde. Par comparaison des spectres avec la littérature, nous pouvons donc en conclure les nombres d'onde sont très précis dans notre dispositif.

### 1.5. Rayonnement thermique

Une autre source d'erreurs possible dans les spectres infrarouges est liée à l'émission thermique des corps chauds traversés par le rayonnement infrarouge. Dans notre dispositif, nous avons en particulier : la fenêtre de KBr (fenêtre d'entrée du faisceau) et le composé d'étude (Ballard *et al.*, 1992; Birk *et al.*, 1996). Par conséquent, pour détecter de possibles variations d'intensité causées par l'échantillon et l'émission de la fenêtre, des spectres IRTF ont été acquis avec la source IR allumée et éteinte, avec ou sans composé. Dans tous les cas, aucun signal différent du bruit n'a été détecté indiquant que la radiation thermique est négligeable. Par conséquent, il n'y a aucune erreur d'absorption sur les spectres dû au rayonnement thermique. Par exemple, sur la **Figure 31**, nous pouvons voir qu'il n'y a aucune différence significative en présence ou en absence de formaldéhyde sur la gamme spectrale de 1660 à 1820  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 31** : Spectre infrarouge de la source éteinte ou allumée avec ou sans formaldéhyde

## 2. Dispositif spectroscopique ultraviolet

De façon identique à la description du dispositif infrarouge, nous commencerons par présenter les caractéristiques du dispositif spectrométrique ultraviolet. Puis, les différentes améliorations que nous avons apportées au dispositif en vue de réduire les risques d'artefacts instrumentaux dans le domaine ultraviolet seront développées.

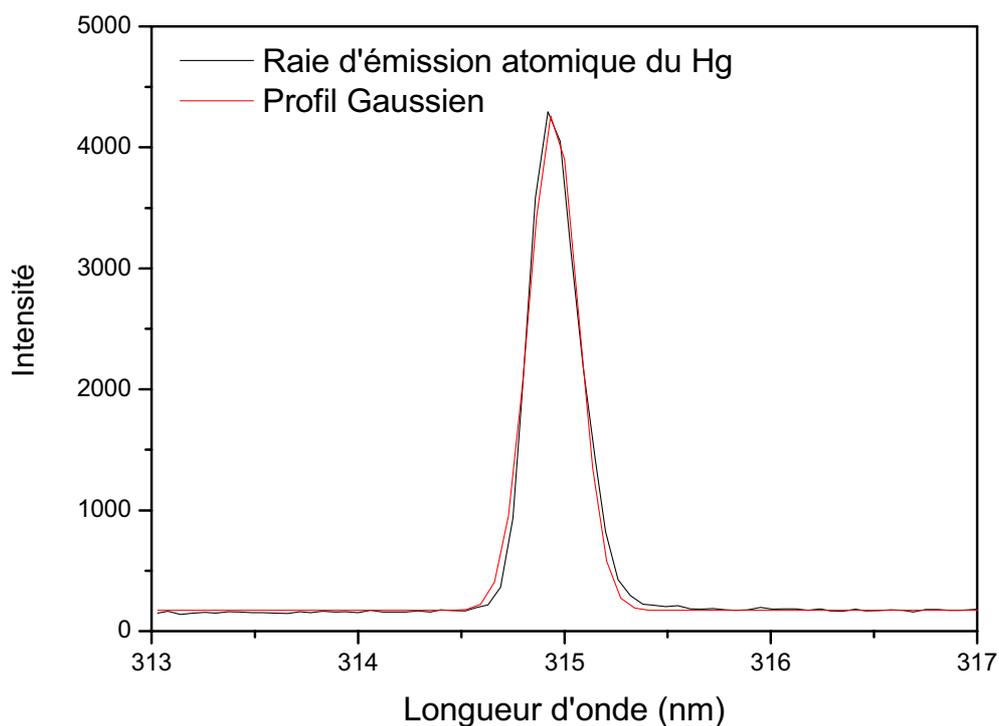
### 2.1. *La résolution et l'échantillonnage des spectres UV*

Les spectres UV obtenus dans cette étude ont une résolution spectrale de 0,18 nm (cf. **partie 2 chapitre V § 2.2**). Cette résolution est limitante pour les spectres très structurées. Cependant la résolution spectrale est suffisante pour ne pas effectuer de sous-échantillonnage car le nombre de points échantillonnés est assez important pour définir une bande car la fréquence d'échantillonnage est de 0,057 nm.

### 2.2. *La détermination de la fonction d'appareil du spectromètre UV*

Dans le domaine UV, la fonction d'appareil a été déterminée à partir de raies d'émissions atomiques (Hg, Cd). Nous avons essayé d'ajuster les raies d'émissions atomiques par différentes fonctions (Gaussienne, Lorentzienne...). Après différents ajustements, nous avons vu que la fonction qui correspondait le mieux à notre fonction d'appareil était une fonction Gaussienne de 0,092 nm de demi-largeur à mi-hauteur (cf. **Figure 32**). Nous avons donc :

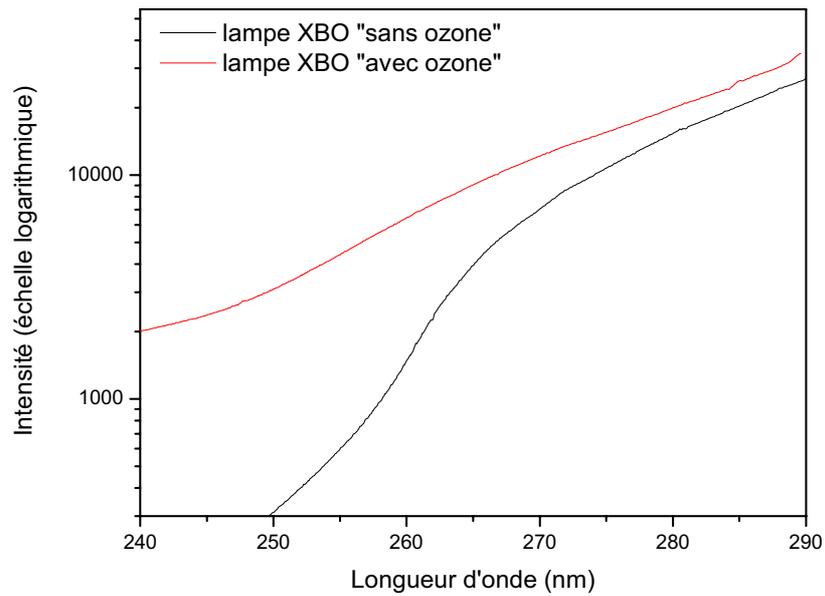
$$g(x) = \frac{1}{w\sqrt{2\Pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2w^2}\right) \text{ avec } w = 0,092 \quad (38)$$



**Figure 32** : Fonction d'appareil de la voie UV

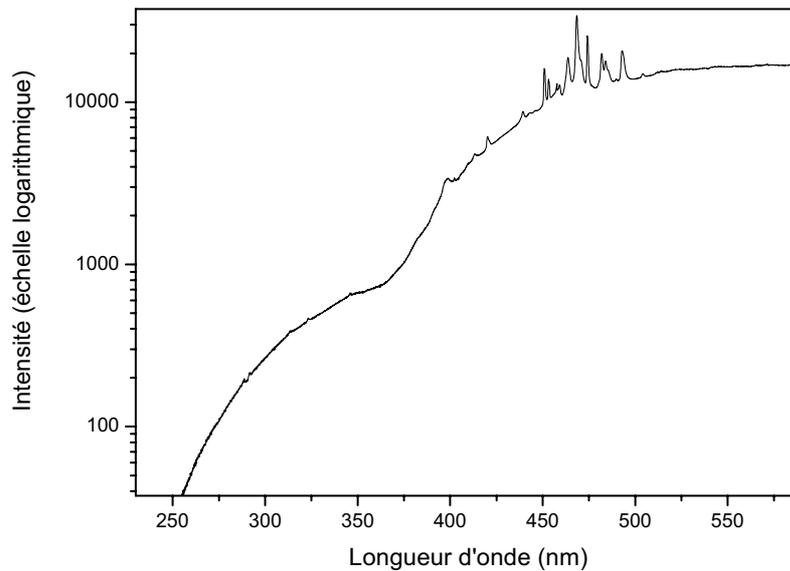
### **2.3. *Changement de la source UV***

Afin d'acquérir l'intégralité des spectres ultraviolets de l'ensemble de nos composés, nous avons changé de source. Auparavant, nous avions une lampe à arc à haute pression de xénon de 450 Watts. Cette lampe à XBO « sans ozone » (Osram XBO, 450W Xe UV) émettait une lumière intense entre 290 et 900 nm. Nous avons donc remplacé cette lampe par une autre lampe XBO « avec ozone » (Osram XBO, 450W Xe UV). La **Figure 33** présente le spectre d'émission des deux sources XBO de 240 à 290 nm. La nouvelle lampe XBO « avec ozone » permet de descendre dans les plus courtes longueurs d'onde pour nous permettre d'effectuer le spectre du formaldéhyde dans son intégralité de 240 à 360 nm. La lampe est reliée à un dispositif d'extraction de l'ozone produit par la lampe elle-même fait par nos soins.



**Figure 33** : Spectre d'émission des deux sources XBO mesuré avec notre système en échelle logarithmique de 240 à 290 nm

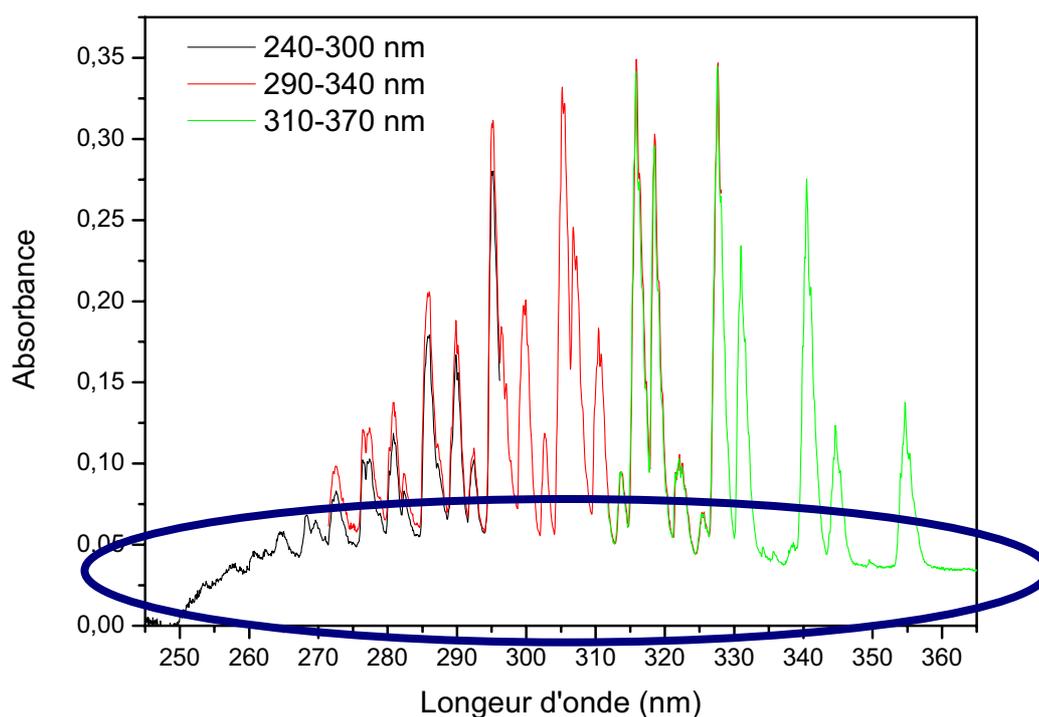
La **Figure 34** présente le spectre d'émission de la source XBO « avec ozone » de 240 à 590 nm. L'intensité de la lampe dans l'UV reste tout de même plus faible que dans le visible



**Figure 34** : Spectre d'émission de la source XBO « avec ozone » mesuré avec notre système en échelle logarithmique

## 2.4. Changement du dispositif optique de la voie UV

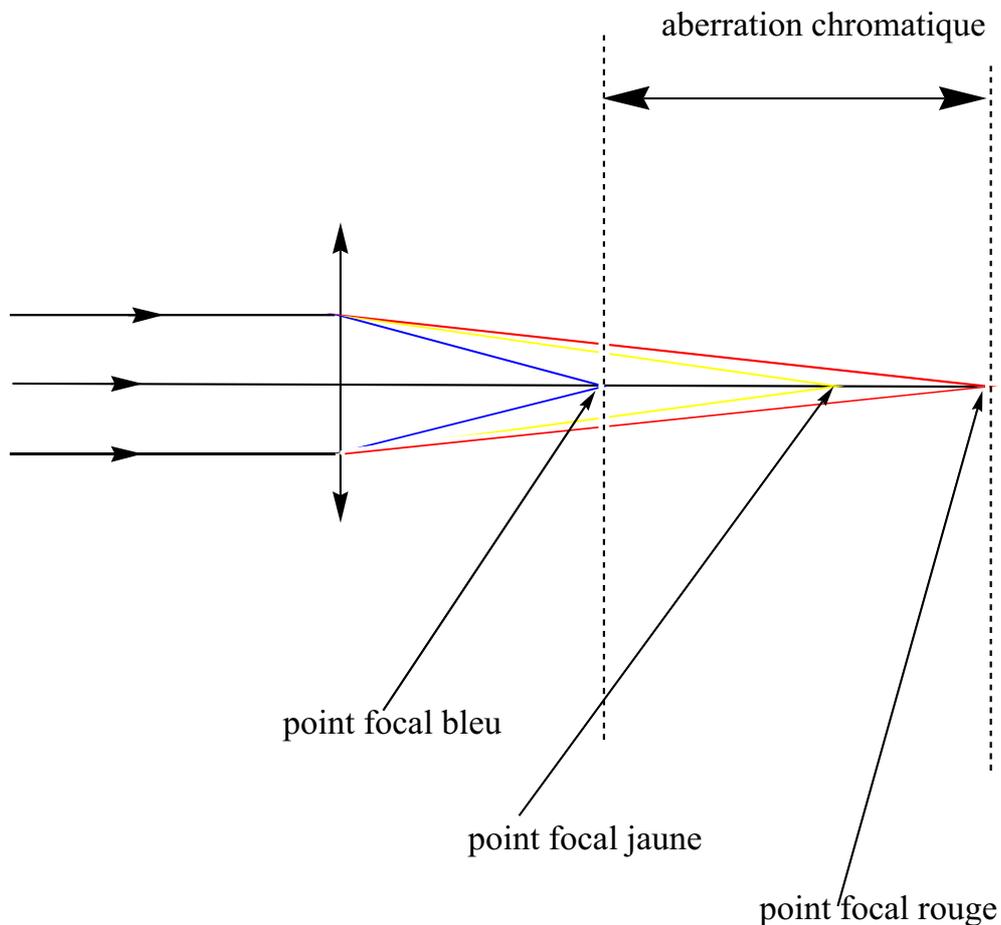
Comme déjà présenté, un système de "double faisceau" a été développé par *Picquet-Varrault et al. (2005)* afin de corriger des variations d'intensité de la lampe XBO. Différents spectres sur une large gamme spectrale (de 250 à 400 nm) ont été effectués avec ce dispositif. Cependant ceux-ci révélaient des déformations importantes de la ligne de base par comparaison à ceux de la littérature. Par exemple, sur la **Figure 35**, nous pouvons voir des déformations importantes sur le spectre du formaldéhyde acquis avec la lentille (L1 sur la **Figure 26**) permettant de faire le point focal à l'entrée du spectromètre. Sur la **Figure 35**, nous pouvons voir qu'il y a des déformations importantes de la ligne de base : le spectre du formaldéhyde ne retourne pas à la ligne de base à 360 nm et il y a une déformation importante de 265 à 290 nm dans le spectre. De plus, nous pouvons voir que les différentes zones acquises avec différentes positions du monochromateur ne se recouvrent pas.



**Figure 35** : Spectre ultraviolet du formaldéhyde avec la lentille

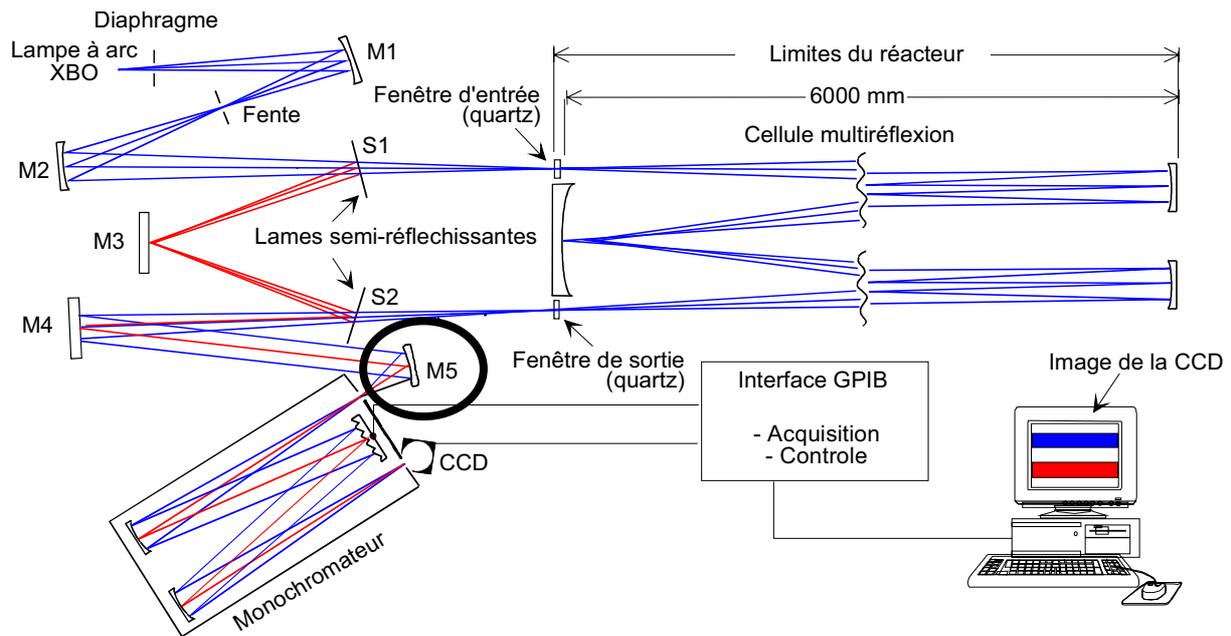
Nous avons alors pensé, qu'étant donnée la large gamme spectrale sur laquelle nous travaillons, la lentille, qui permet de faire le point focal à l'entrée du spectromètre, pourrait

conduire à des aberrations chromatiques (cf. **Figure 36**). En effet, la lentille utilisée dans le dispositif optique de la voie UV n'étant pas une lentille achromatique, conduisait à une variation de la distance focale en fonction des longueurs d'onde. Ainsi dans une lentille convergente, les radiations de courtes longueurs d'onde convergent plus près de la lentille que celles de plus grandes longueurs d'onde.



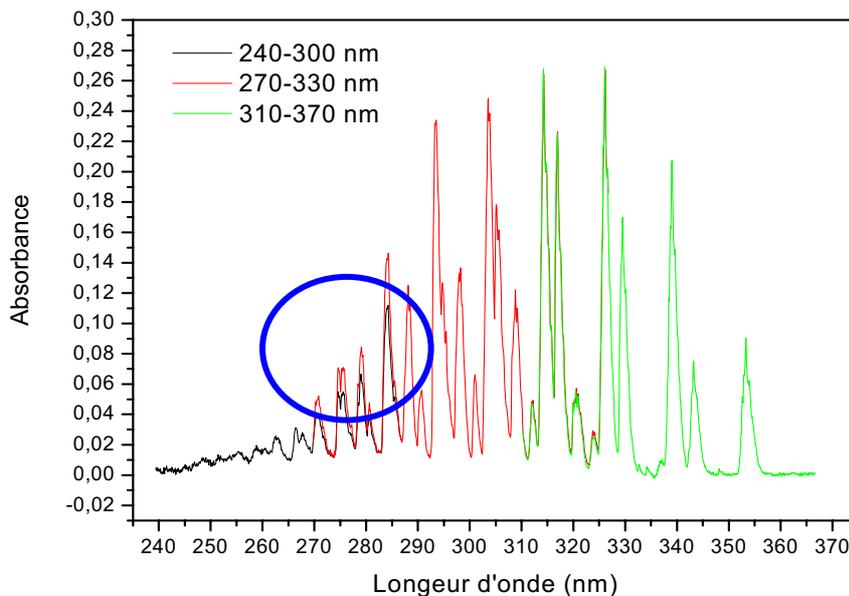
**Figure 36** : Aberration chromatique

Il est possible de compenser cette aberration soit en constituant un doublet (association d'une lentille convergente et d'une lentille divergente faites de verres différents), soit en utilisant un miroir sphérique. Nous avons donc remplacé la lentille chromatique (L1 sur la **Figure 26**) par un miroir sphérique de distance focale de 75 mm (M5 sur la **Figure 37**).



**Figure 37** : Nouveau dispositif optique de la voie UV-visible

Suite à ce remplacement, nous avons alors obtenu des spectres de bien meilleure qualité au niveau de la ligne de base. Cependant, ces spectres possèdent toujours des artefacts : les différentes zones acquises avec différentes positions du monochromateur ne se recouvraient toujours pas (cf. **Figure 38**).



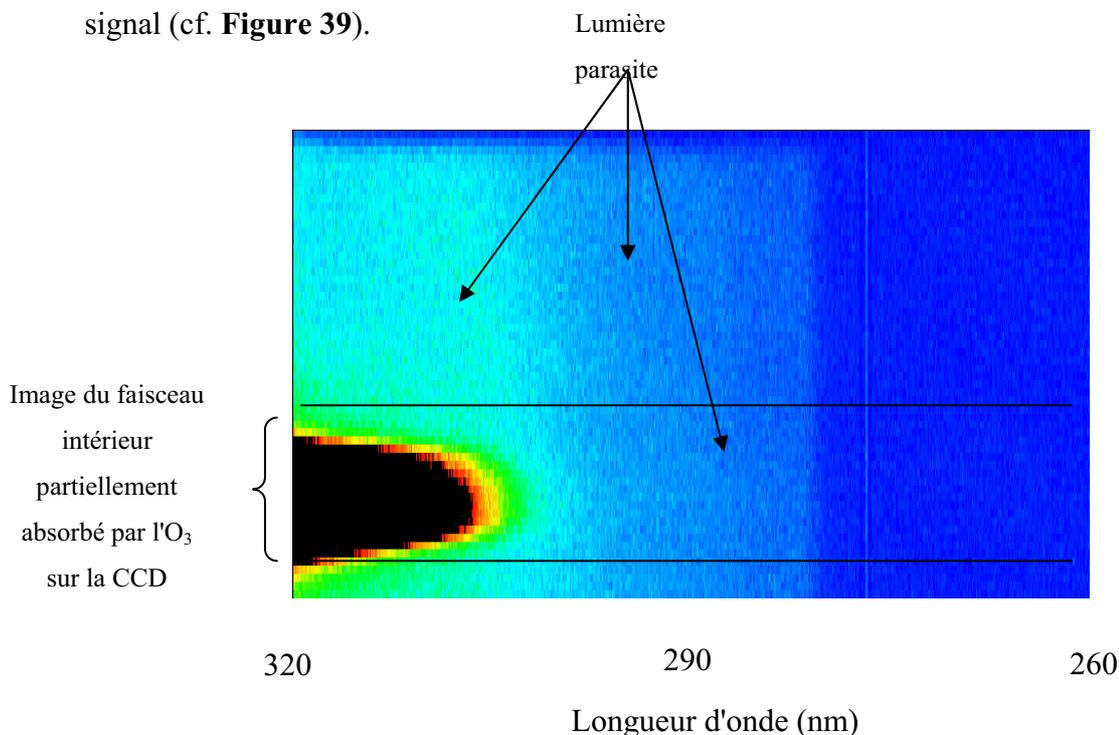
**Figure 38** : Phénomène de non recouvrement des différentes zones acquises avec différentes positions du monochromateur observé dans le spectre ultraviolet du formaldéhyde

## 2.5. *Lumière parasite*

### 2.5.1. Amélioration du dispositif

Ce phénomène de non recouvrement était surtout observable dans les zones de plus basses longueurs d'onde, en dessous de 300 nm (cf. **Figure 38**). Nous avons alors pensé qu'il pouvait y avoir de la lumière parasite dans notre système ultraviolet, phénomène souvent observable dans les expériences UV. Cette lumière parasite ne pouvant pas venir de la lumière extérieure au dispositif expérimental (naturelle ou artificielle) car l'ensemble des expériences UV-visible s'effectuait dans le noir, nous avons alors supposé que cette lumière parasite provenait de photons issus de la source du système UV-visible et ce plus précisément des photons venant du visible car la lampe à xénon est beaucoup plus intense dans le visible que dans l'UV (cf. **Figure 34**).

Différents tests ont été effectués pour vérifier cette hypothèse. Tout d'abord, nous avons introduit une grande quantité d'ozone (30 ppm) dans la chambre pour saturer le spectre UV de l'ozone (absorbance voisine de 50 à 260 nm) et fait l'acquisition de l'image de l'intensité des photons mesurée par la CCD entre 260 et 320 nm pour vérifier que l'ozone absorberait tout le signal (cf. **Figure 39**).



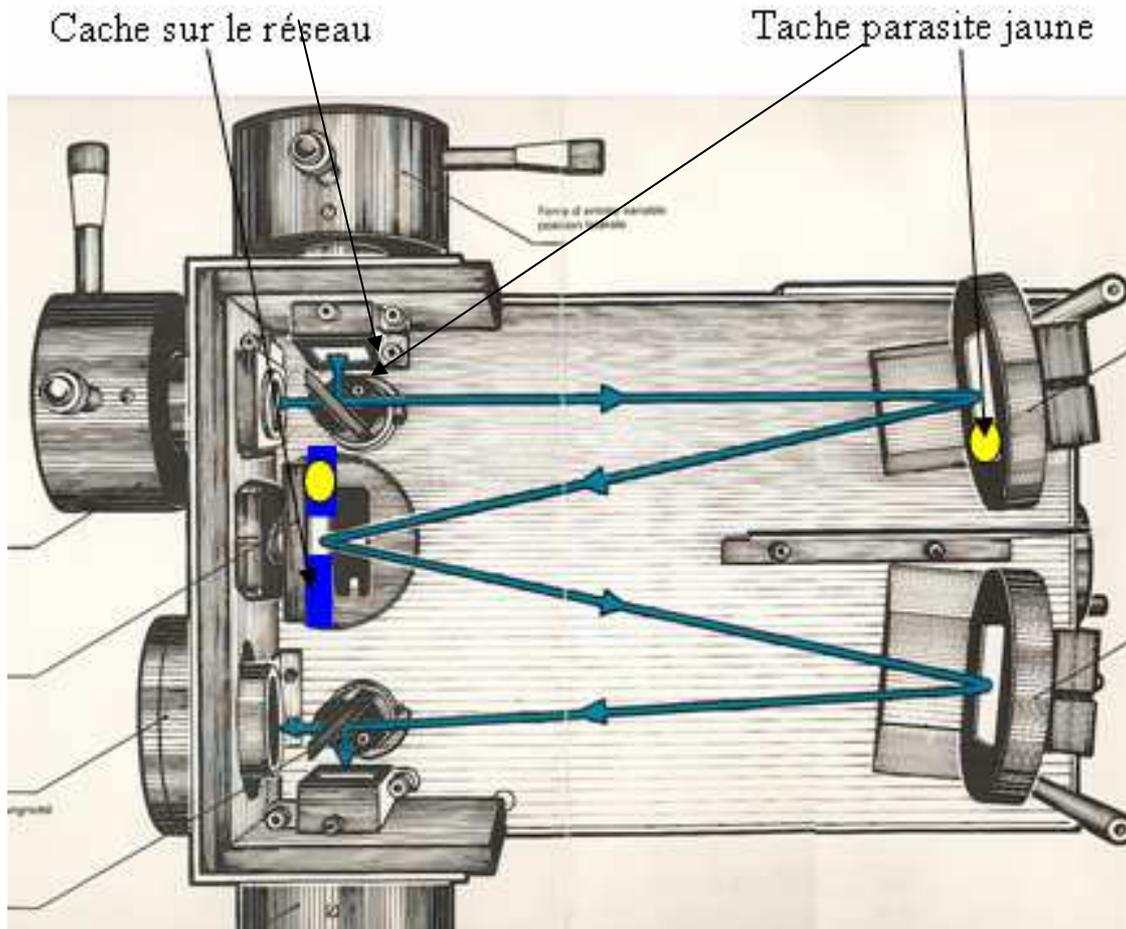
**Figure 39** : L'image de l'intensité des photons mesurés par la CCD entre 260 et 320 nm quand la chambre est saturée en ozone

Sur cette image, nous pouvons voir que le faisceau intérieur (en bas de l'image) est partiellement absorbé par l'ozone entre 260 et 300 nm. Cependant, nous pouvons constater qu'une partie de la CCD est éclairée par une lumière non focalisée. En effet, bien que l'ozone soit sensé tout absorber entre 260 et 300 nm, il reste des photons dans la région de 280 à 320 nm.

Différents tests ont également été effectués avec des filtres passe haut supprimant tout le signal en dessous d'une longueur d'onde bien précise. En particulier, différents filtres avec des limites inférieures variables ont été utilisés (325, 335, 385 nm). Par exemple, le filtre à 325 nm permet de couper tous les photons venant de longueurs d'onde inférieures à 325 nm. L'intensité de la lumière parasite était identique quelque soit le filtre utilisé. Suite à ce résultat, nous pouvons donc affirmer que la lumière parasite vient de longueurs d'onde supérieures à 385 nm.

De plus, en ouvrant le spectromètre, nous avons effectivement observé une tâche parasite sur le premier miroir du spectromètre qui est ensuite réfléchi sur le réseau (cf. **Figure 40**). Pour s'affranchir au maximum de cette lumière parasite, nous avons mis un cache troué sur le réseau (représenté en bleu sur la **Figure 40**) permettant au faisceau principal d'être réfléchi et empêchant des réflexions parasites. Ce cache a fortement permis de diminuer l'intensité de la tâche diffuse sur la CCD. Malgré ce cache, nous observons toujours de la lumière parasite (un fond continu et homogène sur toute la hauteur de la CCD) en quantité moindre sur l'image de la CCD.

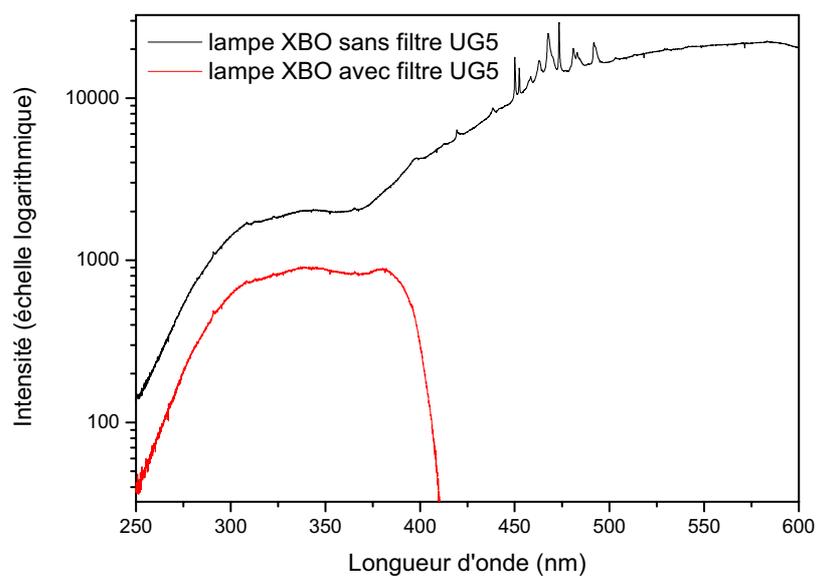
Par comparaison des différentes images de la CCD acquises pour différentes positions du monochromateur (270 nm, 300 nm et 340 nm), nous avons pu constater que la lumière parasite était plus importante lorsque le monochromateur est positionné sur 270 nm. Pour cette position, nous observons plus de lumière parasite dans la région de plus grande longueur d'onde, c'est-à-dire vers 300 nm.



**Figure 40** : Lumière parasite dans le spectromètre (figure d'après Jobin-Yvon)

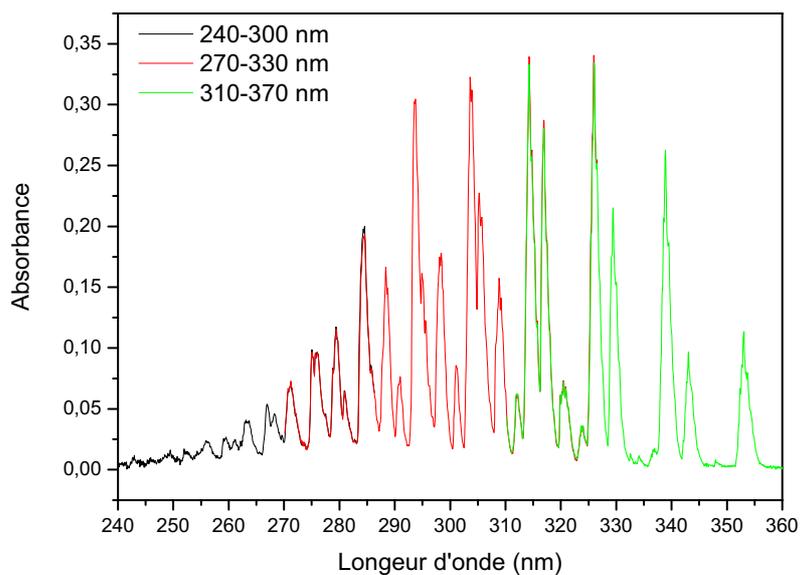
### 2.5.2. Utilisation d'un filtre pour limiter la lumière parasite

Pour limiter la lumière parasite due à la très grande intensité de la source dans la région du visible, nous avons donc choisi d'utiliser un filtre optique en verre coloré de type UG5 passe bas (Oriel) d'épaisseur de 3 millimètres et de 25,4 mm de diamètre placé dans le faisceau d'analyse. Celui-ci laisse passer le signal UV et coupe la lumière visible afin de diminuer la lumière parasite (cf. **Figure 41**). Le filtre UG5 coupe aussi une partie du signal en dessous de 400 nm mais cela ne pose pas un problème en soit il suffit d'augmenter le temps d'intégration, égal au temps d'ouverture de l'obturateur devant la caméra CCD.



**Figure 41** : Spectre de la lampe UV-visible avec et sans filtre en échelle logarithmique

Suite à ce changement, différents tests ont été effectués montrant que la lumière parasite était négligeable dans nos spectres (moins de 0,5 % de tout le signal). Grâce à ces améliorations du dispositif UV, les différentes zones dans les spectres UV se recouvrent enfin entre elles (cf. **Figure 42**).

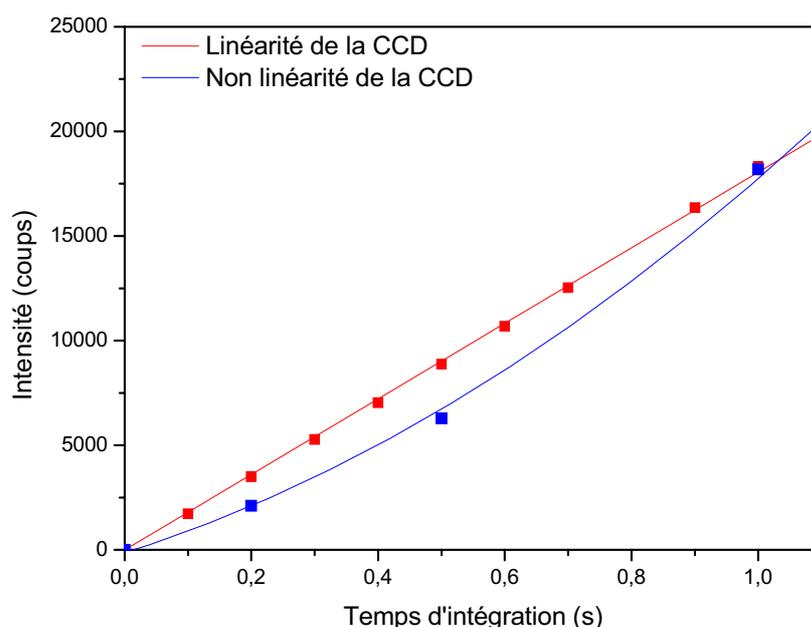


**Figure 42** : Spectre ultraviolet du formaldéhyde après toutes les améliorations

## 2.6. Linéarité du détecteur

Durant mes expériences d'intercalibration IR/UV, nous avons dû vérifier régulièrement la linéarité de notre détecteur UV car notre caméra CCD avait tendance à perdre sa linéarité. Cette non-linéarité peut engendrer des erreurs significatives pouvant atteindre 15 % dans nos expériences. Par conséquent, notre détecteur a été renvoyée plusieurs fois chez son fournisseur Jobin-Yvon pour réglage de la linéarité.

Pour vérifier la linéarité de réponse du détecteur, nous avons mesuré et tracé l'intensité du signal en fonction du temps d'exposition de la CCD. Si nous obtenons une relation linéaire entre l'intensité et le temps d'exposition, le détecteur est linéaire (cf. courbe rouge de la **Figure 43**). Lorsque ce n'était pas le cas (courbe bleue de la **Figure 43**), notre détecteur était renvoyé chez son fournisseur.

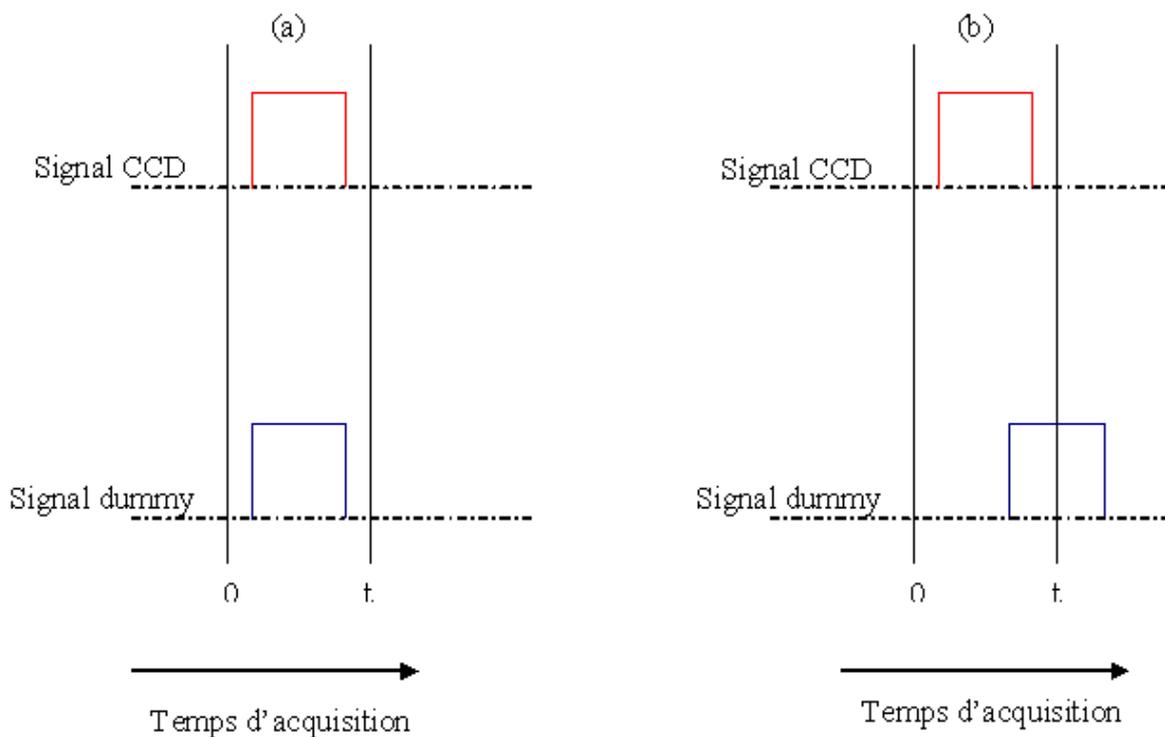


**Figure 43** : Exemple de linéarité et de non-linéarité de la caméra CCD

Chez le fournisseur Jobin Yvon, le réglage de la linéarité du détecteur a été effectué en suivant une procédure particulière sur les réglages de l'électronique du détecteur CCD. Ces réglages ont porté exclusivement sur le traitement du signal provenant du détecteur. Un amplificateur différentiel est utilisé pour augmenter la différence entre le signal provenant du registre de sortie de la caméra CCD et celui provenant d'un registre « factice » (ou « dark » ou

« dummy ») présent dans le détecteur quand la caméra ne reçoit aucun signal. Par conséquent, il est possible de mesurer en un temps  $t$  le signal (nombre d'électrons) reçu par le détecteur. Par exemple, la **Figure 44** présente des exemples de signaux (signal carré) à la sortie du détecteur en un temps  $t$ .

Les réglages ont consisté à modifier la mise en forme des deux signaux, à savoir le centrage du signal « dark » et le centrage du signal CCD. Dès lors que ces signaux sont centrés (cas (a) de la **Figure 44**), nous avons l'assurance de ne pas dévier vers les zones de non-linéarité des étages électroniques successifs. Au contraire si les signaux ne sont pas centrés (cas (b) de la **Figure 44**), nous avons plus de signal que prévu car le signal dark n'est pas soustrait dans son intégralité du signal CCD. Plus le temps d'exposition est grand plus le signal est important, par conséquent  $I=f(t)$  n'est pas une droite (cf. **Figure 43**).



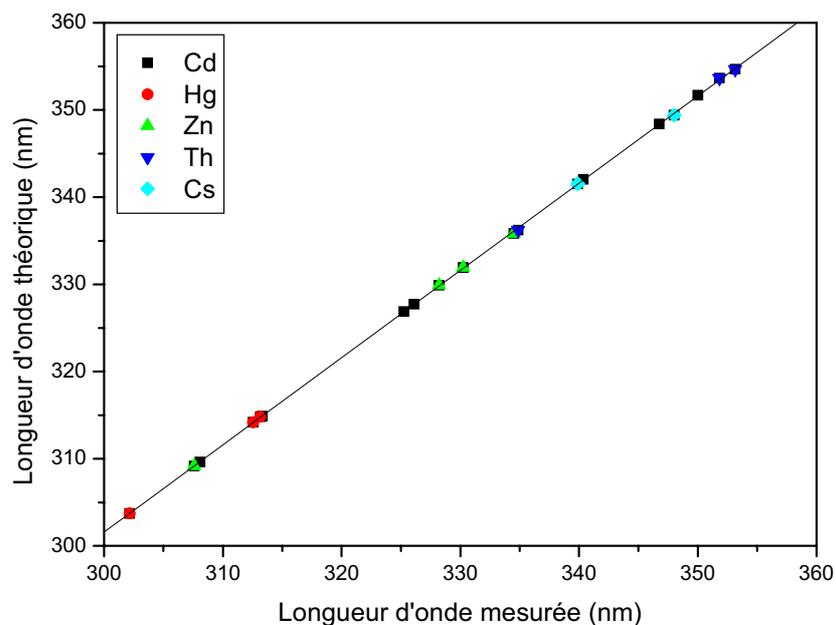
**Figure 44** : Exemples de signaux à la sortie de la caméra CCD (a) détecteur linéaire (b) détecteur non linéaire

La linéarité a une grande influence sur nos expériences. Si nous ne prenons pas soin de vérifier et corriger souvent ce paramètre, des risques d'erreurs significatives dans la mesure des spectres en absorbance peuvent apparaître dans nos expériences. Nous verrons par la suite

dans le cas de l'ozone l'influence que ce type d'erreur peut avoir sur les spectres (cf **partie 3 chapitre VIII § 3**).

## 2.7. Calibration en longueurs d'onde dans la région UV

L'échelle des longueurs d'onde du spectromètre UV-visible a été calibrée régulièrement avant chaque série d'expérience d'intercalibration. Cette calibration a été effectuée avec les références d'une trentaine de raies d'émissions du mercure, du zinc, du césium, du thallium et du cadmium. Les références des différentes raies d'émissions sont issues du NIST (National Institute of Standards and Technology). La CCD ne permet de détecter simultanément qu'une région spectrale de 60 nm. Nous avons donc calibré les longueurs d'onde sur chaque domaine utilisé pour l'acquisition de chaque spectre. Pour les différents domaines, nous avons tracé les droites de calibration  $\lambda_{\text{théo}} = f(\lambda_{\text{exp}})$ . La **Figure 45** présente un exemple de droite de calibration entre 300 et 360 nm. Chaque droite de calibration va nous servir à recalculer la longueur d'onde corrigée à partir de la longueur d'onde expérimentale. La précision des longueurs d'onde après calibration est meilleure que 0,03 nm d'après l'incertitude sur la pente donnée par  $t \times \sigma$ , où  $\sigma$  est l'écart type sur la pente et  $t$  est le paramètre de Student arrondi à 2. Le calcul des incertitudes est présenté en détail dans l'**annexe C**.



**Figure 45** : Exemple de droite de calibration des longueurs d'onde entre 300 et 360 nm



## Chapitre VI : Procédure expérimentale

---

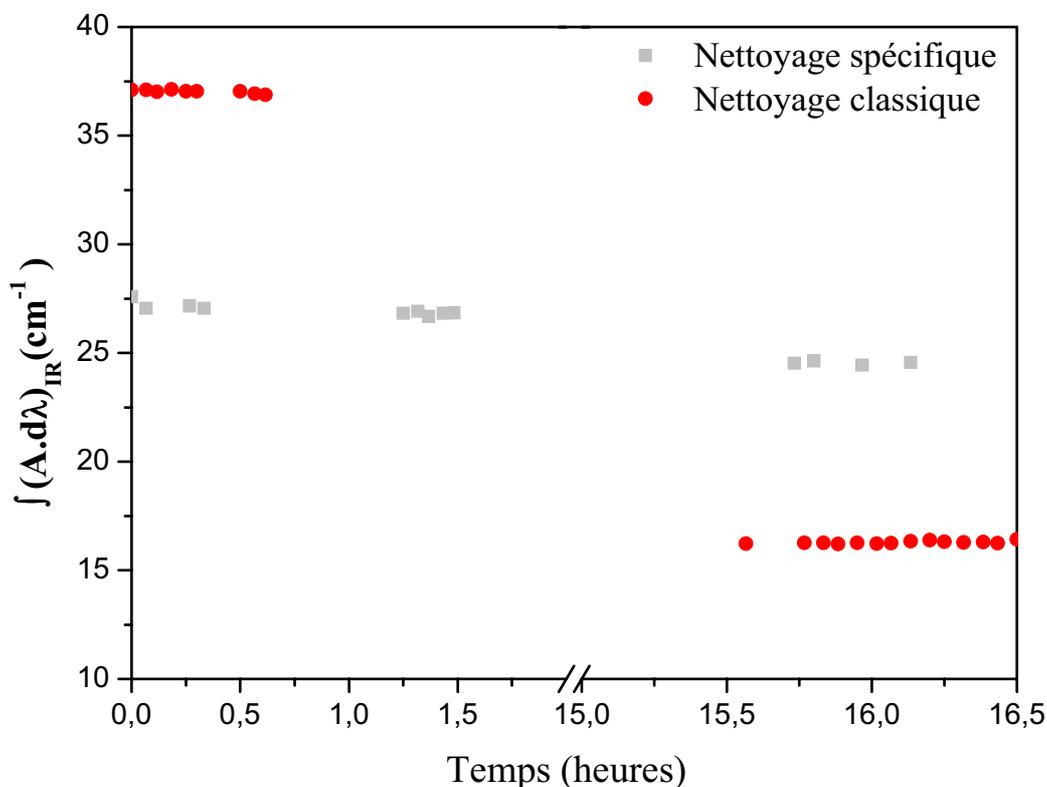
### 1. Nettoyage du réacteur

La procédure suivie pour chaque expérience commence par le nettoyage de la cellule. Ce protocole est plus ou moins strict en fonction du composé étudié. Pour le formaldéhyde et l'acide nitreux, le protocole de nettoyage classique (pompage + irradiation) décrit auparavant a été effectué.

Ce protocole de nettoyage est satisfaisant pour la plupart des molécules étudiées mais celui-ci est insuffisant pour étudier la spectroscopie de l'ozone ainsi que quelques expériences effectuées avec du brome car ces composés sont très réactifs et peuvent donc réagir avec n'importe quel composé chimique même en quantité infime se trouvant dans le réacteur. En réagissant avec les composés organiques, des composés organiques peuvent être formés et interférer avec les bandes des composés étudiées sur les spectres.

Un protocole de nettoyage strict a donc été mis en place spécialement pour l'ozone, de façon à nettoyer le réacteur de Pyrex. Le système de nettoyage consiste à remplir le réacteur avec un mélange d'O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (environ 100 mbar) et d'irradier ce mélange avec les lampes à vapeur de mercure ( $\lambda < 300$  nm) pendant au moins deux jours pour former de grandes quantités d'ozone et de radicaux O(<sup>1</sup>D) qui sont très réactifs. Puis, le réacteur est pompé en secondaire pendant un jour pour enlever toutes les molécules restantes qui peuvent être adsorbées sur les parois du réacteur. Cette procédure de nettoyage limite la réaction des molécules avec des impuretés telles que les composés organiques. Si besoin, c'est-à-dire si des absorptions ultraviolet ou infrarouge de composés résiduels apparaissent pendant l'acquisition des spectres UV et IR, le protocole de nettoyage est répété. Par exemple sur la **Figure 46**, l'ozone est plus ou moins stable dans la cellule en fonction du nettoyage effectué. Suite à un nettoyage classique, plus de la moitié de l'ozone a disparu dans la cellule au bout de 16 heures et de nombreux composés (formaldéhyde, acide formique, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone ...) sont apparus dans les spectres. Suite à un nettoyage spécifique, seulement 10 % de l'ozone disparaît au bout de 16 heures et surtout aucune impureté n'est apparue dans les spectres.

Cette perte minimale peut être attribuée à la réaction de l'ozone sur lui-même ( $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$ ) et non à des réactions avec des impuretés.



**Figure 46** : Courbe de stabilité de l'ozone après un protocole de nettoyage

Dans quelques expériences de titration chimique, nous avons du utiliser du brome ( $Br_2$ ) que nous avons photolysé. L'atome de brome étant un agresseur très puissant, il a fallu porter un grand soin au nettoyage de chaque cellule entre les différentes expériences. En effet, il pourrait réagir avec les espèces organiques se trouvant sur les parois de chaque cellule ce qui pourrait entraîner la formation de formaldéhyde ou d'autres produits d'oxydation qui rendrait la titration par le brome non quantitative. Avant les expériences de titration, la cellule a donc été nettoyée par photolyse répétée de petites quantités d'ozone dans 1 atm d'air jusqu'à ce qu'aucune formation de CO ni de  $CO_2$  ne soit plus observée.

Une fois le protocole de nettoyage achevé, le réacteur est pompé puis rempli avec de l'azote gazeux (à partir de l'évaporation d'azote liquide  $\geq 99,995\%$ , Linde) à pression atmosphérique et à température ambiante.

## 2. Génération et introduction des composés d'étude

### 2.1. *Le formaldéhyde et ses isotopes*

Le formaldéhyde et ses isotopes sont produits par la sublimation du paraformaldéhyde,  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . HCHO est obtenu à partir du paraformaldéhyde commercial (Fluka, pureté  $\geq 99,5\%$ ), DCDO (CDN ; 99,8 % d'atomes de D) et HCDO ont été synthétisés par Matthew S. Johnson (Université de Copenhague, Danemark). Le protocole de synthèse est donnée dans l'annexe B.

Deux procédés différents ont été utilisés pour introduire HCHO (DCDO ou HCDO) en phase gazeuse dans le réacteur.

- Soit HCHO est obtenu à partir du paraformaldéhyde (environ 40 mg) en le sublimant à 160°C dans une rampe à vide à très basse pression. Puis, il est injecté dans le réacteur par l'intermédiaire d'un ballon de 0,55 litre dont le contenu est poussé par un flux d'azote gazeux. Il est important de noter qu'en utilisant cette méthode, les pressions de formaldéhyde dans la rampe étant relativement élevées (de l'ordre de quelques mbar), une partie du formaldéhyde repolymérise sur les parois de la rampe sous vide et du ballon. Il est donc impossible par cette méthode de connaître précisément la quantité de formaldéhyde introduite dans le réacteur.
- Soit HCHO est obtenu à partir du paraformaldéhyde (environ 40 mg) en le sublimant à 160°C dans un tube en verre directement connecté à la chambre aidé par un flux d'azote gazeux. Par cette méthode, il nous est aussi difficile de connaître la quantité de formaldéhyde injecté par simple lecture de pression car la quantité injectée dans le réacteur est trop faible pour être lue avec précision par le baratron du réacteur (baratron de 1 à 1000 Torr) quand la chambre est à pression atmosphérique. Il nous est aussi impossible, lorsque l'injection se fait avec le réacteur sous vide, de déterminer précisément la quantité injecté par simple lecture de pression (baratron de  $10^{-4}$  à 1 Torr) à cause des remontées de pression dues aux fuites qui ne sont pas négligeable devant l'augmentation de pression due à l'injection du composé.

Cependant, il est important de noter qu'aucune impureté ou polymère de formaldéhyde n'ont été détectés dans des spectres IR ou UV en raison de la pression très basse de formaldéhyde dans le réacteur (environ 30 ppm).

## **2.2. L'ozone**

L'ozone a été produit de deux façons soit par un générateur d'ozone à décharge soit en photolysant de l'O<sub>2</sub> à 280 nm par des lampes à vapeur de mercure se trouvant à l'intérieur même du réacteur.

Le principe d'un générateur d'ozone ou ozoniseur est de créer une décharge électrique dans un flux d'oxygène pur (99,99 %, Air Liquide), ce qui entraîne la dissociation des molécules d'oxygène et leur recombinaison en ozone. Le pourcentage d'oxygène transformé en ozone dépend de l'intensité du champ électrique appliqué, il est généralement dans nos expériences de l'ordre de 0,5 %. Pour générer des mélanges d'O<sub>3</sub> dans de l'azote à 20 ppm, quelques millibars d'un mélange O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> sont introduits dans le réacteur. Trois générateurs d'ozone de différentes puissances (Ozomax, Kaufmann Umwelttechnik, Wedeco) ont été utilisés au cours de nos expériences.

Pour la deuxième méthode, une dizaine de mbar d'oxygène pur (99,99 %, Air Liquide) sont introduits puis photolysés avec des lampes à vapeurs de Hg ( $\lambda < 300$  nm) et le temps de photolyse est choisi de façon à produire la quantité d'ozone voulue. Par exemple, si 10 mbar d'oxygène sont introduits dans la cellule au bout d'une demi-heure de photolyse environ 7 ppm d'ozone sont formées.

Ces deux méthodes permettent de former de l'ozone dans de l'oxygène complété à pression atmosphérique avec du diazote. Les générateurs d'ozone sont beaucoup plus rapides mais moins précis que les lampes à Hg. De plus, la concentration d'ozone dans le réacteur n'est pas précisément connue dans le réacteur que l'une ou l'autre des méthodes soient utilisées car pour les deux méthodes on obtient un mélange d'O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>.

## **2.3. L'acide nitreux**

Plusieurs méthodes permettant de générer l'acide nitreux sont proposées dans la littérature (Cox, 1974; Vecera et Dasgupta, 1991; Febo et al., 1995). Nous avons décidé d'utiliser la méthode introduite par Cox (1974). La génération de HONO est basée sur la réaction entre

l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gazeux et le nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) en solution, suivant la réaction :



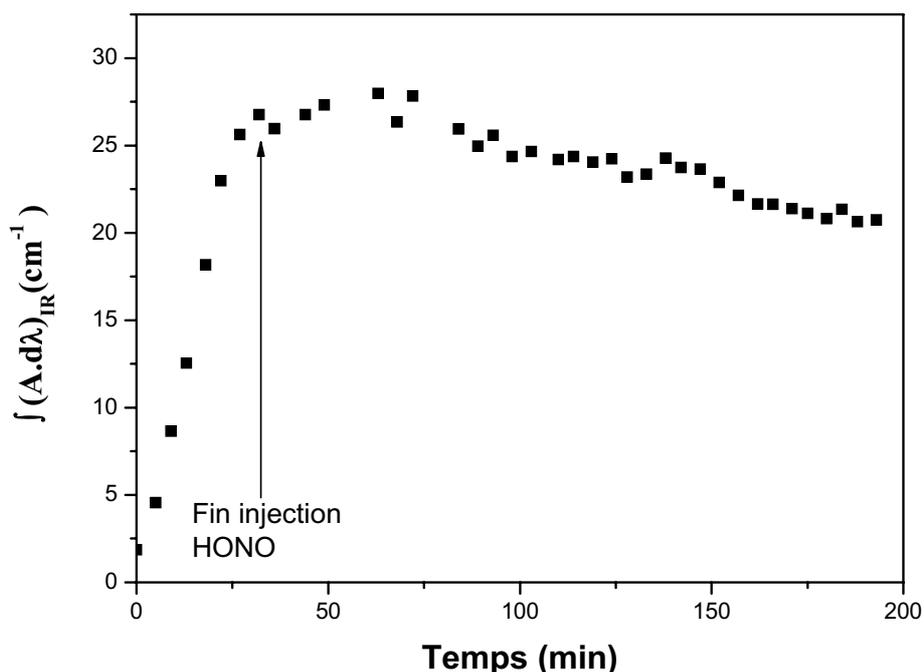
La synthèse consiste à ajouter goutte à goutte 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 10 % à une solution de 50 mL  $\text{NaNO}_2$  à 0,1 mol/L (1,4g de cristaux dans 200mL d'eau ultrapure) dans un ballon tricol (cf. **Figure 47**). Un gaz vecteur, du diazote, passe à travers le ballon et entraîne avec lui l'acide nitreux formé dans le réacteur. Pour enrichir le mélange en acide nitreux par rapport à l'eau, le ballon est placé dans un bain réfrigérant eau-glace. L'introduction de HONO dans le réacteur dure au maximum 30 minutes et est réalisée dans le noir afin d'éviter sa photolyse. Cependant, cette synthèse ne forme pas uniquement l'acide nitreux. En effet, il se décompose très rapidement en réagissant sur lui-même (*Chan et al., 1976*) pour donner principalement  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Nous aurons donc dans la cellule des quantités de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  qui vont interférer et entraîner des incertitudes sur les spectres UV et IR de HONO. Une méthode spécifique sera donc utilisée pour effectuer l'analyse des spectres UV de l'acide nitreux (cf. **partie 2 chapitre VI § 4.2**).



**Figure 47** : Photographie du montage de la synthèse de l'acide nitreux

Nous avons tenté de palier à l'interférence de l'eau en ajoutant, en aval du ballon de synthèse, un piège contenant tout d'abord de la silice puis, du chlorure de calcium qui sont des composés hydrophiles. Cependant, ces essais n'ont pas été concluants car l'acide nitreux se décomposait dans ces pièges.

Nous avons étudié la stabilité dans le temps du système de génération en réalisant une série de spectres infrarouges de courte durée dans le but de suivre la quantité de l'acide nitreux dans la chambre pendant trois heures (cf. **Figure 48**). Sa quantité n'est pas vraiment stable et nous observons une durée de vie de l'acide nitreux dans le réacteur d'environ 10 heures. Cette perte peut être due à la réaction de l'acide nitreux sur lui-même. Cependant, étant donné que les spectres infrarouge et ultraviolet sont réalisés simultanément, la décroissance est la même dans les deux domaines. Par conséquent, cela ne pose pas de problèmes pour nos expériences d'intercalibration de l'acide nitreux.

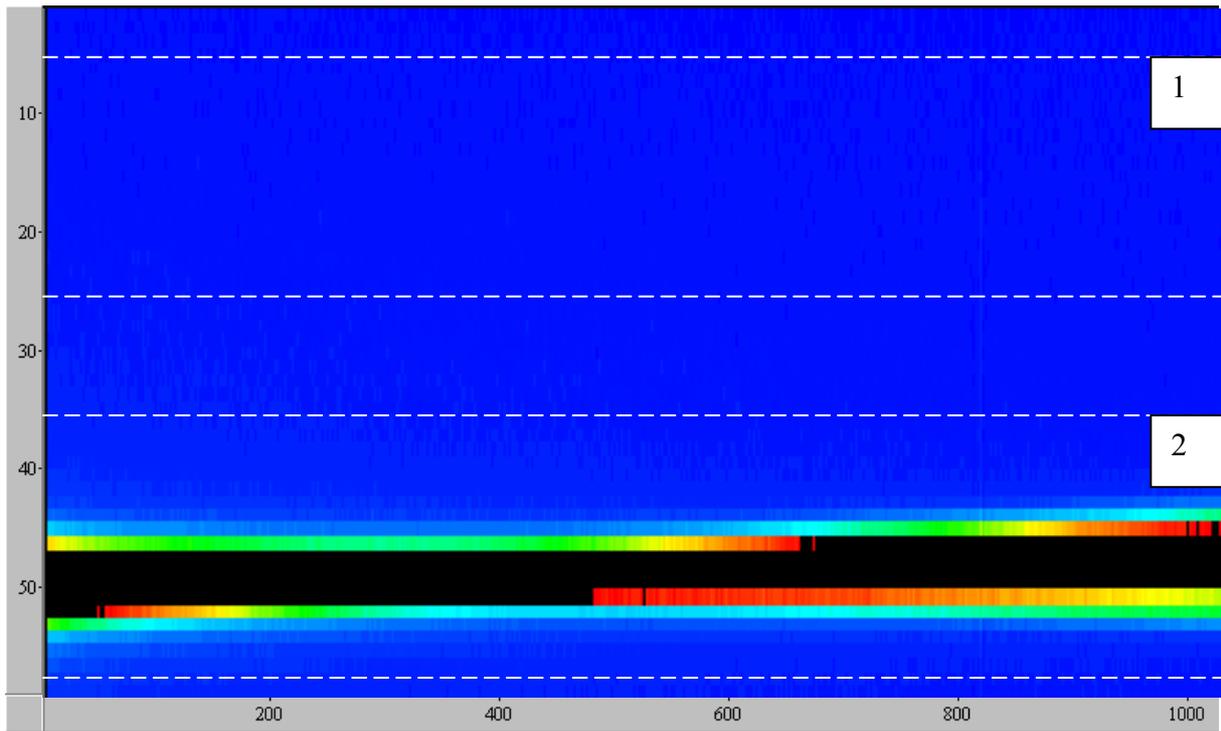


**Figure 48** : Courbe de stabilité de l'acide nitreux dans le réacteur

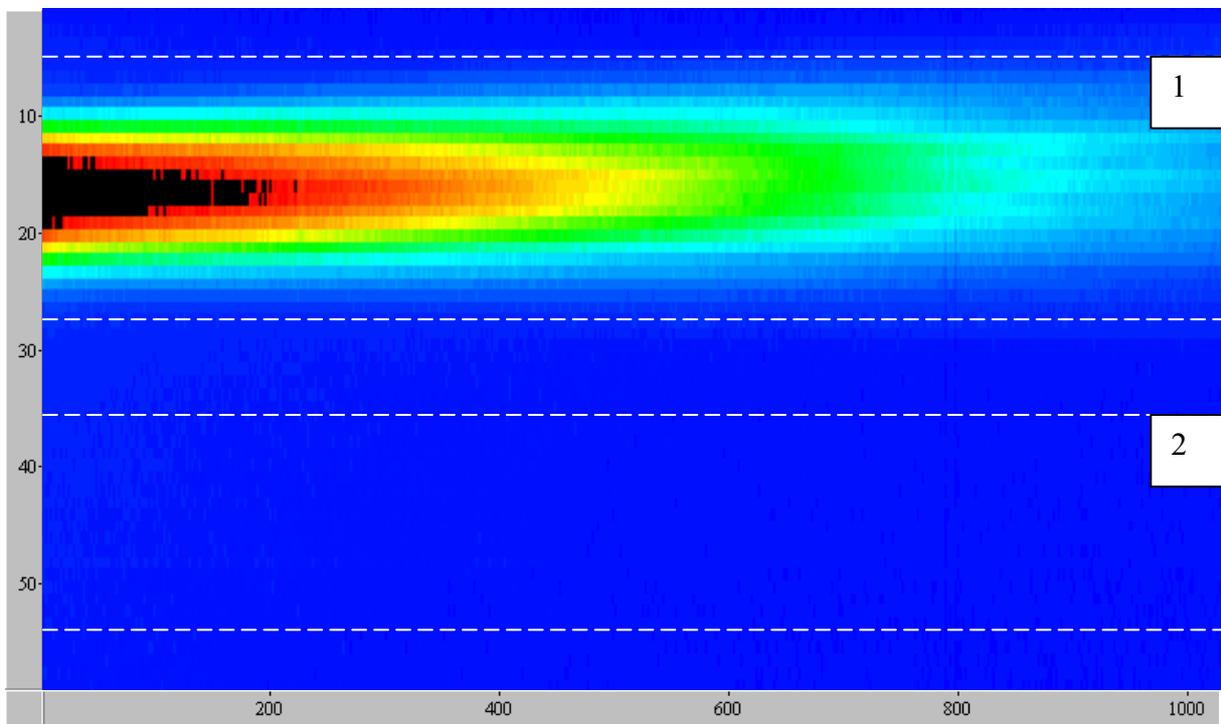
### 3. Acquisition des spectres

Comme vu précédemment (cf. **partie 1 chapitre IV § 1.3**), un système « double faisceau » a été développé. Le faisceau émis par la source est divisé en deux : le faisceau intérieur rentre dans la cellule optique pour la mesure (en bleu sur la **Figure 37**) et le faisceau extérieur (en rouge sur la **Figure 37**) permet le suivi des fluctuations de la source UV pendant l'expérience. Pour acquérir les spectres ultraviolet, il faut régler les faisceaux intérieur et extérieur afin qu'ils soient bien parallèles, mais également suffisamment séparés l'un de l'autre et bien répartis sur la hauteur de la caméra (cf. **Figure 27**) en réglant les différentes optiques UV (cf. **Figure 37**). Ensuite, le temps d'intégration, égal au temps d'ouverture de l'obturateur devant la caméra CCD, est réglé pour les différents domaines de longueurs d'onde. Le but est que le signal soit compris entre 5 000 et 30 000 coups pour ne pas avoir de problème de saturation car dans cette gamme de coups, la CCD a une réponse linéaire au signal en fonction du nombre de photons.

Une fois les réglages effectués, les spectres IR et UV sont acquis simultanément. L'acquisition d'un spectre IR à une résolution de  $0,08 \text{ cm}^{-1}$  prend environ deux heures pour avoir un bon signal sur bruit (au minimum 700 accumulations doivent être effectuées). Tout au long du spectre infrarouge, nous procédons à l'acquisition de plusieurs spectres de référence UV d'une centaine d'accumulation et durant quelques minutes en moyenne. Pour cela, tout d'abord, nous acquérons simultanément les faisceaux extérieur  $(I_0)_{\text{ext}}$  et intérieur  $(I_0)_{\text{int}}$  (cf. **Figure 27**). Cependant, la CCD ayant une très petite hauteur (2 mm), les faisceaux détectés sont très proches, et donc interfèrent l'un sur l'autre très légèrement. Nous en tiendrons compte et corrigerons cela par la mesure de cette « bavure ». La « bavure » du faisceau intérieur sur le faisceau extérieur est mesurée en cachant ce dernier (cf. **Figure 49**) et celle du faisceau extérieur sur le faisceau intérieur est mesurée en cachant ce dernier (cf. **Figure 50**).



**Figure 49** : Image de la caméra CCD avec le faisceau intérieur caché. Le faisceau au dessus correspond à la « bavure » du faisceau extérieur (dans la zone 1) et celui du dessous correspond au faisceau extérieur (dans la zone 2)



**Figure 50** : Image de la caméra CCD avec le faisceau extérieur caché. Le faisceau au dessus correspond au faisceau intérieur (dans la zone 1) et celui du dessous correspond à la « bavure » du faisceau intérieur (dans la zone 2)

Après l'acquisition des spectres de référence IR et UV, le composé à étudier est introduit dans le réacteur suivant les différentes méthodes décrites ci-dessus (cf. **partie 2 chapitre VI § 2**). Il est préférable d'attendre environ 30 minutes après l'injection de chaque composé pour que la concentration dans le réacteur soit bien homogène. Il est important de noter que par les différentes méthodes d'injection et due à l'instabilité de nos composés, la concentration de nos composés d'étude n'est pas précisément connue. Cependant, cela n'est pas un problème dans notre cas car l'objectif principal de cette étude est d'intercalibrer les spectres ultraviolet et infrarouge de l'ozone, du formaldéhyde (et de ses isotopes) et de l'acide nitreux et de ne pas déterminer leurs sections efficaces absolues.

Finalement, les spectres UV et IR des différents composés sont acquis simultanément dans l'enceinte de la même façon que celle exposée précédemment pour la référence et les absorbances  $A$  sont obtenues par le calcul  $A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$ .

## 4. Traitement des données

### 4.1. Exploitation des spectres infrarouges

Dans le domaine infrarouge, le logiciel d'acquisition calcule directement des spectres en absorbance à partir de  $\ln(I_0/I)$ . Pour la majorité de nos spectres infrarouges, aucune impureté n'a été observée. Cependant dans quelques spectres, malgré toutes les précautions prises (purge du système optique IR avec de l'azote), des bandes d'absorption de l'eau ont été observées. Dans ce cas particulier, ces bandes résiduelles d'eau ont été soustraites proprement de nos spectres à partir d'un spectre de référence de l'eau (*Rothman et al., 1998*).

Pour certaines expériences présentant un mélange de composés, une procédure globale d'ajustement des spectres IRTF a été effectuée, il s'agit du programme MALT, développé par *Griffith (1996)*. Ce programme permet de décomposer un spectre expérimental d'un mélange d'espèces absorbantes à partir des spectres des composés purs et d'obtenir ainsi les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans le mélange. Basé sur la méthode des moindres carrés, il procède à l'ajustement de différents paramètres (fonction d'appareil, concentrations des espèces, ligne de base) de façon à minimiser le résidu entre le

spectre expérimental et le spectre simulé. Une routine permet également de recalculer un spectre à n'importe quelle température et pression à partir des paramètres spectroscopiques disponibles dans les bases de données telles que HITRAN (*Rothman et al., 2005a*).

## 4.2. Exploitation des spectres ultraviolets

Contrairement au domaine infrarouge, nous n'obtenons pas directement l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Une procédure spécifique permettant de calculer les absorbances des composés dans le réacteur en ayant pris soin de corriger des fluctuations d'intensité de la source et des « bavures » des faisceaux intérieur et extérieur est utilisée pour obtenir l'absorbance dans le domaine ultraviolet.

La première étape du traitement des données consiste à corriger les faisceaux de référence  $I_0$  de leurs « bavures » respectives :

$$\begin{aligned} (I_0)_{\text{int corr}} &= (I_0)_{\text{int}} - (I_{\text{bavure}})_{\text{extérieur/intérieur}} \\ (I_0)_{\text{ext corr}} &= (I_0)_{\text{ext}} - (I_{\text{bavure}})_{\text{intérieur/extérieur}} \end{aligned} \quad (40)$$

Pour corriger les variations d'intensité de la source, nous faisons intervenir la fonction de transfert  $F$ , qui possède l'avantage d'être constante au cours du temps. Elle est calculée à partir des faisceaux  $(I_0)_{\text{int corr}}$  et  $(I_0)_{\text{ext corr}}$  qui correspondent aux intensités mesurées simultanément pour les faisceaux intérieur et extérieur, corrigés des « bavures » :

$$F = \frac{(I_0)_{\text{int corr}}}{(I_0)_{\text{ext corr}}} \quad (41)$$

Cette fonction de transfert correspond au rapport des intensités des faisceaux intérieur et extérieur après avoir été séparés par la séparatrice. La différence d'intensité entre les deux faisceaux dépend de l'absorption des différents miroirs présents sur le parcours des deux faisceaux.

Après l'introduction du composé dans la cellule, des spectres  $(I)_{\text{int}}$  et  $(I)_{\text{ext}}$  ont été également acquis. Nous procédons de la même manière que la référence pour corriger les « bavures » :

$$\begin{aligned} (I)_{\text{int corr}} &= (I)_{\text{int}} - (I_{\text{bavure}})_{\text{extérieur/intérieur}} \\ (I)_{\text{ext corr}} &= (I)_{\text{ext}} - (I_{\text{bavure}})_{\text{intérieur/extérieur}} \end{aligned} \quad (42)$$

Un spectre de référence "virtuel"  $(I_0)_{\text{vir}}$  est alors calculé par la formule :

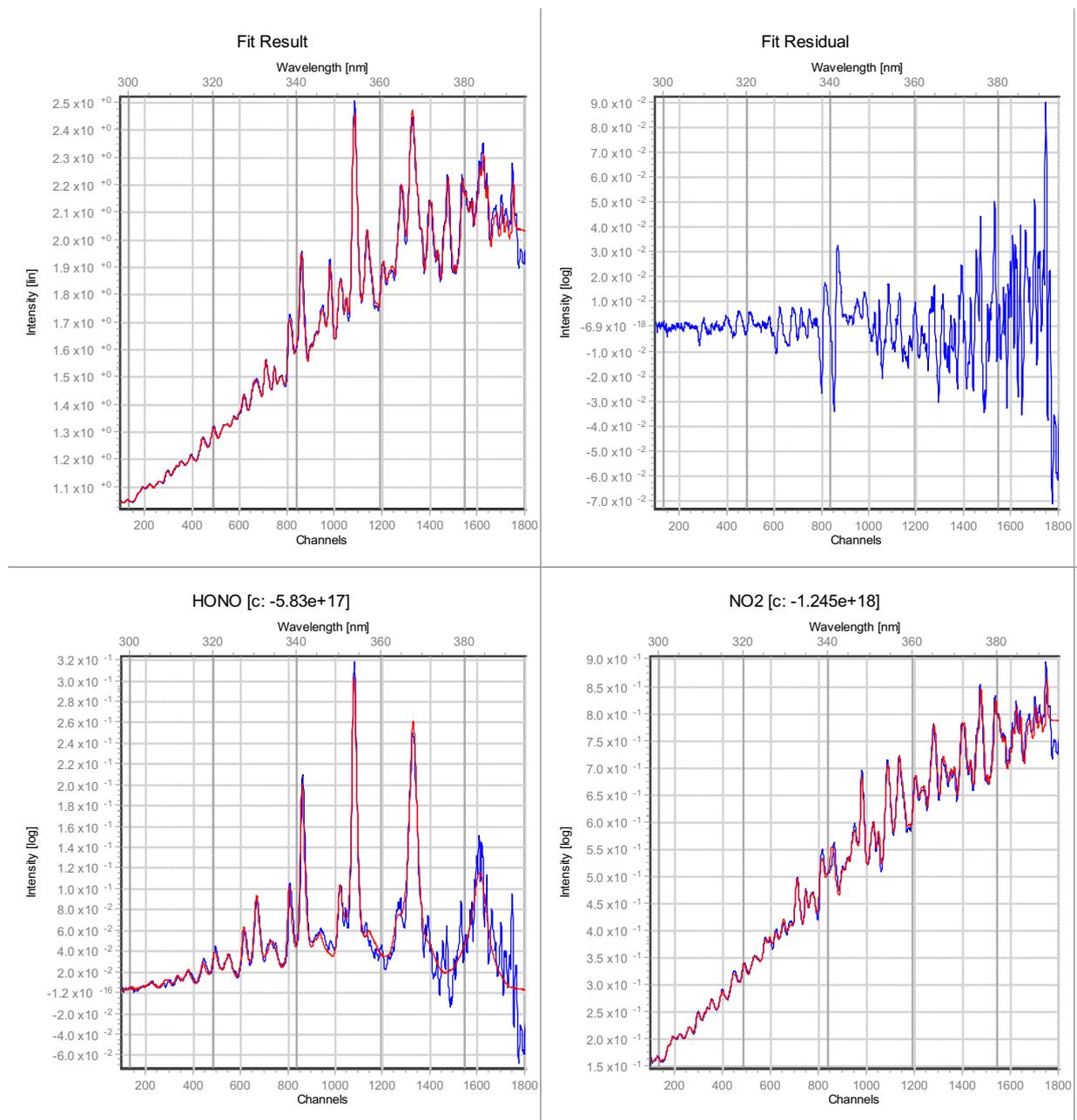
$$(I_0)_{\text{vir}} = F \times (I)_{\text{ext corr}} \quad (43)$$

Ce spectre virtuel correspond au spectre de référence sans composé qui aurait été acquis au même moment que le spectre  $(I)_{\text{int corr}}$ .

Finalement, l'absorbance  $A$  est calculé en utilisant :

$$A = \ln \left( \frac{(I_0)_{\text{vir}}}{(I)_{\text{int corr}}} \right) \quad (44)$$

Lorsque des impuretés sont présentes dans le mélange et absorbent dans le même domaine spectral que le composé d'étude, il n'est pas alors possible d'intégrer directement la bande d'absorption. Dans ce cas, un logiciel de traitement de spectres, DOASIS a été utilisé (*Kraus, 2003*). Ce logiciel nous permet de décomposer les spectres « mélange », en composante élémentaire et de fournir à partir des spectres de la littérature en sections efficaces, les concentrations des différentes espèces. Un exemple de spectre mélange ( $\text{NO}_2$  et HONO) est traité sur la **Figure 51**.



**Figure 51 :** Capture d'écran du logiciel DOASIS présentant l'ajustement des spectres (en rouge) en sections efficaces de NO<sub>2</sub> et HONO à un spectre acquis (en bleu) au cours d'une expérience.

**3<sup>ème</sup> partie : INTERCALIBRATION DE  
SPECTRES IR ET UV**

Un certain nombre d'étude spectroscopiques a porté sur la détermination des sections efficaces d'absorption IR et UV des trois composés sources du radical OH• dans l'atmosphère. Malgré ces études, des incertitudes persistent concernant les sections efficaces d'absorption de ces composés. De plus, peu d'études ont vérifié la cohérence des paramètres spectroscopiques entre les deux domaines IR et UV. C'est pourquoi afin d'améliorer la cohérence et la précision des sections efficaces, des études d'intercomparaison IR/UV de laboratoire ont été effectuées qui sont indispensables aux mesures atmosphériques et aux modèles photochimiques.

Pour l'ensemble de nos composés, il est difficile dans nos conditions expérimentales de connaître précisément la quantité injectée de composé dans le réacteur par simple lecture de pression. Par conséquent, dans le cadre de cette étude, nous avons commencé par réaliser des intercalibrations "relatives", afin de nous affranchir de la mesure de la pression qui constitue une importante source d'erreur. Ces intercalibrations "relatives" ont permis d'identifier, parmi l'ensemble des données de la littérature, les valeurs en accord entre l'ultraviolet et l'infrarouge. Comme nous avons pu le voir dans la littérature, les sections efficaces UV sont généralement moins bien connues que les données IR pour de nombreuses molécules atmosphériques, en particulier pour l'acide nitreux et le formaldéhyde. Nos études d'intercomparaison IR/UV nous ont permis ainsi de déterminer plus précisément les sections efficaces UV à partir de celles du domaine infrarouge. Suite aux résultats obtenus par les intercalibrations "relatives", pour le formaldéhyde et ses isotopes, des calibrations absolues ont été effectués pour obtenir de nouvelles valeurs de sections efficaces précises et cohérentes entre les deux domaines.

Les expériences d'intercomparaison IR/UV se sont déroulées à température ambiante et à pression atmosphérique dans la chambre de simulation atmosphérique du LISA présentée précédemment, qui sert de cellule optique commune aux deux voies d'analyse spectroscopiques. Nous avons effectué des expériences en acquérant simultanément des spectres UV et IR au sein de la cellule optique. Les composés que nous avons étudié sont le formaldéhyde, ses isotopes deutérées, l'ozone et l'acide nitreux.

## Chapitre VII : Intercalibration IR/UV du formaldéhyde

---

Dans la littérature, nous avons pu voir en première partie dans le domaine infrarouge que quatre des  $IBI_{IR}$  du formaldéhyde de  $1660-1820\text{ cm}^{-1}$ , qui sont ceux publiés par *Nakanaga et al. (1982)*, *Klotz et al. (2004)*, *Sharpe et al. (2004)* et *Herndon et al. (2005)* sont cohérents entre eux à 5 % près. Au contraire, la cinquième valeur (*Hisatsune et Eggers 1955*) est environ 25 % plus basse. Sur la région de  $2600\text{ à }3100\text{ cm}^{-1}$ , deux études sont en accord entre elles à 5 % et la troisième de *Hisatsune et Eggers (1955)* est environ 25 % plus basse. En conséquence, nous pouvons conclure qu'il y a un excellent accord entre les données IR exceptées celle publiée par *Hisatsune et Eggers (1955)* (cf. **partie 1 chapitre III § 2.4.1**).

Au contraire dans le domaine ultraviolet, des différences systématiques entre les différentes études UV de laboratoire (*Cantrell et al., 1990*; *Rogers, 1990*; *Meller et Moortgat, 2000*; *Co et al., 2005*; *Pope et al., 2005*; *Smith et al., 2006*) ont été observées. En effet, les sections efficaces publiées par *Meller et Moortgat (2000)*, *Co et al. (2005)*, *Pope et al. (2005)* et *Smith et al. (2006)* sont environ 20 % plus hautes que celles de *Cantrell et al. (1990)* et de *Rogers (1990)* (cf. **partie 1 chapitre III § 2.4.2**). Par conséquent, il s'avère qu'une meilleure connaissance des sections efficaces UV du formaldéhyde est nécessaire.

De plus, à notre connaissance aucune étude de laboratoire n'a jamais vérifié l'uniformité entre les sections efficaces dans les deux gammes spectrales, empêchant des comparaisons vraiment significatives des profils de concentration du formaldéhyde obtenus par des mesures spectrométriques dans les deux régions spectrales. Par conséquent, nous nous proposons donc de déterminer de nouvelles sections efficaces du formaldéhyde essentiellement dans le domaine UV et de vérifier la cohérence entre les sections efficaces IR et UV en effectuant une d'intercalibration IR/UV du formaldéhyde.

A notre connaissance, il n'y a aucune étude dans la littérature sur les sections efficaces UV des isotopes deutérés du formaldéhyde (HCDO et DCDO) et nous ne comptons qu'une seule étude sur les sections efficaces IR de DCDO (*Nakanaga et al., 1982*). Par conséquent, la détermination des sections efficaces UV et IR du formaldéhyde a été étendue à ces isotopes deutérés pour essayer d'expliquer l'enrichissement en deutérium de l'hydrogène moléculaire atmosphérique par étude des différents processus de formation et de puits de ces trois isotopes (cf. **partie 1 chapitre III § 3.3**).

# 1. Intercalibration relative

## 1.1. Bilan des expériences

Dans un premier temps, nous avons mené une intercalibration relative afin de vérifier la cohérence des paramètres spectraux ultraviolet et infrarouge présents dans la littérature. Au sein de la chambre de simulation du LISA, seize expériences d'intercomparaison avec différentes concentrations (de 9 à 27 ppm) de formaldéhyde ont été menées en acquérant simultanément des spectres UV et IR. Ces expériences ont été effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante ( $T = 294 \pm 2$  K). Les conditions expérimentales de chaque expérience d'intercalibration du formaldéhyde sont répertoriées dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15** : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV du formaldéhyde effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante ( $T = 294 \pm 2$  K)

Expériences	[HCHO] approximative (ppm)	Paramètres IR		Paramètres UV		
		Domaine spectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	Trajet optique infrarouge (m)	Domaine spectral (nm)	Position du monochromateur (nm)	Trajet optique ultraviolet (m)
1	9	1660-1820	12	240-370	270, 310 et 340	72
2	12					
3	14					
4	15					
5	18					
6	20					
7	20					
8	21					
9	22					
10	23					
11	23	2600-3100	36			
12	10					
13	14	900-3200	12			
14	19					
15	26					
16	27					

Ce même travail a été étendu aux isotopes deutérés du formaldéhyde (HCDO et DCDO) dans le cadre d'une collaboration avec Pr. Claus Jorgen Nielsen (Université d'Oslo, Norvège) et Dr. Matthew S. Johnson (Université de Copenhague, Danemark) pour essayer d'expliquer l'enrichissement en deutérium de l'hydrogène moléculaire atmosphérique (cf. **partie 1 chapitre III § 3.3**). Au total, neuf et quatre expériences ont été menées pour HCDO et DCDO, respectivement. Pour acquérir l'intégralité des spectres UV du formaldéhyde (et de ses isotopes) s'étendant de 240 à 360 nm, trois positions du monochromateur ont été utilisées

centrées à 270, 300 et 330 nm. Différents domaines spectraux IR ont été utilisés pour acquérir les principales bandes d'absorption du formaldéhyde (et de ses isotopes). Pour avoir des absorbances compatibles dans les deux domaines et du fait que le formaldéhyde (et ses isotopes) absorbe beaucoup plus dans le domaine IR que dans le domaine UV, la majorité des expériences d'intercalibration IR/UV du formaldéhyde a été acquies avec le trajet minimum de 12 m dans le domaine IR et le trajet optimal de 72 m dans le domaine UV. Le récapitulatif des conditions expérimentales des expériences d'intercalibration IR/UV de HCDO et DCDO est répertorié dans le **Tableau 16** et **Tableau 17**, respectivement.

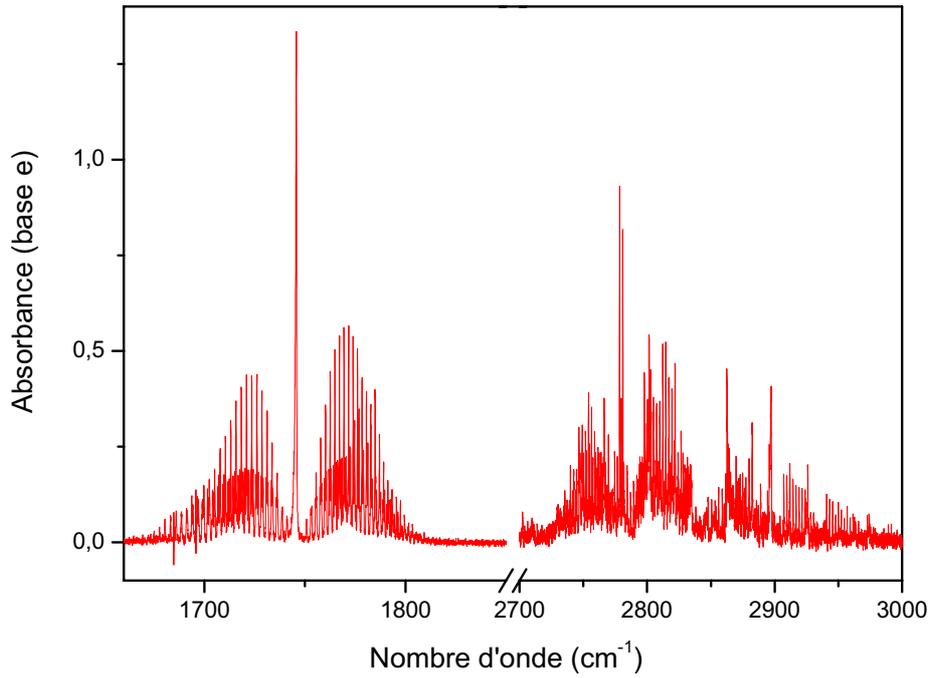
**Tableau 16** : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV de HCDO effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante ( $T = 294 \pm 2$  K)

Expériences	[HCDO] approximative (ppm)	Paramètres IR		Paramètres UV		
		Domaine spectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	Trajet optique infrarouge (m)	Domaine spectral (nm)	Position du monochromateur (nm)	Trajet optique ultraviolet (m)
1	11	900-3200	12	240-370	270, 310 et 340	72
2	15					
3	22					
4	25					
5	28					
6	32					
7	38					
8	39					
9	50					

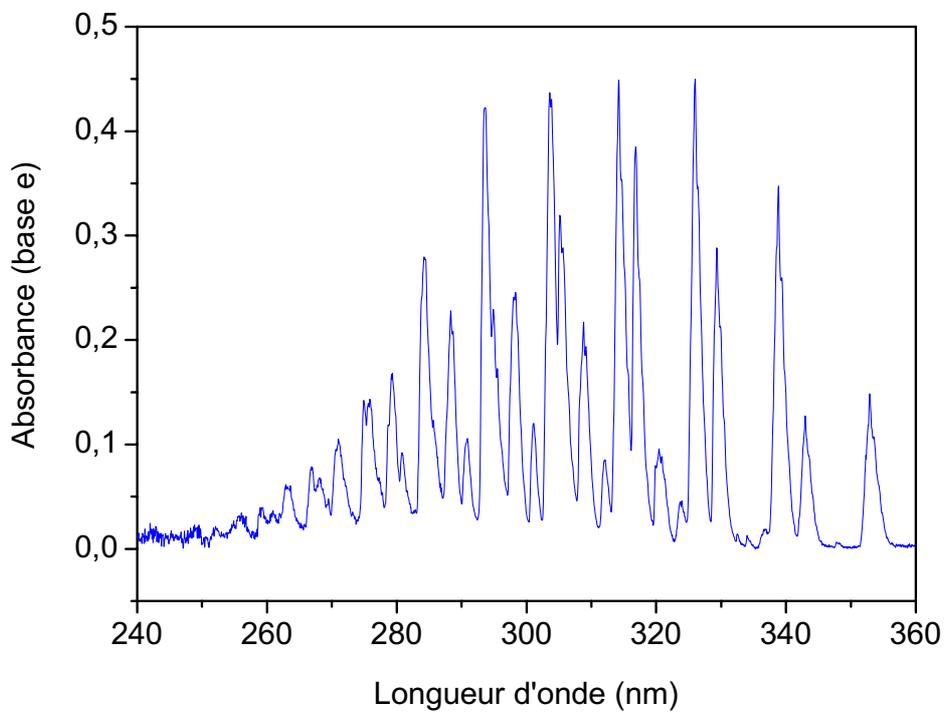
**Tableau 17** : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV de DCDO effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante ( $T = 294 \pm 2$  K)

Expériences	[DCDO] approximative (ppm)	Paramètres IR		Paramètres UV		
		Domaine spectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	Trajet optique infrarouge (m)	Domaine spectral (nm)	Position du monochromateur (nm)	Trajet optique ultraviolet (m)
1	13	900-3300	12	240-370	270, 310 et 340	72
2	18					
3	31					
4	32					

Les **Figure 52** et **Figure 53** montrent un exemple de spectres du formaldéhyde avec une concentration d'environ 26 ppm. Des exemples de spectres UV et IR acquis simultanément de HCDO et DCDO sont donnés en annexe (cf. **Figures B-1, B-2, B-3 et B-4** dans l'**annexe B**).



**Figure 52** : Spectre infrarouge du formaldéhyde acquis au laboratoire à la résolution de 0,08 cm<sup>-1</sup>



**Figure 53** : Spectre ultraviolet du formaldéhyde acquis au laboratoire à la résolution de 0,18 nm

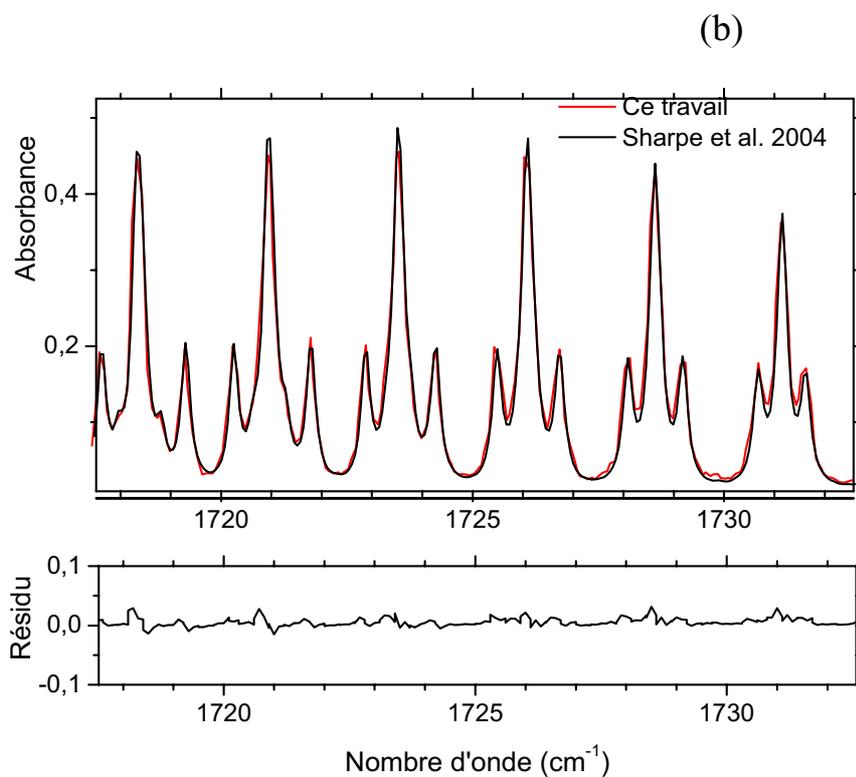
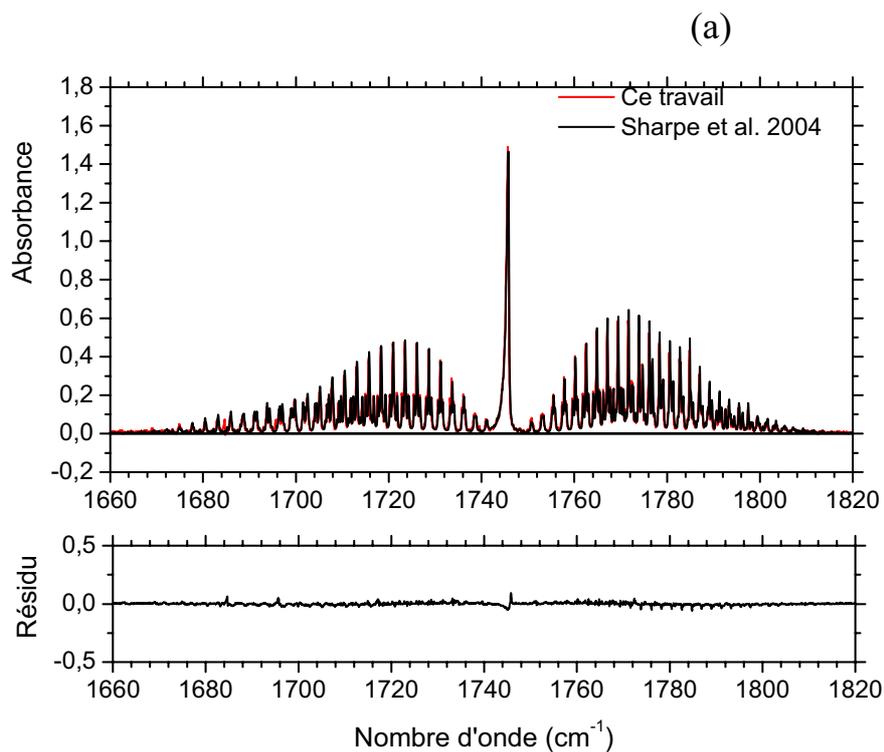
## 1.2. Comparaison qualitative des spectres avec la littérature

Dans un premier temps, les spectres UV et IR obtenus dans ce travail ont été comparés à ceux publiés dans la littérature afin d'identifier de possibles d'artefacts (impuretés, saturation, polymérisation, problème de ligne de base).

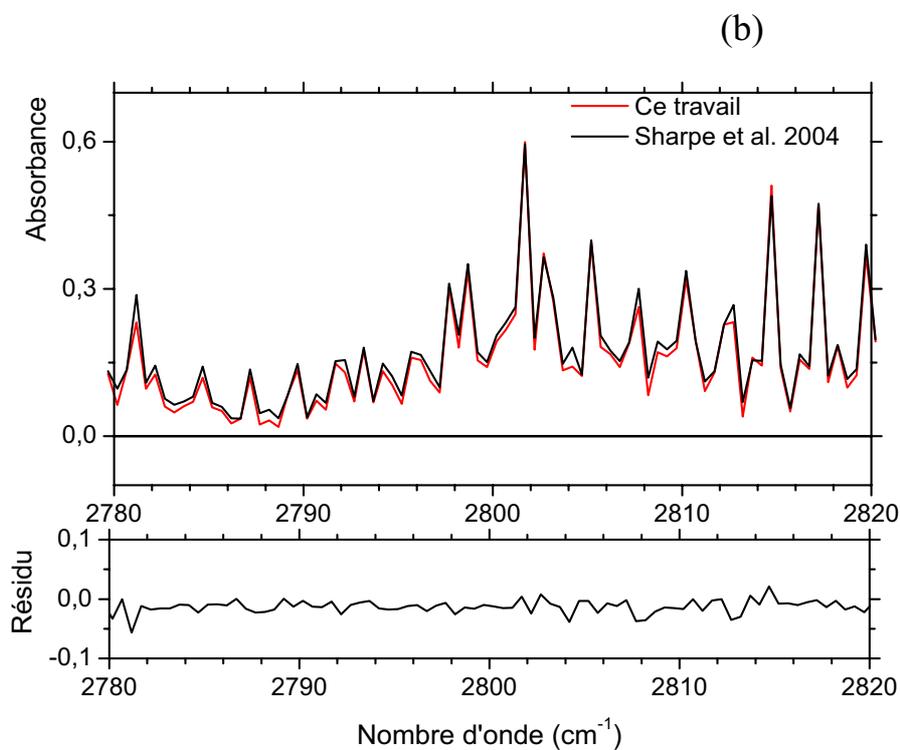
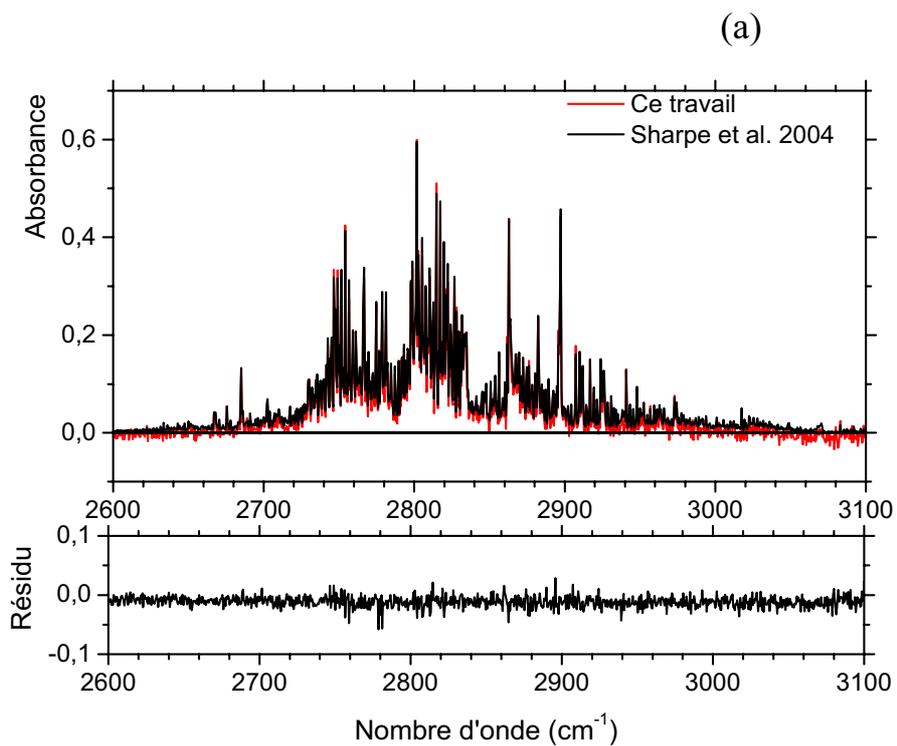
Dans la région infrarouge, le spectre du formaldéhyde obtenu par ce travail a été comparé au spectre de *Sharpe et al., 2004* qui fait partie des 4 spectres de la littérature (*Nakanaga et al., 1982; Klotz et al., 2004; Sharpe et al., 2004; Herndon et al., 2005*) dont les valeurs des sections efficaces sont en bon accord. Le spectre de *Sharpe et al., 2004* a été acquis à une résolution de  $0,11 \text{ cm}^{-1}$ . Pour ce faire, notre spectre a été convolué par une fonction Gaussienne (mi largeur à mi hauteur de  $0,11 \text{ cm}^{-1}$ ). La comparaison est présentée sur les **Figure 54** et **Figure 55** et une bonne concordance entre les deux spectres est observée. En particulier, le résidu correspondant à la différence entre les 2 spectres, montre qu'il n'y a pas d'impuretés dans nos spectres dans les deux gammes spectrales de  $2600$  à  $3100 \text{ cm}^{-1}$  et de  $1660$  à  $1820 \text{ cm}^{-1}$  car le résidu oscille autour de zéro et ne présente pas de continuum. Les bandes restantes dans le résidu sont très probablement dues à une description approximative de la fonction d'appareil.

Les spectres infrarouges des isotopes deutérés n'ont pas pu être comparés à la littérature car nous ne disposons pas de spectres de ces molécules.

Etant donné que les spectres du formaldéhyde et de ses isotopes ont été acquis dans les mêmes conditions et que les spectres IR du formaldéhyde sont exempts d'artefacts, nous nous attendons à une qualité semblable pour les spectres IR de DCDO et de HCDO.



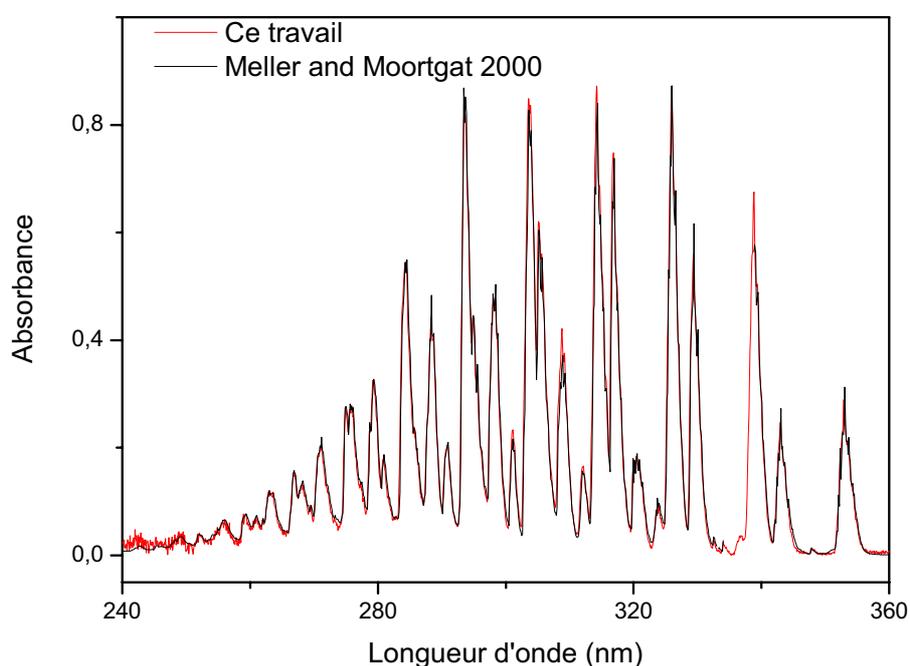
**Figure 54** : Comparaison des spectres d'absorption IR de *Sharpe et al. (2004)* (a :  $1660\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$ , b :  $1717\text{-}1732\text{ cm}^{-1}$ ) avec les spectres enregistrés dans cette étude. Le résidu correspond à la différence entre les deux spectres.



**Figure 55** : Comparaison des spectres d'absorption IR de *Sharpe et al. (2004)* (a : 2600-3100 cm<sup>-1</sup>, b : 2780-2820 cm<sup>-1</sup>) avec les spectres enregistrés dans cette étude. Le résidu correspond à la différence entre les deux spectres.

En ce qui concerne le domaine ultraviolet, seul le spectre du formaldéhyde (HCHO) a été comparé qualitativement à ceux de la littérature car il s'agit de la première étude sur les isotopes deutérés du formaldéhyde.

Les nombreuses améliorations apportées au dispositif expérimental et la recherche approfondie d'artefacts instrumentaux nous ont permis d'obtenir un spectre du formaldéhyde de bonne qualité sur le domaine spectral de 240 à 360 nm. Nous observons un bon accord par comparaison avec le spectre de *Meller et Moortgat (2000)* (cf. **Figure 56**) de 240 à 360 nm.



**Figure 56** : Comparaison de notre spectre UV avec le spectre de *Meller et Moortgat (2000)* de 240 à 360 nm.

Seule la région au dessus de 300 nm sert à mesurer le formaldéhyde dans la troposphère, en conséquence, l'intercalibration IR/UV ne sera effectuée que de 300 à 360 nm. Afin de prendre en compte les légers décalages en longueurs d'onde et la différence de résolution spectrale entre les études précédentes, nous avons employé la procédure suivante pour comparer les sections efficaces UV du formaldéhyde de 300 à 360 nm :

- Les spectres UV à haute résolution de la littérature ont été convolués par notre fonction d'appareil de sorte que tous les spectres aient la même résolution et que les raies aient la même forme. Dans la région UV, notre fonction d'appareil est une fonction

Gaussienne de 0,092 nm de mi-largeur à mi-hauteur (HWHM), mesurée à partir de raies individuelles d'émission atomiques (Hg, Cd) dans la gamme spectrale appropriée (cf. **partie 2 chapitre V § 2.2**).

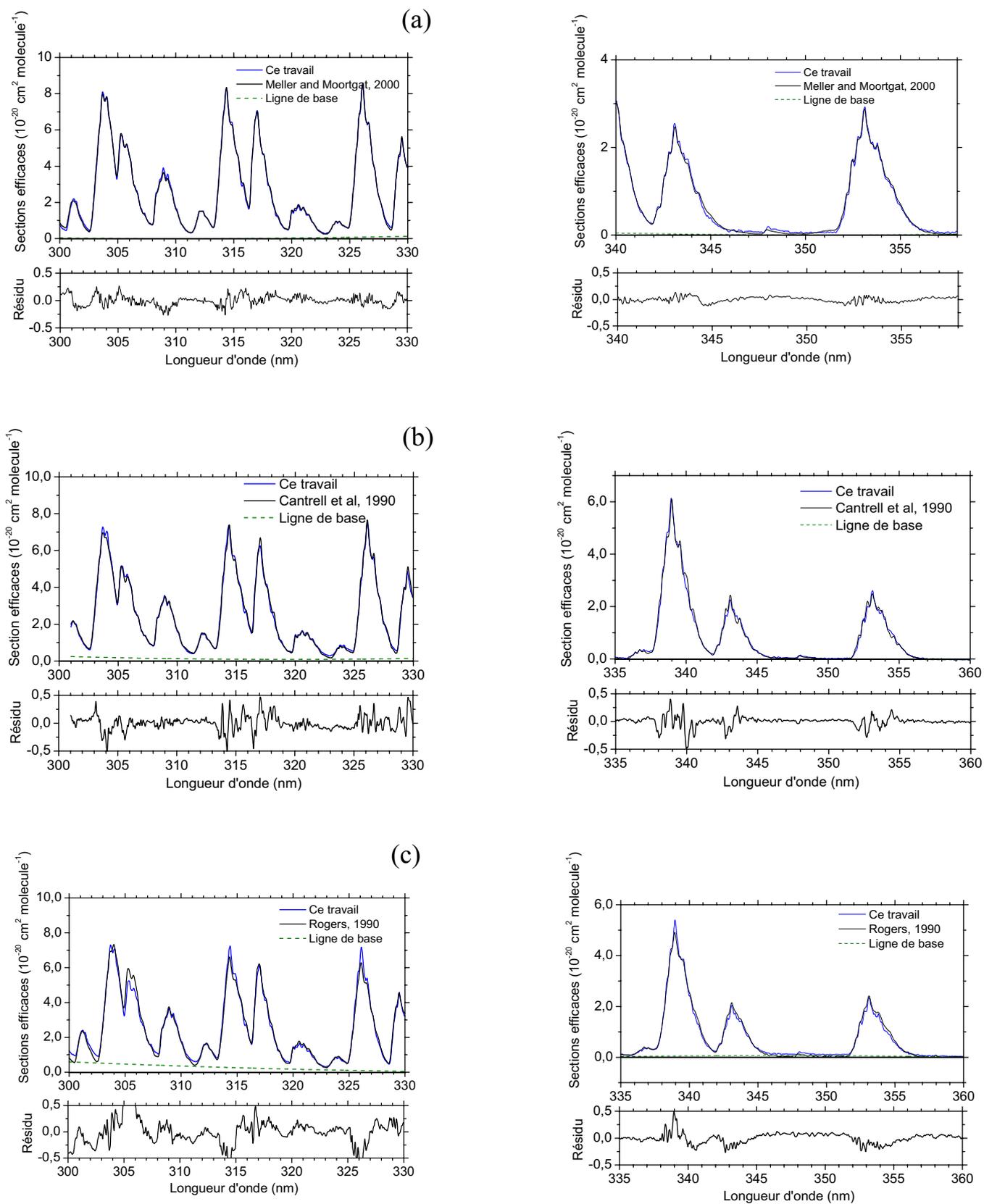
- Nos spectres (en absorbance) ont ensuite été multipliés par un coefficient approprié afin de les comparer aux spectres exprimés en sections efficaces issus de la littérature.

- Enfin, ils ont été comparés aux spectres de la littérature grâce à un programme développé par *Orphal (2005)*. Ce programme basé sur le calcul des moindres carrés minimise l'écart entre les deux spectres en ajustant cinq paramètres : trois paramètres sont utilisés pour décrire d'éventuels écarts de ligne de base (polynôme du second degré) ; un paramètre est utilisé pour ajuster d'éventuels écarts d'intensité de raies ; enfin un paramètre permet la correction de légers décalages sur l'axe des longueurs d'ondes.

Les comparaisons ont été effectuées avec trois spectres du formaldéhyde différents (*Cantrell et al., 1990; Rogers, 1990; Meller et Moortgat, 2000*) qui présentent un désaccord de 20 % entre eux (cf. **Tableau 10** dans **partie 1 chapitre III § 2.4.2**). Ces spectres ont été enregistrés à une résolution spectrale élevée (meilleure que 0,025 nm). Ces comparaisons dans les gammes spectrales de 300-330 nm et 335-360 nm sont présentées sur la **Figure 57**. Les résultats pour les deux régions mènent à des conclusions semblables.

D'après les comparaisons (cf. **Figure 57**), nous pouvons voir que les intensités relatives des bandes dans nos spectres sont en excellent accord avec celles de *Meller et Moortgat (2000)*. Notre spectre est également en bon accord avec celui publié par *Cantrell et al. (1990)* bien que de petites différences d'intensité de raies soient observées dans quelques parties du spectre et une légère correction de la ligne de base ait été nécessaire. Par contre, nous observons des différences significatives avec le spectre publié par *Rogers (1990)* qui atteignent 20 % pour certaines bandes. De plus, une forte correction de la ligne de base a été nécessaire pour avoir un accord correct entre ces deux spectres.

Notons que pour l'ensemble de ces comparaisons, les résidus (différence entre les deux spectres) les plus importants sont observés dans les zones où nos valeurs d'absorbance sont relativement faibles (de l'ordre de 0,01). Le moindre problème de ligne de base peut alors conduire à des écarts pouvant atteindre 20 % aux bases des pics. En conclusion, nos spectres UV sont donc qualitativement en bon accord avec deux de trois spectres déjà publiés.



**Figure 57** : Comparaison des spectres d'absorption UV de la littérature (a : *Meller et Moortgat, 2000*, b : *Cantrell et al., 1990*, c : *Rogers, 1990*) avec les spectres enregistrés de cette étude de 300 à 360 nm.

### 1.3. Intercalibration des bandes IR du formaldéhyde et de ses isotopes

Après s'être assuré qu'il n'y avait pas d'artefacts dans nos spectres infrarouges par simple comparaison qualitative, des droites de calibration ont été tracées pour nous permettre de déterminer les rapports entre les différentes bandes d'absorption infrarouges pour le formaldéhyde (et de ses isotopes).

Les intensités de bande intégrées dans le domaine infrarouge ( $IBI_{IR}$ ) sont définies par :

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} A_{IR}(\bar{\nu}) \times d\bar{\nu} = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \sigma_{IR}(\bar{\nu}) \times d\bar{\nu} \times l_{IR} \times C \text{ avec } \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \sigma_{IR}(\bar{\nu}) \times d\bar{\nu} = IBI_{IR} \quad (45)$$

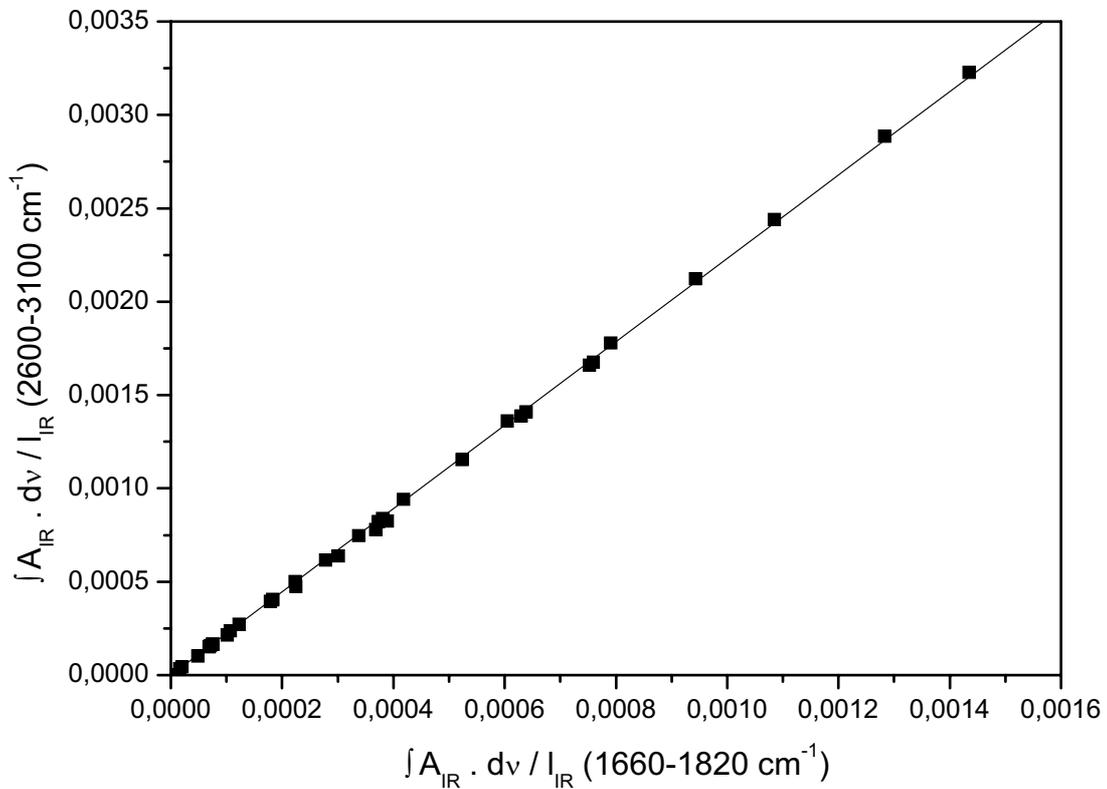
où  $A_{IR}$  est l'absorbance IR (base e),  $\sigma_{IR}$  sont les sections efficaces d'absorption IR en  $\text{cm}^2 \text{molécule}^{-1}$ ,  $l_{IR}$  est la longueur du trajet optique IR en cm et C est la concentration en formaldéhyde dans la cellule en  $\text{molécule cm}^{-3}$ .

Les quantités  $\frac{\int A_{IR} \times d\bar{\nu}}{l_{IR}}$  ont été calculées pour les différentes expériences. Dans la région infrarouge, l'absorbance a été intégrée sur les bandes 1660-1820 et 2600-3100  $\text{cm}^{-1}$  pour le formaldéhyde. L'absorbance de DCDO a été intégrée sur les régions 1970 - 2290 et 1620 - 1770  $\text{cm}^{-1}$  et pour HCDO les régions 1640 - 1800, 1950 - 2270 et 2600 - 3100  $\text{cm}^{-1}$  ont été utilisées. Dans la

**Figure 58**, nous avons tracé la droite  $\frac{\int_{2600 \text{ cm}^{-1}}^{3100 \text{ cm}^{-1}} A_{IR} \times d\bar{\nu}}{l_{IR}}$  en fonction de  $\frac{\int_{1660 \text{ cm}^{-1}}^{1820 \text{ cm}^{-1}} A_{IR} \times d\bar{\nu}}{l_{IR}}$  pour le

formaldéhyde. Selon la loi de Beer-Lambert, la pente de cette droite correspond au rapport  $IBI_{(2600-3100 \text{ cm}^{-1})}/IBI_{(1660-1820 \text{ cm}^{-1})}$ . Au vue de la linéarité de la courbe, nous en déduisons qu'il n'y a pas de problème de saturation dans nos expériences. De plus les points sont très peu dispersés ; par conséquent, la pente de cette droite est connue avec une bonne précision ( $< 1$  %). L'incertitude sur la pente est donnée par  $t \times \sigma$ , où  $\sigma$  est l'écart type sur la pente et t est le paramètre de Student calculé à partir du nombre de points expérimentaux et de l'intervalle de confiance (95 % dans notre cas). Pour la majorité de nos expériences contenant au moins une

dizaine de points, le paramètre de Student t a été arrondi à 2. Le calcul des incertitudes est présenté en détail dans l'annexe C. De même, des droites de calibration ont été tracées pour les isotopes du formaldéhyde (cf. **annexe B**).



**Figure 58** : Droite de calibration IR/IR du formaldéhyde

Les différents rapports  $IBI_{IR}/IBI_{IR}$  sont répertoriés dans le **Tableau 18** pour les isotopes du formaldéhyde. Ces différents rapports ont été comparés à ceux calculés à partir des sections

efficaces infrarouges publiées dans la littérature (cf. **Tableau 18**). Le rapport  $\frac{IBI_{(2600-3100 \text{ cm}^{-1})}}{IBI_{(1660-1820 \text{ cm}^{-1})}}$

du formaldéhyde est comparé avec les études expérimentales de *Hisatsune et Eggers (1955)*, *Nakanaga et al. (1982)* et *Sharpe et al. (2004)* et les études théoriques de *Perrin et al. (2003)*, *Perrin et al. (2006)* et *Kwabia Tchana et al. (2007)*. Les études théoriques, basées sur des calculs d'interaction entre les différents états vibrationnels de la molécule, permettent d'obtenir une liste de raies avec leurs positions et leurs intensités relatives. Puis, les intensités de raies obtenues sont mises sur une échelle absolue en utilisant les sections efficaces

d'absorption obtenues expérimentalement. Le rapport  $\frac{IBI_{(1970-2290\text{cm}^{-1})}}{IBI_{(1620-1770\text{cm}^{-1})}}$  de DCDO est comparé avec la seule étude expérimentale sur les isotopes du formaldéhyde publiée par *Nakanaga et al. (1982)*.

**Tableau 18** : Rapports  $IBI_{IR1}/IBI_{IR2}$  des isotopes du formaldéhyde et comparaison de ces rapports avec ceux de la littérature

Molécule	Bandes infrarouges : 1/2	Rapports $IBI_{IR1}/IBI_{IR2}$	Référence
HCHO	2600-3100 $\text{cm}^{-1}$ / 1660-1820 $\text{cm}^{-1}$	<b>2,23 ± 0,02</b>	<b>Ce travail</b>
		2,2 ± 1,4	<i>Hisatsune et Eggers, 1955</i>
		2,2 ± 0,1	<i>Nakanaga et al., 1982</i>
		2,2 ± 0,2	<i>Sharpe et al., 2004</i>
		1,808 ± 0,094	<i>Perrin et al., 2003;</i> <i>Perrin et al., 2006</i>
		2,374 ± 0,028	<i>Kwabia Tchana et al., 2007</i>
HCDO	2600-3100 $\text{cm}^{-1}$ / 1950-2270 $\text{cm}^{-1}$	<b>1,36 ± 0,01</b>	<b>Ce travail</b>
		<b>1,29 ± 0,01</b>	<b>Ce travail</b>
		<b>0,945 ± 0,008</b>	<b>Ce travail</b>
DCDO	1970-2290 $\text{cm}^{-1}$ / 1620-1770 $\text{cm}^{-1}$	<b>2,34 ± 0,02</b>	<b>Ce travail</b>
		2,4 ± 0,1	<i>Nakanaga et al., 1982</i>

À partir des résultats du **Tableau 18**, nous pouvons faire les observations suivantes :

- En comparant le rapport  $IBI_{(2600-3100\text{ cm}^{-1})}/IBI_{(1660-1820\text{ cm}^{-1})}$  obtenu pour le formaldéhyde avec ceux des études expérimentales de la littérature (*Hisatsune et Eggers 1955 ; Nakanaga et al., 1982 ; Sharpe et al., 2004*), nous pouvons voir qu'il y a un excellent accord (< 1 %). En conséquence, nous pouvons conclure qu'il y a un excellent accord entre les données infrarouges de laboratoire.
- D'autre part, nous observons une différence d'environ 21 % avec les intensités infrarouges des études théoriques de *Perrin et al. (2003)* et *Perrin et al. (2006)*. Pour améliorer la cohérence entre les intensités des deux principales bandes d'absorption IR du formaldéhyde, ces auteurs ont effectué une nouvelle étude (*Kwabia Tchana et al., 2007*). Le nouveau rapport d'intensité infrarouge obtenu par cette étude est en meilleur accord avec notre étude expérimentale. Cependant notre rapport est 6 % plus bas que celui de *Kwabia Tchana et al. (2007)*.

En ce qui concerne DCDO, le rapport  $IBI_{(1970-2290\text{ cm}^{-1})} / IBI_{(1620-1770\text{ cm}^{-1})}$  obtenu par ce travail est également en bon accord (environ 2 %) avec l'étude expérimentale de *Nakanaga et al. (1982)*.

#### 1.4. Intercalibration des spectres IR et UV du formaldéhyde et de ses isotopes

Après s'être assuré qu'il n'y avait pas d'artefacts dans nos spectres ultraviolet et infrarouge, des droites de calibration IR/UV ont été tracées pour le formaldéhyde et ses isotopes afin de déterminer les rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  pour les différentes bandes d'absorption infrarouge et pour la bande UV couvrant la région spectrale 300-360 nm.

Les intensités de bande intégrées dans le domaine ultraviolet ( $IBI_{UV}$ ) sont définies par :

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} A_{UV}(\bar{\nu}) \times d\bar{\nu} = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \sigma_{UV}(\bar{\nu}) \times d\bar{\nu} \times l_{UV} \times C \text{ avec } \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \sigma_{UV}(\bar{\nu}) \times d\bar{\nu} = IBI_{UV} \quad (46)$$

où  $A_{UV}$  est l'absorbance UV (en base e),  $\sigma_{UV}$  sont les sections efficaces d'absorption UV en  $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ ,  $l_{UV}$  est la longueur du trajet optique UV en cm.

Les quantités  $\frac{\int A_{IR} \times d\bar{\nu}}{l_{IR}}$  et  $\frac{\int A_{UV} \times d\bar{\nu}}{l_{UV}}$  ont été calculées pour les différentes expériences

d'intercomparaison. Dans la région IR, l'absorbance mesurée de HCHO a été intégrée sur les régions 1660 - 1820 et 2600 - 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Dans la région UV, les intégrations ont été effectuées de 300 à 360 nm (27778 à 33333  $\text{cm}^{-1}$ ). Dans la **Figure 59**, nous avons tracé la

droite  $\frac{\int A_{IR} \times d\bar{\nu}}{l_{IR}}$  en fonction de  $\frac{\int_{27778\text{ cm}^{-1}}^{33333\text{ cm}^{-1}} A_{UV} \times d\bar{\nu}}{l_{UV}}$  pour les deux bandes infrarouges du

formaldéhyde. Selon la loi de Beer-Lambert, la pente de cette droite correspond aux rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  (sans unité). De même, nous avons tracé les droites de calibration IR/UV pour les isotopes du formaldéhyde (cf. **Figure 60** et **Figure 61**).

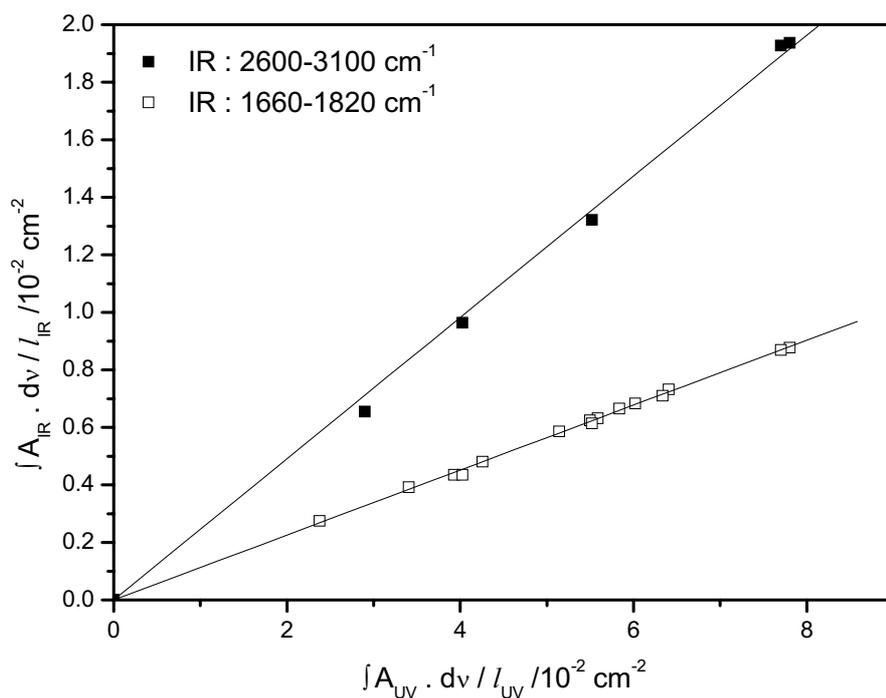


Figure 59 : Droites de calibration IR/UV de HCHO.

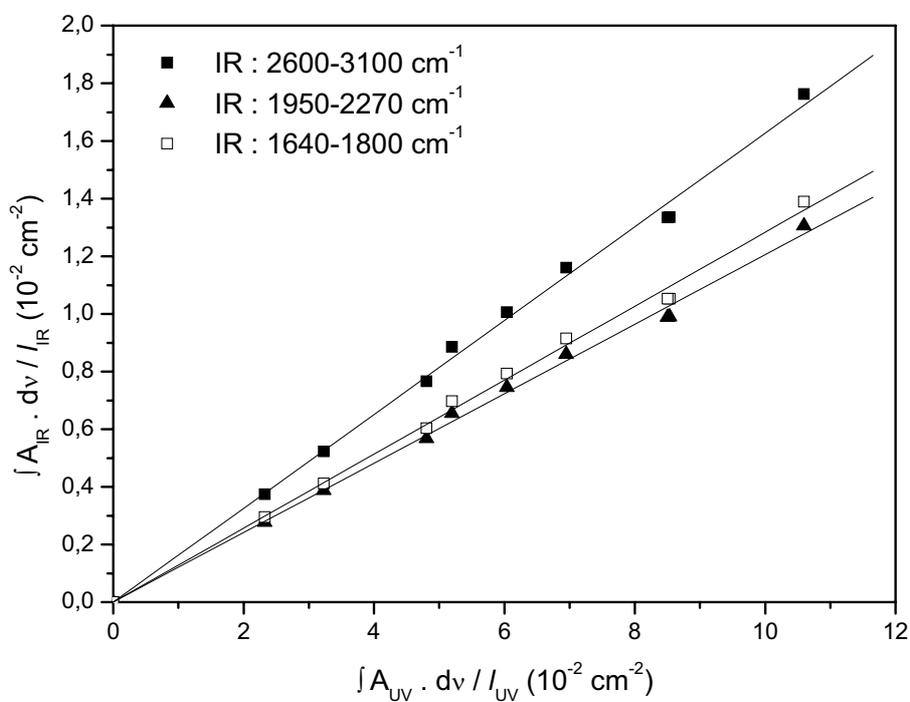
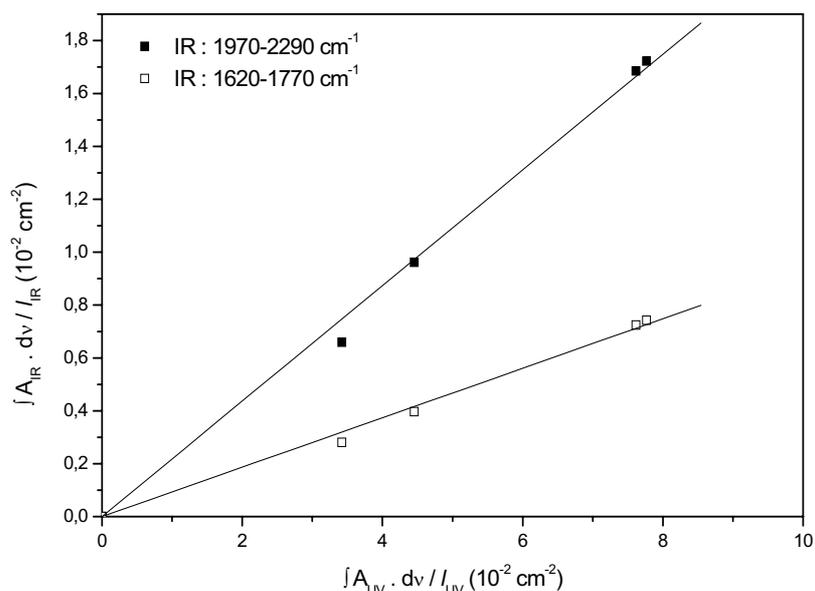


Figure 60 : Droites de calibration IR/UV de HCDO.



**Figure 61** : Droites de calibration IR/UV de DCDO.

Nous pouvons voir qu'il n'y a pas de problème de saturation dans nos expériences et que les points sont très peu dispersés. Les rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  obtenus dans ce travail sont présentés dans le **Tableau 19**. Les erreurs données tiennent compte des incertitudes sur la pente de la droite ( $t \times \sigma$ , avec  $t = 2$ ) ainsi que des erreurs systématiques (trajet optique...) (cf. **annexe C**).

**Tableau 19** : Rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV(300-360 \text{ nm})}$  de HCHO, HCDO et DCDO déduits des expériences d'intercomparaison IR/UV

Région spectrale IR	HCHO	HCDO	DCDO
2600-3100 $\text{cm}^{-1}$	0,246 ± 0,006	0,163 ± 0,003	
1660-1820 $\text{cm}^{-1}$	0,113 ± 0,003		
1640-1800 $\text{cm}^{-1}$		0,128 ± 0,002	
1950-2270 $\text{cm}^{-1}$		0,120 ± 0,002	
1620-1770 $\text{cm}^{-1}$			0,093 ± 0,006
1970-2290 $\text{cm}^{-1}$			0,218 ± 0,011

La comparaison des rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  de HCDO et DCDO avec la littérature ne peut pas être effectuée car il s'agit de la première détermination des sections efficaces UV des isotopes deutérés du formaldéhyde. Les rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  du formaldéhyde obtenus dans ce travail sont comparés dans le **Tableau 20** à ceux calculés à partir des intensités de bandes intégrées infrarouges publiées dans la littérature (*Hisatsune et Eggers, 1955; Nakanaga et al., 1982; Sharpe et al., 2004; Herndon et al., 2005*) et des trois  $IBI_{UV}$  de *Meller et Moortgat (2000), Rogers (1990)* et *Cantrell et al. (1990)*.

**Tableau 20** : Comparaison du rapport  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  issu de ce travail avec ceux déduits de la littérature.

Région IR ( $cm^{-1}$ )	$IBI_{IR}/IBI_{UV}$ Ce travail	$IBI_{IR}/IBI_{UV}$ calculés à partir des sections efficaces UV de Meller et Moortgat (2000) et des sections efficaces IR de				moyenne*
		<i>Hisatsune et Eggers (1955)</i>	<i>Nakanaga et al. (1982)</i>	<i>Herndon et al. (2005)</i>	<i>Klotz et al. (2004)</i>	<i>Sharpe et al. (2004)</i>
1660-1820	<b>0,113 ± 0,003</b>	0,09 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,01
2600-3100	<b>0,246 ± 0,006</b>	0,19 ± 0,09	0,24 ± 0,02		0,25 ± 0,02	0,24 ± 0,02
Région IR ( $cm^{-1}$ )	$IBI_{IR}/IBI_{UV}$ Ce travail	$IBI_{IR}/IBI_{UV}$ calculés à partir des sections efficaces UV de Rogers (1990) et des sections efficaces IR de				moyenne*
		<i>Hisatsune et Eggers (1955)</i>	<i>Nakanaga et al. (1982)</i>	<i>Herndon et al. (2005)</i>	<i>Klotz et al. (2004)</i>	<i>Sharpe et al. (2004)</i>
1660-1820	<b>0,113 ± 0,003</b>	0,10 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,01
2600-3100	<b>0,246 ± 0,006</b>	0,2 ± 0,1	0,28 ± 0,02		0,29 ± 0,02	0,28 ± 0,02
Région IR ( $cm^{-1}$ )	$IBI_{IR}/IBI_{UV}$ Ce travail	$IBI_{IR}/IBI_{UV}$ calculés à partir des sections efficaces UV de Cantrell et al. (1990) et des sections efficaces IR de				moyenne*
		<i>Hisatsune et Eggers (1955)</i>	<i>Nakanaga et al. (1982)</i>	<i>Herndon et al. (2005)</i>	<i>Klotz et al. (2004)</i>	<i>Sharpe et al. (2004)</i>
1660-1820	<b>0,113 ± 0,003</b>	0,10 ± 0,03	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,03	0,14 ± 0,02
2600-3100	<b>0,246 ± 0,006</b>	0,2 ± 0,1	0,30 ± 0,04		0,31 ± 0,05	0,31 ± 0,05

Note : le rapport  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  est sans unité.

\* : Moyenne des 4 données infrarouges cohérentes de 1660-1820  $cm^{-1}$  et des 2 données cohérentes de 2600 à 3100  $cm^{-1}$  (c'est-à-dire sans Hisatsune et Eggers (1955))

A partir des résultats recueillis dans le **Tableau 20**, il est possible d'obtenir les rapports moyens  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  qui sont donnés dans la dernière colonne du **Tableau 20**. En comparant nos rapports avec ceux déduits de la littérature, nous pouvons voir qu'il y a un excellent accord entre nos valeurs et les rapports moyens calculés avec les sections efficaces UV de *Meller et Moortgat (2000)*. Au contraire, les données publiées par *Cantrell et al. (1990)* et par *Rogers (1990)* sont en désaccord de 20 % avec le jeu des 4 valeurs cohérentes publiées pour l'infrarouge. En supposant alors que les sections efficaces infrarouges sont correctes (à l'exception de l'étude de *Hisatsune et Eggers (1955)*), nous pouvons conclure que les sections efficaces UV de *Cantrell et al. (1990)* et *Rogers (1990)* sont sous-estimées d'environ 20 %. Une telle conclusion est également soutenue par des résultats récents publiés par *Pope et al. (2005)*, *Co et al. (2005)* et *Smith et al. (2006)*. Ces dernières études n'ont pas été incluses dans le **Tableau 20** pour calculer les rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  car elles ont été effectuées sur des gammes spectrales très petites : 351,7-355,5 nm et 313,5-316,5 nm, et 316,5-319,7 nm, pour les expériences de *Co et al. (2005)* et *Pope et al. (2005)*, respectivement (cf. **Tableau 10** dans **partie 1 chapitre III § 2.4.2**). Cependant, nous avons vu en première partie que ces dernières études sont en bon accord avec celle de *Meller et Moortgat (2000)* (meilleur que 4 %) tandis qu'une différence de 20 % est observée avec celles de *Cantrell et al. (1990)* et de *Rogers (1990)*. Par conséquent, cette présente étude confirme que les sections efficaces UV les plus fiables, pour l'analyse des spectres atmosphériques et pour les modèles photochimiques, sont celles de *Meller et Moortgat (2000)*. Cependant ce dernier spectre n'ayant pas été enregistré avec un spectromètre à transformée de Fourier, il est moins précis en longueurs d'onde. De plus, sa résolution est plus basse que celle du spectre de *Cantrell et al. (1990)*.

Toutefois, compte tenu du rôle prépondérant du formaldéhyde (et de ses isotopes) dans la chimie des radicaux  $HO_x$  et de  $H_2$  dans l'atmosphère, une confirmation par la mesure des sections efficaces absolues UV et IR a été réalisée en mesurant la quantité de formaldéhyde (et de ses isotopes) dans l'enceinte. Ce travail nous a permis de déterminer pour la première fois les sections efficaces UV et IR des isotopes deutérés du formaldéhyde.

## 2. Intercalibration IR/UV du formaldéhyde (et de ses isotopes) avec détermination de leurs concentrations

Une nouvelle série d'expériences a été menée pour effectuer la calibration absolue des spectres du formaldéhyde et de ses isotopes. Durant celles-ci, la quantité de composé dans le réacteur doit être mesurée précisément pour nous permettre de déterminer les sections efficaces IR et UV du formaldéhyde (et de ses isotopes).

Cependant, la concentration de formaldéhyde dans les cellules spectroscopiques est difficile à déterminer précisément par les méthodes manométriques car le formaldéhyde polymérise et s'adsorbe sur les surfaces. Il s'agit là de l'une des principales sources d'erreurs dans la mesure des sections efficaces du formaldéhyde. Comme cela a déjà été mentionné dans la partie expérimentale (cf. **partie 2 chapitre VI § 2.1**), nous n'avons pu déterminer précisément la quantité de formaldéhyde introduite dans le réacteur par simple lecture de pression.

C'est pourquoi, nous avons utilisé une méthode indirecte pour déterminer la concentration de formaldéhyde (et de ses isotopes) dans le réacteur. Cette méthode consiste à titrer chimiquement le formaldéhyde par l'atome de brome. Les expériences de titration chimique du formaldéhyde par le radical  $\text{Br}^\bullet$  se sont déroulées dans le réacteur du LISA ainsi que dans une cuve en acier inoxydable à Oslo. Ces expériences ont été effectuées en collaboration avec Claus Jorgen Nielsen (Université d'Oslo, Norvège) et Matthew S. Johnson (Université de Copenhague, Danemark). Une étude en parallèle sur les deux enceintes nous permettra d'étudier si les effets de parois introduisent des biais sur les résultats obtenus en particulier due à la grande réactivité de l'atome de brome.

### 2.1. Principales réactions mises en jeu au cours de la titration

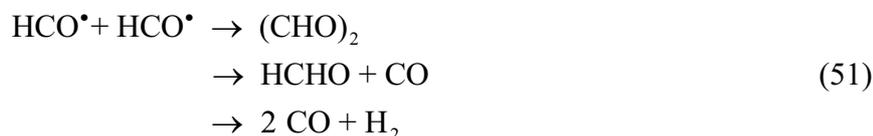
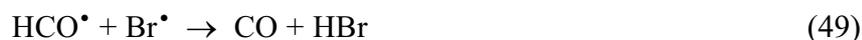
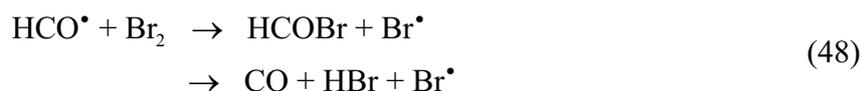
Les concentrations de formaldéhyde ont été déterminées indirectement par la titration avec les atomes de brome qui procède par la réaction suivante (*Beukes et al., 2000*) :



En présence d'atome de brome, le formaldéhyde forme deux produits, le radical formyle ( $\text{HCO}^\bullet$ ) et le bromure d'hydrogène ( $\text{HBr}$ ). Bien que le bromure de formyle (ou bromure

d'hydrogène) soit facilement détectable en infrarouge car il présente un spectre caractéristique très structuré (*Rothman et al., 2005a*), ce composé n'a pas été utilisé pour déterminer l'avancement de la réaction car il n'est pas stable dans le réacteur. En effet, comme tous les acides forts, le bromure de formyle s'absorbe facilement sur les sites basiques du Pyrex (un verre borosilicate). Nous avons donc choisi de quantifier les molécules organiques formées à partir de HCO pour déterminer l'avancement de la réaction de titration.

Dans une atmosphère appauvrie en oxygène, ce qui devrait être le cas de notre étude, le radical formyle HCO• peut réagir soit avec Br<sub>2</sub>, soit avec le radical Br• ou encore avec lui-même. Les principales réactions mises en jeu sont développées ci-dessous et aboutissent principalement à la formation du monoxyde de carbone CO (*Quee et Thynne, 1968; Poulet et al., 1984; Stoeckel et al., 1985; Timonen et al., 1988; Becerra et al., 1997; Friedrichs et al., 2002; Sander et al., 2006*).

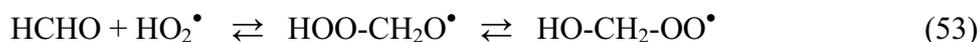


Ainsi, dans une atmosphère idéale "sans oxygène", la consommation d'une mole de HCHO produit une mole de CO sous conditions que les quantités de glyoxal (CHO)<sub>2</sub> et de bromure de formyle HCOBr soient négligeables (cf. **partie 3 chapitre VII § 2.3**).

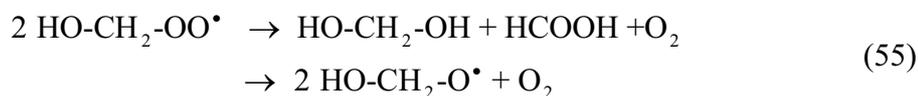
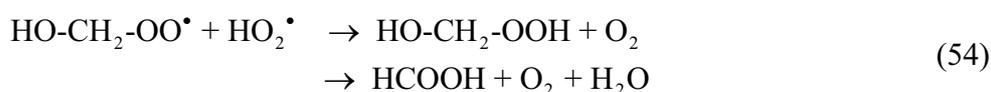
Cependant, pendant le remplissage du réacteur, des traces d'O<sub>2</sub> sont introduites dans le réacteur par les fuites. La consommation d'O<sub>2</sub> pendant les expériences a été estimée à partir du taux de fuites et de la durée du remplissage. Elle est d'environ 10 ppm. Ces traces d'oxygène suffisent à produire les radicaux hydroperoxydes HO<sub>2</sub>, par la réaction :



En présence de plusieurs ppm de formaldéhyde, la formation d'adduit réversible entre le formaldéhyde et le radical hydroperoxyde devient importante et ne peut pas être négligée (*Su et al., 1979; Veyret et al., 1982; Zabel et al., 1987; Burrows et al., 1989; Veyret et al., 1989*) :



Cet adduit peut réagir irréversiblement de plusieurs façons, dont les plus importantes sont les suivantes (*Su et al., 1979; Burrows et al., 1989*) :



Les principales réactions faisant intervenir l'oxygène aboutissent à la formation d'acide formique HCOOH.

Les expériences de titration aboutissent donc majoritairement à deux produits : le monoxyde de carbone et l'acide formique. Les isotopes du formaldéhyde ont été titrés de la même façon et aboutissent aux produits majoritaires suivants : CO, HCOOH et DCOOH.

En effectuant un bilan de carbone, nous pouvons remonter facilement à la quantité de formaldéhyde introduite dans le réacteur en connaissant les sections efficaces IR de CO et de HCOOH. De même, en effectuant un bilan de carbone et en connaissant les sections efficaces IR de CO, HCOOH et DCOOOH, nous pouvons donc connaître la quantité de HCDO et DCDO réagi dans la cellule. Durant les expériences de titration de DCDO avec l'atome de brome, DCOOD formé échange très vite son deutérium avec l'hydrogène de l'eau à l'état de trace se trouvant sur la surface du réacteur pour donner DCOOH.

## 2.2. Procédure expérimentale

L'atome de brome étant un agresseur très puissant, il a fallu porter un grand soin au nettoyage de chaque cellule entre les différentes expériences afin qu'aucune molécule de CO provenant de la dégradation des impuretés soit produite (Cf. **partie 2 chapitre VI § 1**). Après nettoyage de la cellule, celle-ci est remplie avec de l'azote jusqu'à pression atmosphérique.

Dans les expériences de titration, 1 à 6 ppm de formaldéhyde (et ses isotopes) sont introduits dans la chambre avec un flux d'azote et des spectres IR sont enregistrés immédiatement. Après 10 minutes, un nouveau spectre est enregistré afin de vérifier la stabilité du formaldéhyde dans l'enceinte.

Puis, 5 à 16 ppm de Br<sub>2</sub> sont introduits dans le réacteur et un nouveau spectre est enregistré.

Les atomes de brome ont été produits par photolyse de Br<sub>2</sub> en utilisant les lampes de fluorescence Philips TLD-08 (340 – 410 nm, λ<sub>max</sub> ~ 370 nm) à Oslo ou les tubes fluorescents centrés sur 360 nm (Philips TL05 40W) au LISA.



La titration a été automatisée à Oslo, chaque cycle se déroulant de la façon suivante : la photolyse UV pendant x secondes (x = 15n avec n qui est le numéro du cycle), d'une période d'attente de 30 minutes, et pour finir l'enregistrement de deux spectres IR sur l'ensemble de la gamme spectrale à 0,125 cm<sup>-1</sup> (512 scans – 15 minutes par spectre). Au LISA, la titration n'était pas automatisée mais comportait des étapes similaires : la photolyse du Br<sub>2</sub> pendant quelques secondes, une période d'attente de 30 minutes puis l'acquisition d'un spectre infrarouge d'environ de 800 scans d'une durée d'environ 2 heures.

Le **Tableau 21** recense les 5 expériences de titration du formaldéhyde effectuées dans la chambre de simulation atmosphérique du LISA et dans le photoréacteur d'Oslo. Durant chaque expérience, plusieurs photolyses de Br<sub>2</sub> sont effectuées pour avoir plusieurs points de titration par expérience.

**Tableau 21** : Conditions opératoires des expériences de titration du formaldéhyde par le radical Br<sup>•</sup> effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante (T = 296 ± 2 K)

Expériences	Lieu	Concentrations initiales approximatives		Paramètres IR	
		[HCHO] (ppm)	[Br <sub>2</sub> ] (ppm)	Domaine spectral (cm <sup>-1</sup> )	Trajet optique infrarouge (m)
1	Oslo	5	6	500-4000	120
2		3	5		
3		6	15		
4	LISA	1	5		156
5		5	16		

Des expériences similaires ont été réalisées dans la cellule à Oslo pour déterminer les sections efficaces des isotopes du formaldéhyde. Les conditions expérimentales sont répertoriées dans le **Tableau 22** pour les expériences de titration de HCDO par le radical Br<sup>•</sup> et le **Tableau 23** pour les expériences de titration de DCDO par le radical Br<sup>•</sup>.

**Tableau 22** : Conditions opératoires des expériences de titration de HCDO par le radical Br<sup>•</sup> effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante (T = 296 ± 2 K)

Expériences	Lieu	Concentrations initiales approximatives		Paramètres IR	
		[HCDO] (ppm)	[Br <sub>2</sub> ] (ppm)	Domaine spectral (cm <sup>-1</sup> )	Trajet optique infrarouge (m)
1	Oslo	5	13	500-4000	120
2		4	12		
3		6	14		
4		4	9		

**Tableau 23** : Conditions opératoires des expériences de titration de DCDO par le radical Br<sup>•</sup> effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante (T = 296 ± 2 K)

Expériences	Lieu	Concentrations initiales approximatives		Paramètres IR	
		[DCDO] (ppm)	[Br <sub>2</sub> ] (ppm)	Domaine spectral (cm <sup>-1</sup> )	Trajet optique infrarouge (m)
1	Oslo	6	16	500-4000	120
2		5	14		

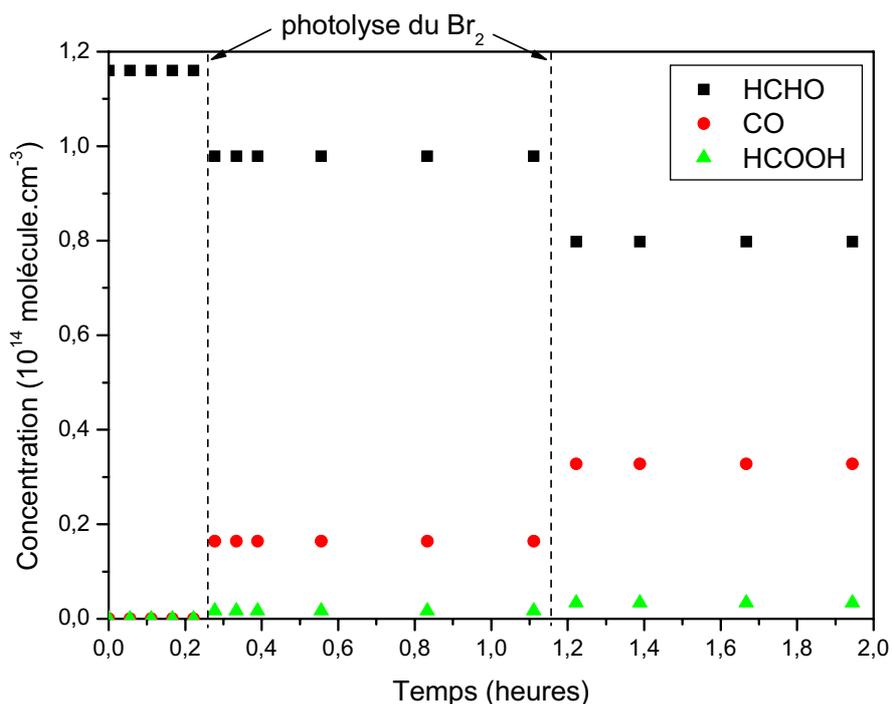
Les spectres infrarouges expérimentaux ont été analysés soit manuellement soit en utilisant une procédure globale d'ajustement des spectres IRTF, le programme MALT (*Griffith, 1996*) (cf. **partie 2 chapitre VI § 4.1**)

CO a été quantifié par sa bande principale centrée à  $2100\text{ cm}^{-1}$  (*Rothman et al., 2005a*), HCOOH par sa bande la plus forte centrée à  $1105\text{ cm}^{-1}$  avec  $\text{IBI}_{(1045-1150\text{ cm}^{-1})} = 39,2 \times 10^{-18}\text{ cm.molécule}^{-1}$  (*Vander Auwera et al., 2007*). De plus, DCOOH a été quantifié par sa bande la plus forte centrée à  $1142\text{ cm}^{-1}$  avec  $\text{IBI}_{\text{HCOOH}(3450-3700\text{ cm}^{-1})} = \text{IBI}_{\text{DCOOH}(3450-3700\text{ cm}^{-1})} = 7,2 \times 10^{-18}\text{ cm.molécule}^{-1}$  (*Stenstrom, 2007*). Les spectres de CO, HCOOH et DCOOH sont donnés en annexe (cf. **annexe B**).

### 2.3. Validation de la méthode de titration

Pour s'assurer de la validité de notre bilan de carbone et que le monoxyde de carbone et l'acide formique sont bien les seuls produits majoritaires de cette réaction, une simulation numérique avec un modèle cinétique de la chimie du brome, du formaldéhyde et des radicaux  $\text{HO}_x$  à l'aide du logiciel FACSIMILE (*Facsimile, 1994*) a été effectuée. Cette simulation est basée sur la résolution des équations différentielles des cinétiques des réactions. Les constantes cinétiques mal connues dans la littérature et les paramètres propres à nos expériences (concentration des réactifs, temps de photolyse) sont ajustés de façon à accorder les courbes simulées aux points expérimentaux. Ce solveur procède par itérations successives au cours desquelles chacun des paramètres est ajusté de façon à minimiser « le résidu », c'est-à-dire la somme des différences entre les points expérimentaux et les courbes simulées.

Dans l'expérience présentée en **Figure 62**, la quantité injectée de formaldéhyde était de  $1,2 \cdot 10^{14}\text{ molécule.cm}^{-3}$  (5 ppm) et celle de  $\text{Br}_2$  était de  $4,1 \cdot 10^{14}\text{ molécule.cm}^{-3}$  (16 ppm) et la quantité d' $\text{O}_2$  était d'environ  $1,9 \cdot 10^{14}\text{ molécule.cm}^{-3}$  (8 ppm). Lors de cette expérience, deux photolyses du brome ont été effectuées à 0,25 heures et à 1,2 heures. Nous pouvons voir aussi que la quantité de formaldéhyde est très stable dans le réacteur après chaque photolyse. Dans nos expériences, il n'y a pas de problème de polymérisation du formaldéhyde ou de photolyse du formaldéhyde car les expériences s'effectuent dans le noir. Lors des expériences de titration, environ 95 % du formaldéhyde titré est converti en CO et 5 % en HCOOH.



**Figure 62** : Exemple d'expérience de titration par l'atome de brome

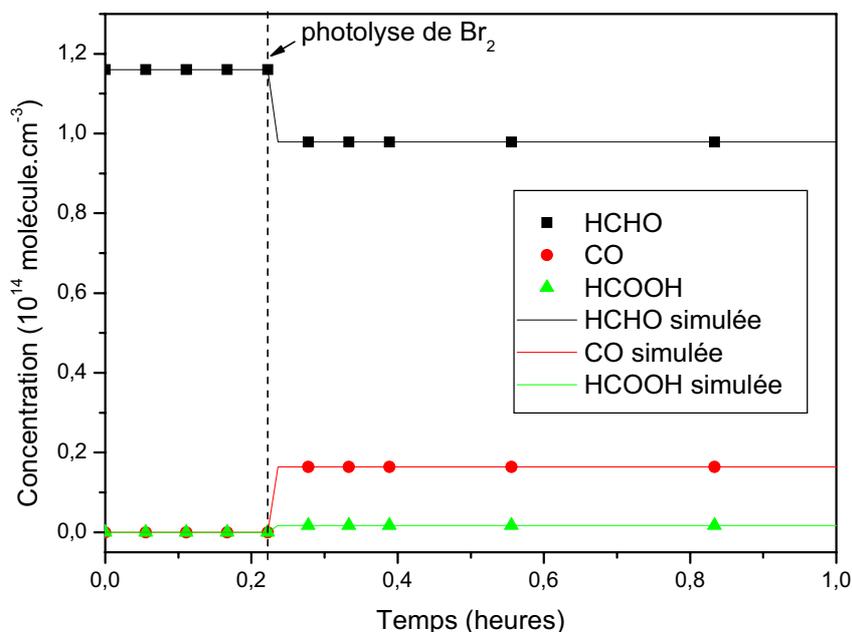
Les réactions chimiques, utilisés dans le modèle numérique, conduisant à la formation du monoxyde de carbone et de l'acide formique ainsi que les constantes de vitesse qui leur sont associées, sont répertoriées dans le **Tableau 24**. En plus de ces réactions, le modèle numérique contient environ une trentaine d'espèce décrivant la chimie du brome, du formaldéhyde et des radicaux HO<sub>x</sub>. Le modèle complet est décrit dans l'**annexe D**. La majorité des constantes cinétiques utilisées dans le modèle provient des bases de données IUPAC (*Atkinson et al., 2004*) et JPL (*Sander et al., 2006*).

Seule une constante de vitesse dont les valeurs publiées dans la littérature sont assez dispersées, a été ajustée. Il s'agit de la constante de vitesse  $k_3$  de la réaction  $\text{HO-CH}_2\text{-OO}^\bullet \rightarrow \text{HOO-CH}_2\text{O}^\bullet \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2^\bullet$  (cf. **Tableau 24**). Les valeurs de  $k_3$  dans la littérature s'étendent sur une assez large gamme allant de 23 s<sup>-1</sup> à 150 s<sup>-1</sup>. La valeur de 150 s<sup>-1</sup>, proposée par *Barnes et al. (1985)* et *Veyret et al. (1989)*, est recommandé par la base de données IUPAC (*Atkinson et al., 2004*). Cependant, la valeur de  $k_3$  permettant d'ajuster au mieux nos données expérimentales est de 20 s<sup>-1</sup>, et est très proche de la valeur publiée par *Zabel et al. (1987)* et *Pinceloup et al. (2003)*. De plus, la quantité d'oxygène dans le système a également été ajustée dans une gamme de valeurs proches de la concentration estimée du taux de fuite.

**Tableau 24** : Principales réactions mises en jeu lors de la titration du formaldéhyde par le radical Br<sup>•</sup>

Réactions	Constante cinétique (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) sauf k <sub>3</sub> en s <sup>-1</sup> )	Référence des constantes cinétiques
HCHO + Br <sup>•</sup> → HCO <sup>•</sup> + HBr	k <sub>1</sub> = 1,1 × 10 <sup>-12</sup>	JPL ( <i>Sander et al.</i> , 2006).
HCO <sup>•</sup> + O <sub>2</sub> → CO + HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	k <sub>2</sub> = 5,2 × 10 <sup>-12</sup>	IUPAC ( <i>Atkinson et al.</i> , 2004)
HCHO + HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> → HOO-CH <sub>2</sub> O <sup>•</sup> → HO-CH <sub>2</sub> -OO <sup>•</sup>	k <sub>3</sub> = 7,9 × 10 <sup>-14</sup>	IUPAC ( <i>Atkinson et al.</i> , 2004)
HO-CH <sub>2</sub> -OO <sup>•</sup> → HOO-CH <sub>2</sub> O <sup>•</sup> → HCHO + HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	<b>k<sub>3</sub> = 20 ± 5</b>	<b>ajustée</b>
HO-CH <sub>2</sub> -OO <sup>•</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> → HO-CH <sub>2</sub> -OOH + O <sub>2</sub>	k <sub>5a</sub> = 7,2 × 10 <sup>-12</sup>	IUPAC ( <i>Atkinson et al.</i> , 2004)
HO-CH <sub>2</sub> -OO <sup>•</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> → HCOOH + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	k <sub>5b</sub> = 4,8 × 10 <sup>-12</sup>	IUPAC ( <i>Atkinson et al.</i> , 2004)
2 HO-CH <sub>2</sub> -OO <sup>•</sup> → HO-CH <sub>2</sub> -OH + HCOOH + O <sub>2</sub>	k <sub>6a</sub> = 7,0 × 10 <sup>-13</sup>	IUPAC ( <i>Atkinson et al.</i> , 2004)
2 HO-CH <sub>2</sub> -OO <sup>•</sup> → 2 HO-CH <sub>2</sub> -O <sup>•</sup> + O <sub>2</sub>	k <sub>6b</sub> = 5,5 × 10 <sup>-12</sup>	IUPAC ( <i>Atkinson et al.</i> , 2004)
HO-CH <sub>2</sub> -O <sup>•</sup> + O <sub>2</sub> → HCOOH + HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	k <sub>7</sub> = 3,5 × 10 <sup>-12</sup>	<i>Veyret et al.</i> , 1982
HCO <sup>•</sup> + Br <sub>2</sub> → HCOBr + Br <sup>•</sup>	k <sub>8a</sub> = 2,0 × 10 <sup>-11</sup>	<i>Timonen et al.</i> , 1988
HCO <sup>•</sup> + Br <sub>2</sub> → CO + HBr + Br <sup>•</sup>	k <sub>8b</sub> = 5,0 × 10 <sup>-11</sup>	<i>Timonen et al.</i> , 1988
HCO <sup>•</sup> + Br <sup>•</sup> → CO + HBr	k <sub>9</sub> = 2,8 × 10 <sup>-10</sup>	<i>Poulet et al.</i> , 1984
HCO <sup>•</sup> + HBr → HCHO + Br <sup>•</sup>	k <sub>10</sub> = 2,5 × 10 <sup>-13</sup>	<i>Becerra et al.</i> , 1997
HCO <sup>•</sup> + HCO <sup>•</sup> → (CHO) <sub>2</sub>	k <sub>11a</sub> = 2,5 × 10 <sup>-11</sup>	<i>Stoeckel et al.</i> , 1985
HCO <sup>•</sup> + HCO <sup>•</sup> → HCHO + CO	k <sub>11b</sub> = 2,5 × 10 <sup>-11</sup>	<i>Friedrichs et al.</i> , 2002

Les résultats de cette simulation sont comparés aux courbes expérimentales de concentration des différents réactifs et produits en **Figure 63**. Nous pouvons voir que les courbes simulées reproduisent très bien les courbes expérimentales.



**Figure 63** : Simulation d'une expérience de titration du formaldéhyde par l'atome de brome

De plus, cette simulation confirme que les autres produits organiques formés dans nos conditions expérimentales sont très minoritaires. Parmi ceux-ci, le glyoxal formé par la réaction 11a n'a pas été observé durant nos expériences ce qui est confirmé par la simulation numérique qui montre que dans nos conditions expérimentales, le rendement du glyoxal est de l'ordre de 0,01 %.

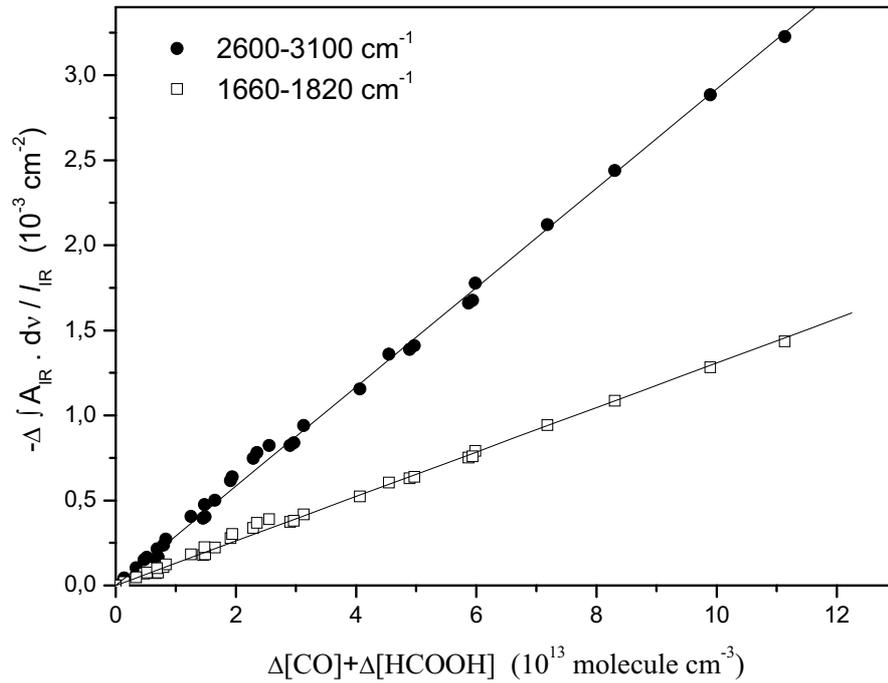
Le bromure de formyle (HCOBr) qui est formé par la réaction des radicaux  $\text{HCO}^\bullet$  avec  $\text{Br}_2$  (réaction 8a) a été détecté durant nos expériences, grâce à ses principales bandes d'absorption à  $1798\text{ cm}^{-1}$  et  $1774\text{ cm}^{-1}$  (Yarwood *et al.*, 1991). Toutefois, nous avons observé que dans nos conditions expérimentales, sa durée de vie est extrêmement courte (de l'ordre de 10 minutes). Des travaux de la littérature ont en effet montré que ce composé peut se décomposer pour former CO et HBr (Yarwood *et al.*, 1991).

La simulation numérique du système chimique a donc permis de confirmer nos observations expérimentales à savoir que les deux produits majoritaires de la réaction du formaldéhyde avec les atomes de brome sont le monoxyde de carbone et l'acide formique. A partir de la quantification par spectrométrie infrarouge du monoxyde de carbone et de l'acide formique et de la connaissance des sections efficaces IR de CO et de HCOOH, nous pouvons donc déterminer la quantité de formaldéhyde consommé dans la cellule en effectuant un bilan de carbone et en déduire ainsi les sections efficaces absolues du formaldéhyde.

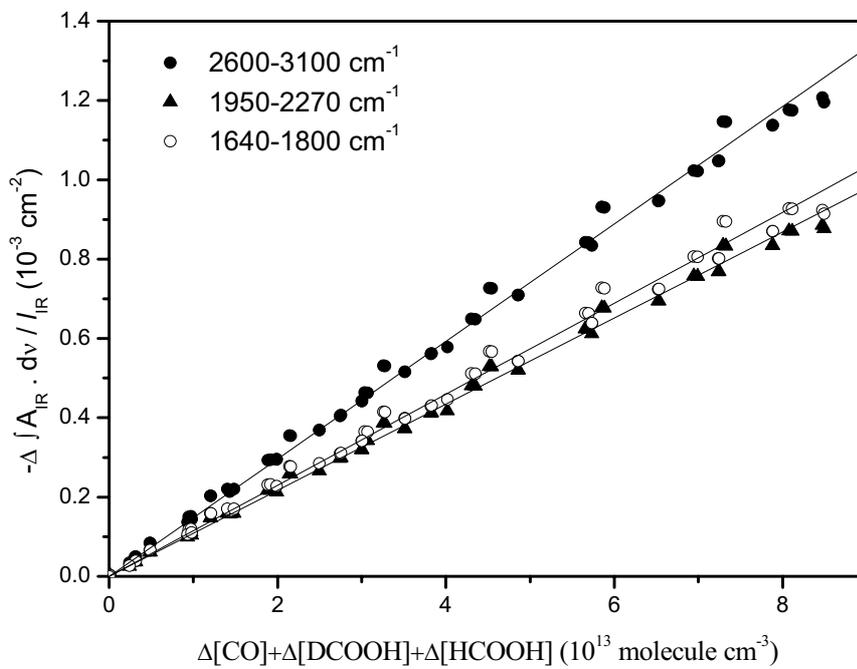
## 2.4. Résultats

### 2.4.1. Sections efficaces infrarouges du formaldéhyde (et de ses isotopes)

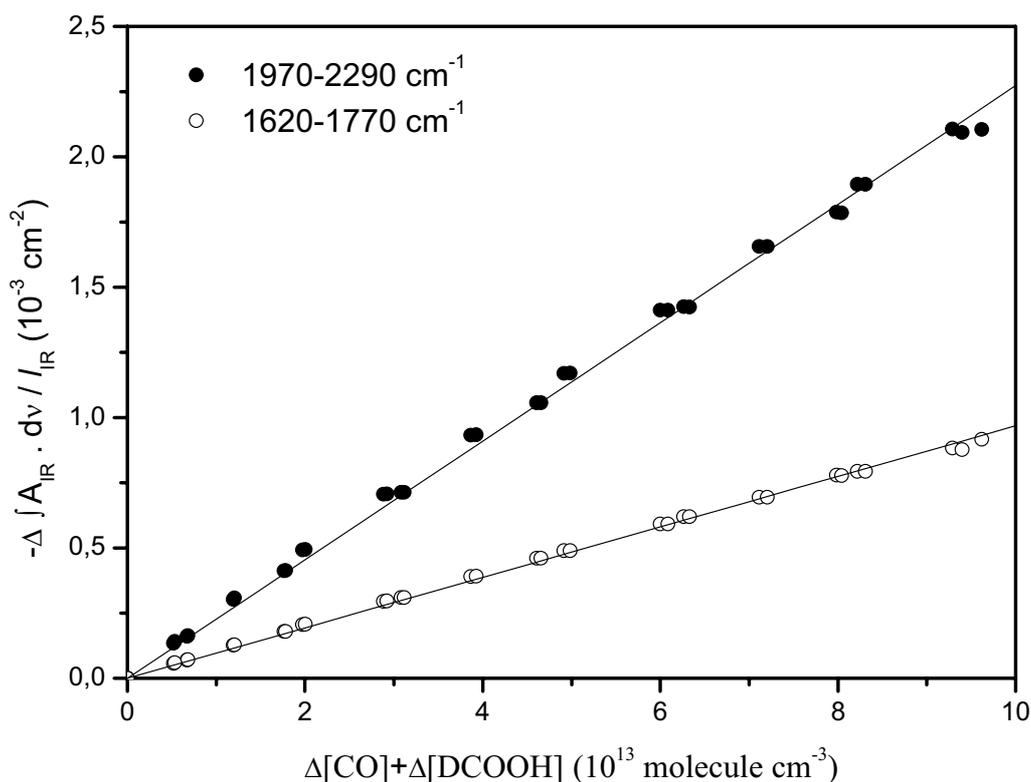
La série d'expériences de titration réalisée au LISA et à Oslo pour le formaldéhyde conduit à la courbe de titration présentée en **Figure 64** qui représente la variation de l'aire des bandes intégrées infrarouges du formaldéhyde divisée par le trajet optique IR, en fonction de la concentration de CO et HCOOH formés. Pour chacune des deux bandes infrarouges, nous obtenons une droite dont la pente correspond à l'intensité de bande intégrée infrarouge ( $\text{IBI}_{\text{IR}}$ ) du formaldéhyde. De même, une série de quatre expériences a été réalisée pour HCDO et de deux expériences pour DCDO. Les courbes de titration sont présentées en **Figure 65** et **Figure 66**.



**Figure 64** : Courbe de titration chimique du formaldéhyde par le radical  $\text{Br}^\bullet$



**Figure 65** : Courbe de titration chimique du formaldéhyde deutéré HCDO par le radical  $\text{Br}^\bullet$

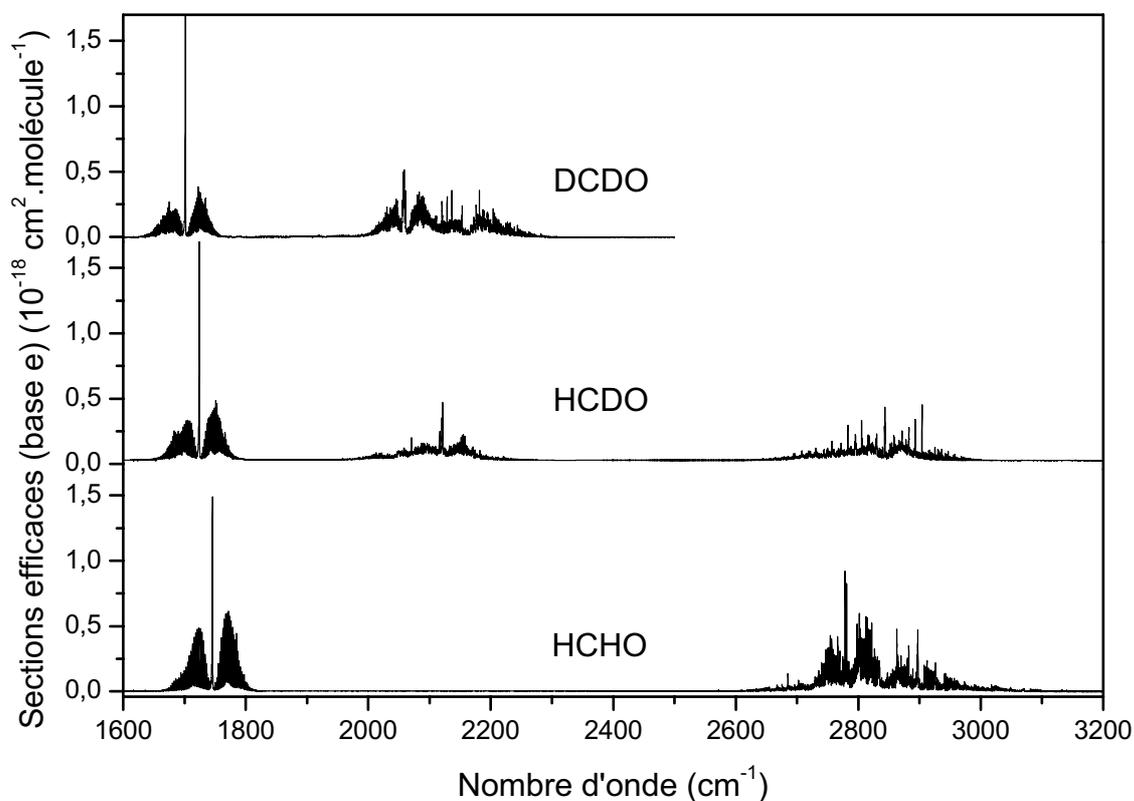


**Figure 66** : Courbe de titration chimique du formaldéhyde deutéré DCDO par le radical  $\text{Br}^\bullet$

Les différents  $\text{IBI}_{\text{IR}}$  obtenus dans cette étude pour le formaldéhyde et ses isotopes deutérés sont donnés dans le **Tableau 25** et les spectres en sections efficaces d'absorption (base e) sont présentés dans la **Figure 67**. Les erreurs indiquées dans le **Tableau 25** tiennent compte des incertitudes sur la pente ( $t \times \sigma$ , avec  $t = 2$ ) et de celles sur les sections efficaces infrarouges de CO (*Rothman et al., 2005a*), de HCOOH et de DCOOH (*Marechal, 1987; Hjorth et al., 1988; Notholt et al., 1991; Vander Auwera et al., 2007*). Dans la littérature, les sections efficaces du monoxyde de carbone sont connues à 1 % près (*Rothman et al., 2005a*) et celle de l'acide formique à 10 % près (*Marechal, 1987; Hjorth et al., 1988; Notholt et al., 1991; Vander Auwera et al., 2007*).

**Tableau 25** : Comparaison des  $IBI_{IR}$  ( $10^{-17}$  cm molécule $^{-1}$ ) de HCHO, HCDO et DCDO déterminées dans cette étude avec les études expérimentales de la littérature.

Molécule	Région spectrale IR	$IBI$ ( $10^{-17}$ cm molécule $^{-1}$ )	Référence
HCHO	2600-3100 $cm^{-1}$	<b><math>2,9 \pm 0,1</math></b>	<b>Ce travail</b>
		$2,1 \pm 0,9$	<i>Hisatsune et Eggers, 1955</i>
		$2,7 \pm 0,1$	<i>Nakanaga et al., 1982</i>
		$2,8 \pm 0,1$	<i>Sharpe et al., 2004</i>
		<b><math>1,31 \pm 0,04</math></b>	<b>Ce travail</b>
1660-1820 $cm^{-1}$	$0,96 \pm 0,20$	<i>Hisatsune et Eggers, 1955</i>	
	$1,23 \pm 0,04$	<i>Nakanaga et al., 1982</i>	
	$1,26 \pm 0,08$	<i>Sharpe et al., 2004</i>	
	$1,25 \pm 0,13$	<i>Klotz et al., 2004</i>	
	$1,28 \pm 0,06$	<i>Herndon et al., 2005</i>	
HCDO	2600-3100 $cm^{-1}$	<b><math>1,48 \pm 0,04</math></b>	<b>Ce travail</b>
	1640-1800 $cm^{-1}$	<b><math>1,15 \pm 0,04</math></b>	<b>Ce travail</b>
	1950-2270 $cm^{-1}$	<b><math>1,09 \pm 0,04</math></b>	<b>Ce travail</b>
DCDO	1620-1770 $cm^{-1}$	<b><math>0,97 \pm 0,03</math></b>	<b>Ce travail</b>
		$0,88 \pm 0,03$	<i>Nakanaga et al., 1982</i>
	1970-2290 $cm^{-1}$	<b><math>2,27 \pm 0,07</math></b>	<b>Ce travail</b>
		$2,14 \pm 0,07$	<i>Nakanaga et al., 1982</i>



**Figure 67** : Sections efficaces d'absorption IR de DCDO, HCDO et HCHO.

Sur les spectres IR des trois molécules, nous pouvons voir la bande de vibration  $\nu_2$  correspondant au mode l'élongation du carbonyle CO autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  (cf. **Figure 67**). Plus la molécule possède de deutérium, plus la molécule est lourde et plus les bandes sont décalées vers les petits nombres d'onde (*Herzberg, 1945*). Par exemple, la vibration  $\nu_2$  du formaldéhyde est centrée à  $1746\text{ cm}^{-1}$  (branche Q) alors que celle de  $\text{D}_2\text{CO}$  est centrée à  $1700\text{ cm}^{-1}$ . De plus, d'après le **Tableau 25**, nous pouvons voir que plus la molécule possède de deutérium, plus l'intensité de bande intégrée autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  diminue.

Les modes de vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_5$  du formaldéhyde (mode d'élongation symétrique ou antisymétrique des CH) sont centrés respectivement à  $2782\text{ cm}^{-1}$  et  $2843\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Nous pouvons voir aussi ces modes d'élongation symétrique et antisymétrique des CH dans la molécule HCDO (cf. **Figure 67**). L'intensité de bande intégrée du formaldéhyde de  $2600$  à  $3100\text{ cm}^{-1}$  est environ deux fois plus importante que l'IBI de HCDO d'après le **Tableau 25**. Par conséquent, l'intensité de la bande des CH est proportionnelle au nombre de H dans la molécule.

Dans les spectres de HCDO et  $\text{D}_2\text{CO}$ , nous pouvons voir les modes d'élongation symétrique et antisymétrique de CD ( $\nu_1$  et  $\nu_5$ ). Ces modes de vibration des CD se situent entre  $1950$  et  $2270\text{ cm}^{-1}$  pour HCDO et  $1970$ - $2290\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{D}_2\text{CO}$  (cf. **Figure 67**). D'après le **Tableau 25**, nous pouvons voir que l'intensité de bande intégrée de DCDO est environ deux fois plus important que l'IBI de HCDO. Par conséquent, l'intensité de la bande des CD est proportionnelle au nombre de D dans la molécule.

De plus, d'après le **Tableau 25**, nous pouvons voir que l'intensité de la bande des CH est plus grande que l'intensité de la bande des CD.

Les intensités de bandes intégrées infrarouges obtenus pour le formaldéhyde sont comparées aux données de la littérature dans le **Tableau 25**. Le **Tableau 25** compare aussi les intensités de bandes intégrées infrarouges de DCDO obtenues avec la seule étude disponible sur les sections efficaces des isotopes du formaldéhyde dans la littérature (*Nakanaga et al., 1982*).

Les conclusions suivantes peuvent être données basées sur les résultats montrés dans le **Tableau 25** : Les intensités de bandes intégrées infrarouges pour les deux bandes

d'absorption du formaldéhyde sont en très bon accord avec les études expérimentales de la littérature (*Nakanaga et al., 1982; Klotz et al., 2004; Sharpe et al., 2004; Herndon et al., 2005*) et ce, alors que les spectres n'ont pas été acquis dans les mêmes conditions expérimentales (IRTF-TDLS, détermination de la quantité de formaldéhyde par titration chimique ou par simple lecture de pression) mais sont en désaccord avec l'étude de *Hisatsune et Eggers (1955)*. Notre travail confirme donc bien les valeurs les plus élevées obtenues par la majorité des études de la littérature.

Cependant, la majorité des mesures du formaldéhyde dans le domaine infrarouge utilise généralement le spectre théorique se trouvant dans les bases de données spectroscopiques HITRAN (*Rothman et al., 2005a*) et GEISA (*Jacquinet-Husson et al., 2005*). La liste des raies du formaldéhyde de 2600 à 3000  $\text{cm}^{-1}$  se trouvant dans ces bases de données est tiré du travail de *Brown et al. (1979)* et conduisent à un  $\text{IBI}_{2600-3100}$  de  $2.10^{-17} \text{ cm.molécule}^{-1}$  pour la bande de 2600 à 3100  $\text{cm}^{-1}$ . D'après le **Tableau 25**, nous pouvons voir que l'intensité de bande intégrée se trouvant dans la base de données HITRAN (*Rothman et al., 2005a*) est en moyenne 30 % plus basse que celles des données infrarouges expérimentales (*Nakanaga et al., 1982; Sharpe et al., 2004, ce travail*). De plus, jusqu'à présent, il n'y a aucune donnée spectroscopique pour la région de 1660 à 1820  $\text{cm}^{-1}$  dans cette base de données.

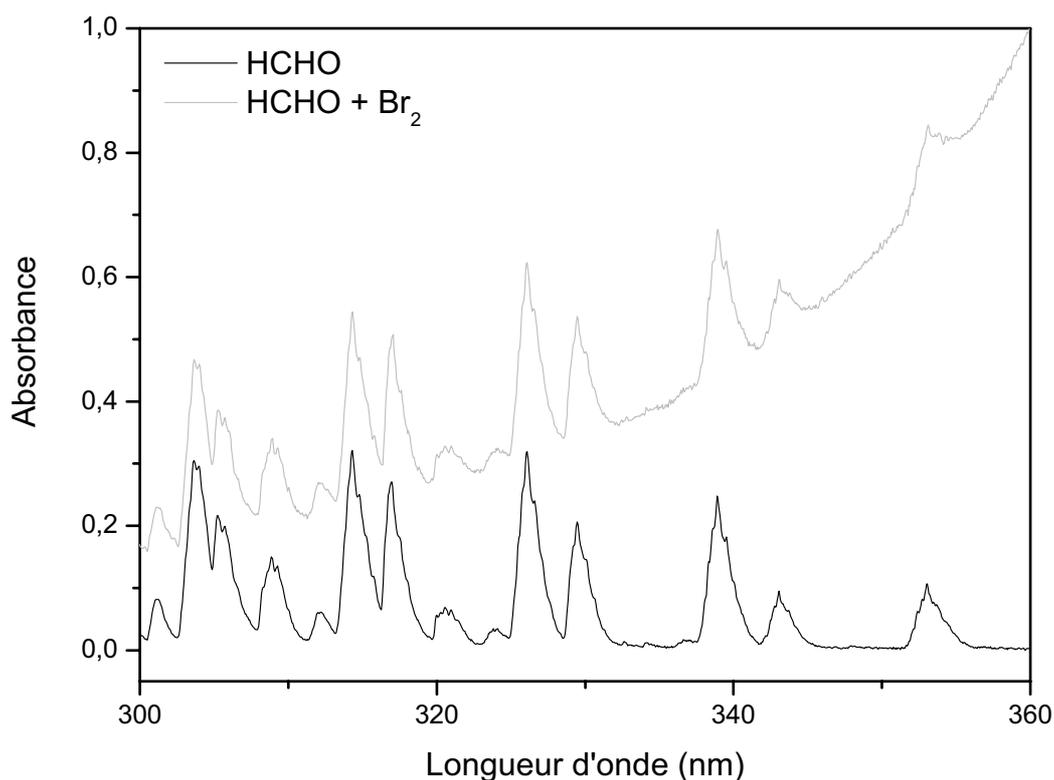
En ce qui concerne DCDO, nous avons pu voir d'après le **Tableau 25** que les intensités de bande intégrées infrarouges de DCDO sont en accord (à 6 % près) avec les valeurs de la littérature en considérant les incertitudes dans la région de 1970 à 2290  $\text{cm}^{-1}$ , mais sont en désaccord d'environ 10 % pour la région de 1620 à 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Une partie de ce désaccord peut être expliqué par la présence probable de bandes d'absorption résiduelles de vapeur d'eau dans la région de 1620 à 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

En conclusion, la mesure des sections efficaces IR de HCHO a permis de confirmer les résultats obtenus par l'intercalibration relative, à savoir que les sections efficaces infrarouges de la littérature, à l'exception de celles publiées par *Hisatsune et Eggers (1955)*, sont en accord les unes avec les autres. Elle confirme donc que les intensités infrarouges se trouvant dans la base de données HITRAN (*Rothman et al., 2005a*), qui sont utilisées pour effectuer les mesures atmosphériques du formaldéhyde dans le domaine IR, sont sous-estimée de 30 %.

### 2.4.2. Sections efficaces UV du formaldéhyde (et de ses isotopes)

Pour des raisons de lourdeur et de durée d'expériences, nous avons préféré ne pas utiliser la spectroscopie ultraviolette pendant les expériences de titration et déduire les sections efficaces UV en combinant les rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  déduits des expériences d'intercomparaison IR/UV (cf. **Tableau 20**) et les  $IBI_{IR}$  obtenus (cf. **Tableau 25**).

Dans quelques expériences, des spectres UV ont été acquis pendant les titrations. Cependant, il nous était plus difficile de suivre la décroissance du formaldéhyde dans le domaine ultraviolet que dans l'infrarouge sans ajouter d'incertitude supplémentaire car nous observions un continuum dû à l'absorption par  $Br_2$  dans nos spectres UV venant se superposer aux spectres du formaldéhyde (cf. **Figure 68**).



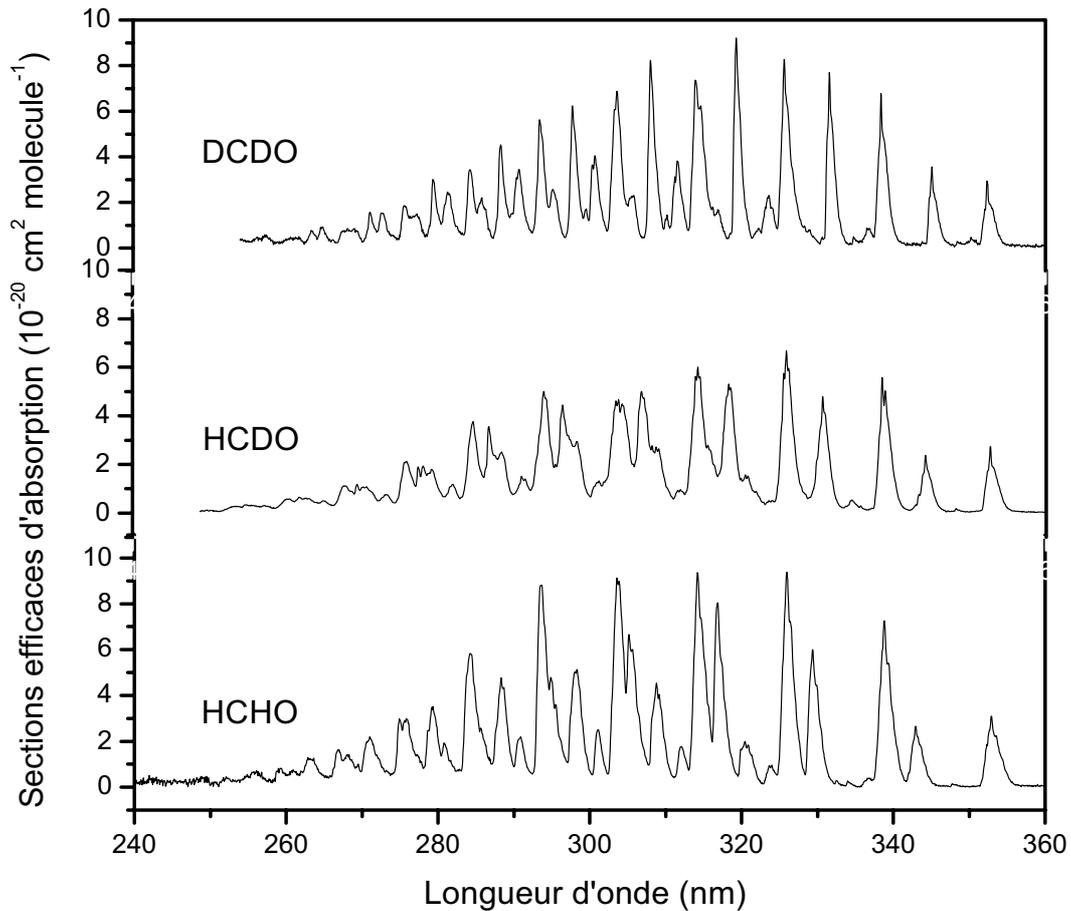
**Figure 68** : Spectre UV du formaldéhyde pendant une expérience de titration par un atome de brome

Par conséquent pour pouvoir suivre la décroissance du formaldéhyde dans le domaine ultraviolet, nous avons décomposé le spectre mélange ( $\text{Br}_2 + \text{HCHO}$ ) en composante élémentaire en utilisant le logiciel DOASIS (cf. **partie 2 chapitre VI § 4.2**). En traçant donc la variation de l'aire des bandes intégrées UV du formaldéhyde (ou de ses isotopes) divisée par le trajet optique UV, en fonction de la concentration de CO et HCOOH formé. Nous obtenons des droites dont la pente correspond à l'intensité de bande intégrée ultraviolet ( $\text{IBI}_{\text{UV}}$ ) du formaldéhyde (ou de ses isotopes). Les courbes de titration sont présentées en annexe (cf. **annexe B**). La mesure des sections efficaces UV conduit à des résultats similaires mais moins précis, que les expériences effectuées par combinaison des rapports  $\text{IBI}_{\text{IR}}/\text{IBI}_{\text{UV}}$  et des  $\text{IBI}_{\text{IR}}$ , obtenus dus aux nombres insuffisants d'expériences (cf. **Tableau 26**). Les erreurs indiquées tiennent compte des incertitudes sur la pente ( $t \times \sigma$ , avec  $t = 4$ ) et de celles des sections efficaces infrarouges de CO (*Rothman et al., 2005a*), de HCOOH et de DCOOH (*Marechal, 1987; Hjorth et al., 1988; Notholt et al., 1991; Vander Auwera et al., 2007*).

**Tableau 26** : Intensité de bande intégrée UV ( $10^{-16} \text{ cm molecule}^{-1}$ ) de 300 à 360 nm de HCHO, HCDO et DCDO

Molécule	$\text{IBI}_{\text{UV}} (10^{-16} \text{ cm molecule}^{-1})$	
	Mesure directe	Combinaison IR/UV et $\text{IBI}_{\text{IR}}$
HCHO	$1,1 \pm 0,1$	$1,17 \pm 0,07$
HCDO	-	$0,93 \pm 0,05$
DCDO	$1,0 \pm 0,1$	$1,04 \pm 0,09$

Par combinaison des deux séries d'expériences, nous avons donc obtenu les sections efficaces intégrées de 300 à 360 nm pour le formaldéhyde et ses isotopes (cf. **Tableau 26** et **Tableau 27**). Les erreurs indiquées tiennent compte des incertitudes sur les rapports  $\text{IBI}_{\text{IR}}/\text{IBI}_{\text{UV}}$  et sur les sections efficaces infrarouges. Les spectres en sections efficaces d'absorption du formaldéhyde et de ses isotopes sont montrés dans la **Figure 69**.



**Figure 69** : Sections efficaces UV d'absorption de DCDO, HCDO et HCHO (résolution : 0,18 nm).

Les trois molécules absorbent entre 240 et 360 nm dans le domaine ultraviolet (cf. **Figure 69**). Les expériences montrent que les sections efficaces UV intégrées d'absorption de HCHO, HCDO et DCDO sont égales aux incertitudes expérimentales près (cf. **Tableau 26**).

Dans le **Tableau 27**, les sections efficaces intégrée UV d'absorption (IBI) de 300-360 nm de HCHO sont comparées à celles disponibles dans la littérature (*Meller et Moortgat, 2000, Cantrell et al., 1990 et Rogers, 1990*).

**Tableau 27** : Comparaison des intensités de bandes intégrées UV ( $10^{-16}$  cm molecule<sup>-1</sup>) de 300 à 360 nm de HCHO, HCDO et DCDO avec la littérature

Molécule	IBI <sub>UV</sub> ( $10^{-16}$ cm molecule <sup>-1</sup> )	Référence
HCHO	<b>1,17 ± 0,07</b>	<b>Ce travail</b>
	1,11 ± 0,05	<i>Meller et Moortgat, 2000</i>
	0,9 ± 0,1	<i>Cantrell et al., 1990</i>
	0,95 ± 0,02	<i>Rogers, 1990</i>
HCDO	<b>0,93 ± 0,05</b>	<b>Ce travail</b>
DCDO	<b>1,04 ± 0,09</b>	<b>Ce travail</b>

De plus, pour comparer cette étude avec les études quantitatives à haute résolution (*Co et al., 2005; Pope et al., 2005; Smith et al., 2006*), une comparaison bande par bande des intensités intégrées pour les principales bandes vibrationnelles dans la région de 300 à 360 nm de HCHO est présentée dans le **Tableau 28**.

**Tableau 28** : Intensité de bande intégrée ( $10^{-17}$  cm.molecule<sup>-1</sup>) pour les principales bandes vibrationnelles dans la région UV de 300 à 360 nm pour HCHO.

Région spectrale UV (nm)	<i>Ce travail</i>	<i>Meller et Moortgat, 2000</i>	<i>Cantrell et al., 1990</i>	<i>Rogers, 1990</i>	<i>Smith et al., 2006</i>	<i>Pope et al., 2005</i>	<i>Co et al., 2005</i>
302,8-305,1	<b>1,38 ± 0,04</b>	1,31	1,23	1,22	1,359 ± 0,022		
305,1-308,2	<b>1,08 ± 0,07</b>	1,00	0,92	0,93	1,140 ± 0,028		
308,2-311,3	<b>0,70 ± 0,04</b>	0,65	0,65	0,65	0,724 ± 0,004		
313,5-316,5	<b>1,40 ± 0,09</b>	1,37	1,32	1,28	1,396 ± 0,010	1,43	
316,5-319,7	<b>1,14 ± 0,06</b>	1,02	0,98	0,94	1,122 ± 0,053	1,15	
325,2-328,7	<b>1,27 ± 0,08</b>	1,28	1,30	1,25	1,285 ± 0,010		
328,7-332,8	<b>0,82 ± 0,05</b>	0,80	0,79	0,75	0,842 ± 0,006		
337,7-340,1	<b>0,79 ± 0,04</b>	0,80	0,82	0,80	0,756 ± 0,094		
351,7-355,5	<b>0,44 ± 0,03</b>	0,42	0,37	0,37			0,411

Concernant la région UV, d'après les résultats des **Tableau 27** et **Tableau 28**, les conclusions suivantes peuvent être données :

- la comparaison des IBIs pour la région 300-360 nm avec la littérature révèle un bon accord (environ 5 %) avec les données de *Meller et Moortgat (2000)*. En regardant la comparaison bande par bande présentée dans le **Tableau 28**, cette différence varie de 2 % à 11 % selon la bande considérée.
- En outre, notre étude est en excellent accord avec les données à haute résolution publiées par *Smith et al. (2006)* et *Pope et al. (2005)* (mieux que 2 %). Les données de *Co et al. (2005)* sont environ 7 % plus basses que celles de notre étude pour la bande

351,7 à 355,5 nm, mais elles restent en accord en tenant compte des incertitudes. Il est important de noter que ces différents spectres ont été obtenus avec différentes conditions expérimentales : IRTF ou TDLS ; le formaldéhyde est obtenu à partir du paraformaldéhyde ou à partir d'une solution eau/méthanol/formaldéhyde ; la quantité de formaldéhyde est obtenue par titration chimique ou par simple lecture de pression. Par conséquent, cela renforce l'accord entre les différents spectres (ce travail, *Smith et al.*, 2006, *Pope et al.*, 2005 et *Co et al.*, 2005).

- D'autre part, une différence d'environ 26 % est observée avec les sections efficaces UV publiées par *Cantrell et al.* (1990) et *Rogers* (1990). Cette différence doit sûrement venir d'un problème de quantification de HCHO du à des risques probables de polymérisation dans ces expériences où les quantités de formaldéhyde pouvaient atteindre quelques dizaines de mbar. Par conséquent, les sections efficaces données, dans la base de données HITRAN UV (*Orphal et Chance*, 2003), qui sont les données de *Cantrell et al.* (1990), sont sous-estimées de 26 %.

Ce résultat confirme donc les conclusions de l'intercalibration relative à savoir que les sections efficaces publiées par *Cantrell et al.* (1990) et *Rogers* (1990), actuellement recommandées par la base de données HITRAN UV (*Orphal et Chance*, 2003) et qui sont utilisées pour des mesures spectrométriques du formaldéhyde dans l'atmosphère, sont sous-estimées d'environ 25 %.

Le très bon accord obtenu avec les autres données de la littérature nous conduit donc aujourd'hui à recommander l'utilisation des valeurs les plus hautes (ce travail, *Meller et Moortgat*, 2000, *Smith et al.*, 2006 et *Pope et al.*, 2005). Cette étude soutient fortement les dernières recommandations des bases de données IUPAC (*Atkinson et al.*, 2004) et JPL (*Sander et al.*, 2006) qui recommande d'employer les sections efficaces UV de *Meller et Moortgat* (2000).

### 3. Implications atmosphériques

#### 3.1. Détection et photochimie du formaldéhyde

Les conclusions de cette étude ont des répercussions importantes pour la mesure du formaldéhyde dans l'atmosphère ainsi que sur sa photochimie.

En effet, les intensités de raies se trouvant dans la base de données HITRAN sont largement utilisées pour les mesures du formaldéhyde dans le domaine IR. Par exemple, l'instrument ACE-FTS (spectromètre à transformée de Fourier) à bord du satellite SCISAT-1 mesure le formaldéhyde dans la région de 2778 à 2782  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant les intensités se trouvant dans la base HITRAN 2004 (*Hurtmans et al., 2007*). Par conséquent la concentration de formaldéhyde déterminée par ACE-FTS est surestimée d'environ 30 %.

L'expérience SPIRALE, qui sert de validation aux satellites ODIN, ENVISAT et ACE, a permis d'intercomparer des mesures IRTF (de 1660 à 1820  $\text{cm}^{-1}$ ) et TDLS (autour de 2912  $\text{cm}^{-1}$ ) du formaldéhyde. Ces mesures étaient en désaccord d'environ 40 % lorsque les intensités de raies de HITRAN ont été utilisées pour les mesures par TDLS (*Huret, 2007*). Cette mesure confirme que les intensités de raies actuellement utilisées dans la base de données HITRAN sont incorrectes.

Dans le domaine ultraviolet, les sections efficaces de cette étude sont en bon accord (5 %) avec les données de *Meller et Moortgat (2000)*. Cette étude soutient fortement les dernières recommandations des bases de données IUPAC (*Atkinson et al. 2004*) et JPL (*Sander et al., 2006*) qui recommande d'employer les sections efficaces UV de *Meller et Moortgat (2000)*. De plus, notre étude est en excellent accord avec les données à haute résolution publiées par *Smith et al. (2006)* et *Pope et al. (2005)* (mieux que 2 %).

De plus, cette étude a montré que les sections efficaces UV de *Cantrell et al. (1990)*, qui sont largement utilisées pour la détection du formaldéhyde troposphérique et pour le calcul de ses taux de photolyse dans les modèles photochimiques, sont sous-estimés d'environ 26 %.

En effet, ces données sont actuellement recommandées dans la bases de données spectrales HITRAN UV (*Orphal et Chance, 2003*) et sont donc utilisées pour les mesures

spectroscopiques du formaldéhyde dans l'atmosphère. En particulier, ces données sont également actuellement utilisées pour analyser les mesures satellites de GOME et de SCIAMACHY (*Chance et al., 2000; Abbot et al., 2003*) pour déterminer les colonnes atmosphériques de HCHO qui sont alors incluses dans les modèles photochimiques. Par conséquent, les mesures des colonnes atmosphériques de formaldéhyde tendent à surestimer les concentrations atmosphériques d'environ 26 %. Ce résultat confirme l'étude de *De Smedt et al. (2008)* qui montre que les mesures de GOME et SCIAMACHY ont des problèmes d'analyse depuis 12 ans et que les erreurs engendrées seraient comprises entre 20 et 30 %.

De plus, dans de nombreuses intercomparaisons de différentes techniques des mesures du formaldéhyde (*Grutter et al., 2005; Hak et al., 2005*), l'accord entre les mesures spectroscopiques UV et IR dépend essentiellement des sections efficaces utilisées. Dans l'étude de *Grutter et al. (2005)*, les techniques DOAS et IRTF sont en accord à 15 % près en prenant comme référence IR les intensités de raies entre 2776 et 2782  $\text{cm}^{-1}$  de la base de données HITRAN (*Rothman et al., 2005a*), qui sont incorrectes d'après notre étude, et une référence UV non mentionnée dans l'article. L'accord entre ces mesures serait certainement de meilleur qualité si au préalable les paramètres spectroscopiques de référence utilisés étaient cohérents entre les deux domaines IR et UV. Par ailleurs, la campagne d'intercomparaison de *Hak et al. (2005)* révèle un bon accord entre les données IR et UV ( $< 5\%$ ) lorsque les sections efficaces de *Meller et Moortgat (2000)*, qui sont en accord avec notre étude, sont utilisés. De plus, une campagne similaire menée par *Jones et al. (2007)* pour laquelle nos résultats ont été utilisés aboutit également à une bonne cohérence des mesures IR et UV. Ces mesures constituent une validation supplémentaire de nos résultats.

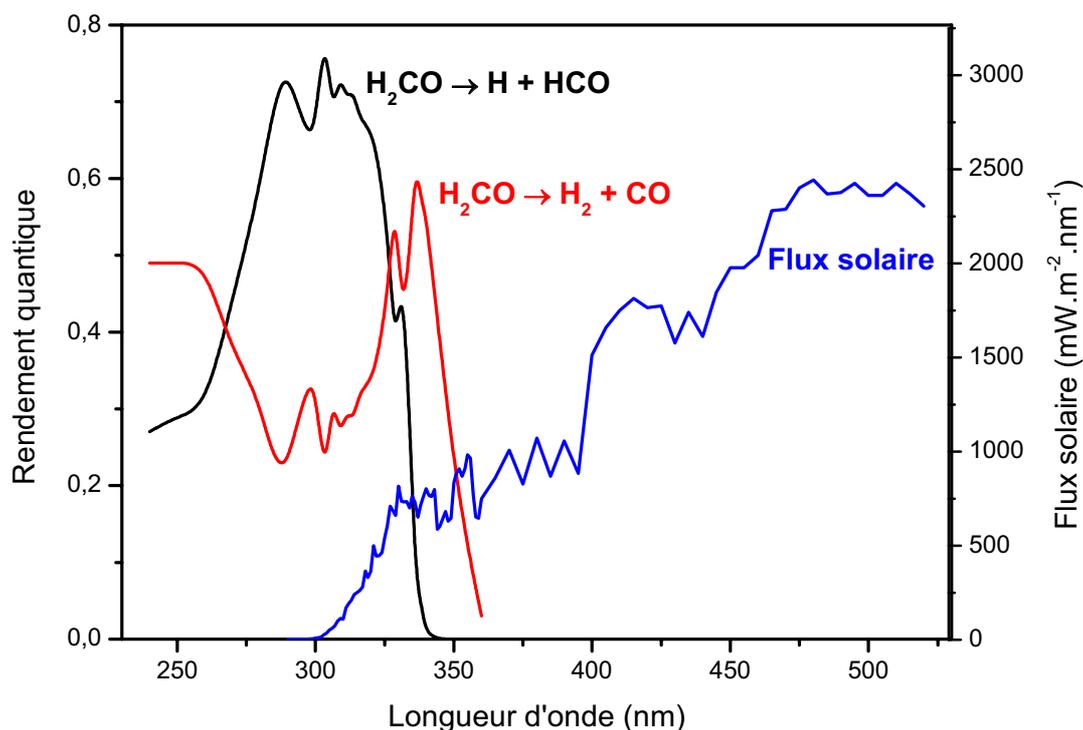
Une autre conséquence importante est la sous-estimation des fréquences de photolyse du formaldéhyde dans les modèles photochimiques, qui emploient fréquemment les sections efficaces publiées par *Cantrell et al. (1990)*. Par exemple, dans les modèles de chimie MOCAGE (*Peuch et al., 1999; Dufour et al., 2005*), LMDz-INCA (*Hauglustaine et al., 2004*) et CHIMERE (*Vautard et al., 2001*), les taux de photolyse sont calculés en utilisant la version 4 du modèle TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model) (*Madronich et Flocke, 1998*) qui utilisent les sections efficaces de *Cantrell et al. (1990)*. Par conséquent, ces modèles tendent à sous-estimer la fréquence de photolyse du formaldéhyde, qui est une source significative de radicaux HO<sub>x</sub>.

Toutefois, d'autres modèles utilisent déjà les sections efficaces de *Meller et Moortgat (2000)*. Ainsi, dans la version 3 du modèle MCM (Master Chemical Mechanism) (*Pinho et al., 2005*), les paramètres de photolyse du formaldéhyde ont été mis à jour suite à la dernière recommandation de la base de données IUPAC (*Atkinson et al., 2004*).

### **3.2. Photochimie des isotopes du formaldéhyde**

Les conclusions de cette étude ont des répercussions importantes pour la photochimie des isotopes du formaldéhyde. Nous avons vu dans la première partie (cf. **partie 1 chapitre III 3.3**) qu'il était important d'étudier les sources et les puits des isotopes du formaldéhyde pour essayer d'expliquer l'enrichissement en deutérium de l'hydrogène moléculaire atmosphérique qui avait été montré par les études de terrain et de modélisation (*Quay et al., 1999; Gerst et Quay, 2001; Rockmann et al., 2003; Rhee et al., 2006; Zahn et al., 2006*). Pour expliquer cet enrichissement, les photolyses de HCHO, HCDO et DCDO ont été étudiées et ont abouti à des différences de constantes de photolyse (*Feilberg et al., 2005; Feilberg et al., 2007a; Feilberg et al., 2007b*).

Par conséquent, pour savoir si les différences d'intensités et de positions des bandes atmosphériques des isotopes peuvent expliquer les différences de J, nous avons cherché à recalculer les fréquences de photolyse des différents isotopes, en faisant l'hypothèse que les rendements quantiques sont identiques pour les trois isotopes, à partir des sections efficaces UV obtenues dans cette étude. Nos expériences démontrent que les sections efficaces UV intégrées d'absorption de HCHO, HCDO et DCDO sont égales aux incertitudes expérimentales près. Donc les différences d'intensité ne permettent pas d'expliquer les différences de J. Cependant, est-ce le cas des différences de positions des bandes d'absorption des différents isotopes ? En combinant le rendement quantique du formaldéhyde, le flux solaire pendant les expériences de photolyse de *Feilberg et al. (2005)* et *Feilberg et al. (2007a et b)* (cf. **Figure 70**) et les sections efficaces UV de HCHO, HCDO et DCDO déterminées dans cette étude, les fréquences de photolyse ont été calculées et l'ensemble des résultats est comparé aux données de la littérature dans le **Tableau 29**.



**Figure 70** : Rendement quantique du formaldéhyde et flux solaire pendant les expériences de photolyse (Feilberg et al., 2005; Feilberg et al., 2007a; Feilberg et al., 2007b)

**Tableau 29** : Rapports entre les constantes de photolyse du formaldéhyde et celles de ses isotopes

Isotope 1 / Isotope 2	$J_1/J_2$	Référence
HCHO / HCDO	<b>1,1</b>	<b>Ce travail (calculé)</b>
	$1,58 \pm 0,03$	Feilberg et al., 2005; Feilberg et al., 2007a; Feilberg et al., 2007b (mesuré)
	$2,5 \pm 0,2$	Rhee et al., 2008 (mesuré)
HCHO / DCDO	<b>1,2</b>	<b>Ce travail (calculé)</b>
	$3,0 \pm 0,5$	Feilberg et al., 2005; Feilberg et al., 2007a; Feilberg et al., 2007b (mesuré)

D'après le **Tableau 29**, nous pouvons voir que nos rapports de constante de photolyse calculés sont très différents de ceux mesurés (Feilberg et al., 2005; Feilberg et al., 2007b ; Rhee et al., 2008). Les J que nous avons calculés sont très proches quel que soit l'isotope considéré. Par conséquent, la différence entre les positions des bandes atmosphériques des isotopes ne permet pas d'expliquer les différences entre les constantes de photolyse. Cette

différence est sûrement due à la différence de rendements quantiques entre les isotopes. De plus, une étude de *McQuigg et Calvert (1969)* a démontré que le rendement quantique du formaldéhyde est environ égal à 1 et ceux de HCDO et DCDO sont inférieurs à 1. Cette étude est donc en accord avec la conclusion actuelle à savoir que la différence entre les constantes de photolyse des isotopes est due à la différence entre les rendements quantiques entre les isotopes. Pour confirmer notre conclusion, de nouvelles mesures des rendements quantiques de HCDO et DCDO devraient être effectuées.

Par ailleurs, il a été montré que la photolyse de DCDO est plus rapide que celle de HCDO et que celle de HCHO (*Feilberg et al., 2005; Feilberg et al., 2007a; Feilberg et al., 2007b*). Par conséquent, les photolyses de ces isotopes amènent à un appauvrissement en deutérium de l'hydrogène moléculaire atmosphérique. Alors d'où vient l'enrichissement en deutérium ? Pour répondre à cette question, *Nilsson et al. (2007)* ont étudié les sources atmosphériques des isotopes du formaldéhyde, en particulier la réaction entre  $\text{CH}_2\text{DO}$  et  $\text{O}_2$  aboutissant à 88 % de HCDO et 12 % de HCHO. Cette étude a été possible grâce à notre détermination des sections efficaces IR des isotopes du formaldéhyde qui ont permis de suivre par spectroscopie IR les quantités de HCHO, HCDO et DCDO durant les expériences effectuées par *Nilsson et al. (2007)*. L'épuisement en deutérium de l'hydrogène moléculaire produit par la photolyse des isotopes du formaldéhyde est compensée par un enrichissement encore plus fort de D dans les étapes produisant les isotopes du formaldéhyde. En conclusion, l'enrichissement en deutérium de l'hydrogène pourrait provenir des sources isotopiques du formaldéhyde.

Jusqu'à présent, l'enrichissement en deutérium du formaldéhyde a récemment été observé par une nouvelle technique de mesure basée sur la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse du rapport isotopique (GC-IRMS) (*Rice et Quay, 2006*). Par conséquent, notre mesure simultanée des sections efficaces UV et IR des isotopes du formaldéhyde pourra peut être permettre d'effectuer de nouvelles mesures isotopiques du formaldéhyde dans l'atmosphère par spectrométrie IR et UV à partir du sol, de plates formes embarquées (ballons, avions) et de satellites.

Ces travaux sur le formaldéhyde et ses isotopes ont fait l'objet de deux publications dans le *Journal of Geophysical Research (Gratien et al., 2007a)* et le *Journal of Physical Chemistry A (Gratien et al., 2007b)* (cf. **annexe E**).

## Chapitre VIII : Intercalibration IR/UV de l'ozone

---

Dans la littérature, nous avons pu voir pour le domaine ultraviolet que les études de *Bass et Paur (1985)*, *Malicet et al. (1995)*, *Brion et al. (1998)* et *Burrows et al. (1999)* dans la région de Huggins présentent un bon accord (mieux que 1-2 %) (cf. **partie 1 chapitre III § 1.4.2**).

Dans le domaine infrarouge, il y a un désaccord de 4 % entre les 4 dernières études publiées dans la littérature (*Claveau et al., 2001*; *De Backer-Barilly et Barbe, 2001*; *Wagner et al., 2002*; *Smith et al., 2001*). Parmi ces études, trois sont en très bon accord (2 %) (*Claveau et al., 2001*; *De Backer-Barilly et Barbe, 2001*; *Wagner et al., 2002*) et la dernière étude de *Smith et al. (2001)* est 4,4 % plus haute que les autres. Cette dernière est par contre en accord avec d'autres études plus anciennes (*Pickett et al., 1992*) utilisées dans la base de données HITRAN 2000 (*Rothman et al., 2003*). Suite à l'étude de *Flaud et al. (2003)* recommandant d'utiliser les intensités de bande provenant de ces trois mesures pour la restitution de l'ozone atmosphérique, les positions et les intensités ont été modifiées dans la base HITRAN 2004 (*Rothman et al., 2005a*) (cf. **partie 1 chapitre III § 1.4.1**).

Cependant, une première étude d'intercomparaison entre la région à 10  $\mu\text{m}$  et la bande de Huggins effectuée par *Picquet-Varrault et al. (2005)* n'est pas en accord avec les dernières recommandations effectuées sur les sections efficaces de l'ozone dans le domaine UV (*Bass et Paur, 1985*; *Malicet et al., 1995*; *Brion et al., 1998*; *Burrows et al., 1999*) et le domaine IR (*Claveau et al., 2001*; *De Backer-Barilly et Barbe, 2001*; *Wagner et al., 2002*).

De plus, nous avons vu que pour les besoins de la télédétection, il est indispensable d'avoir des sections efficaces IR et UV cohérentes et précises à moins de 1 % près pour déterminer précisément la concentration de l'ozone dans la troposphère.

Par conséquent, afin de confirmer (ou d'infirmer) les résultats de l'intercalibration menée par *Picquet-Varrault et al. (2005)*, nous avons mené de nouvelles expériences d'intercalibration de la bande à 10  $\mu\text{m}$  avec la bande de Huggins de l'ozone. Pour cette étude nous avons donc pris soin de rechercher toutes les erreurs expérimentales pouvant conduire à une mauvaise estimation des sections efficaces. Nous avons apporté un grand soin à la recherche d'artefacts dans nos expériences afin d'étudier la cohérence des sections efficaces IR et UV de l'ozone avec une précision de 1 %.

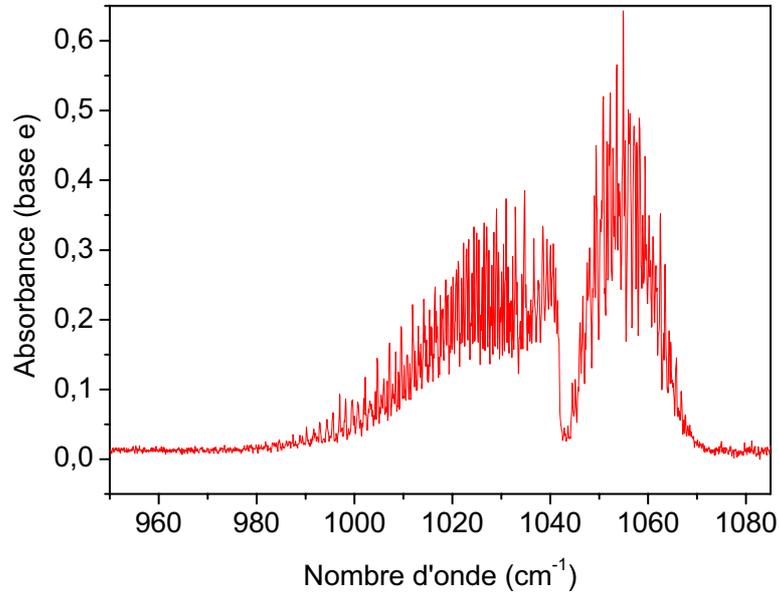
# 1. Bilan des expériences

Au total, une vingtaine d'expériences d'intercomparaison IR/UV de l'ozone ont été menées. Les conditions expérimentales de ces expériences sont répertoriées dans le **Tableau 30**. Durant ces expériences, nous avons acquis simultanément des spectres UV et IR de l'ozone en faisant varier les concentrations d'ozone (1 à 45 ppm) dans le réacteur ainsi que les trajets optiques des deux voies d'analyse spectrométrique IR (12, 60, 84, 132 et 156 m) et UV (24, 48 et 72 m) d'une expérience à une autre. Ces expériences ont été effectuées à pression atmosphérique ( $N_2$  + quelques mbar d' $O_2$ ) et à température ambiante ( $T = 294 \pm 2$  K). Pour s'assurer que le mode de production d'ozone n'entraînait pas d'interférence dans nos expériences, l'ozone a été généré de 2 façons différentes, soit par un générateur d'ozone à décharge ou soit par photolyse de l'oxygène à 280 nm par des lampes à vapeur de mercure se trouvant dans le réacteur (cf. **partie 2 chapitre VI § 2.2**). Les spectres IR ont été acquis sur un domaine de 500 à 2500  $cm^{-1}$ . Les spectres UV de l'ozone dans la région de Huggins (300-360 nm) ont été obtenus avec une seule position du monochromateur centrée à 330 nm.

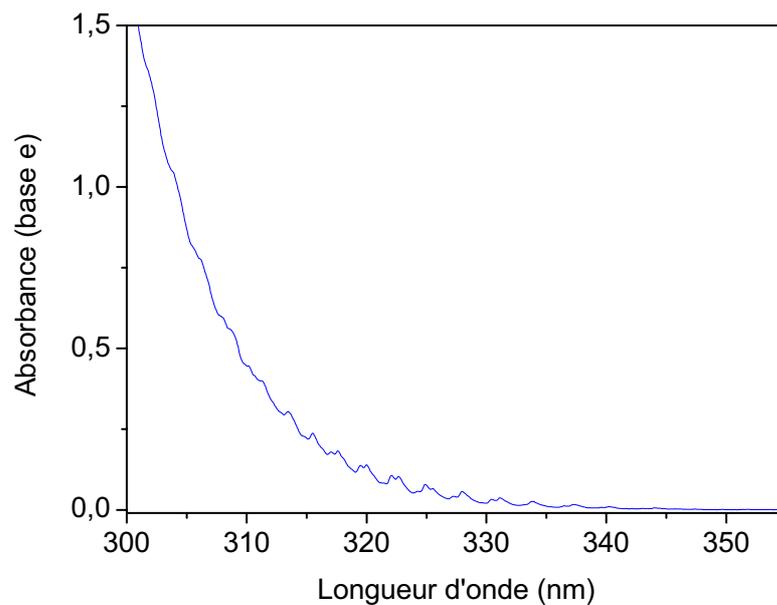
**Tableau 30** : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV de l'ozone effectuées à pression atmosphérique ( $N_2$  + quelques mbar d' $O_2$ ) et à température ambiante ( $T = 294 \pm 2$  K).

Expériences	Génération d'ozone	[O <sub>3</sub> ] approximative (ppm)	Paramètres IR		Paramètres UV			
			Domaine spectral (cm <sup>-1</sup> )	Trajet optique IR (m)	Domaine spectral (nm)	Position du monochromateur (nm)	Trajet optique UV (m)	
1	Générateur d'ozone	8	500-2500	60	300-360	330	72	
2		9						
3		13						
4		15						
5		21						
6		24						
7		27		12				
8		29						
9		31						
10		35						
11		39						
12		40						
13		1						132
14		3						156
15	4							
16	5							
17	6	84	24					
18	Lampe à Hg	6	500-2500	60	300-360	330	72	
19		10						
20		11						
21		28		12				
22		45						

Les **Figure 71** et **Figure 72** montrent un exemple de spectres acquis avec des longueurs de trajet  $l_{IR} = 12$  m et  $l_{UV} = 72$  m, respectivement, et avec une concentration en ozone d'environ 28 ppm. Durant cette expérience l'ozone a été obtenu par photolyse du dioxygène à 280 nm par des lampes à vapeur de mercure.



**Figure 71** : Spectre infrarouge de l'ozone acquis au laboratoire à la résolution de 0,08 cm<sup>-1</sup>



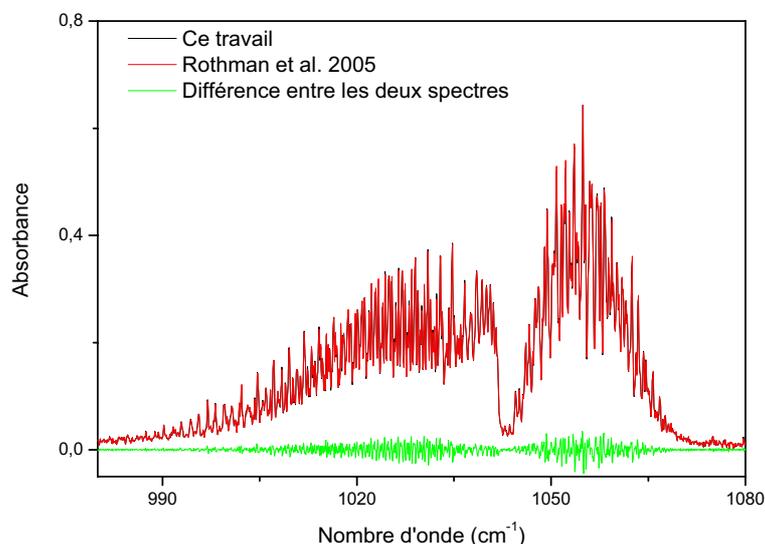
**Figure 72** : Spectre ultraviolet de l'ozone acquis au laboratoire à la résolution de 0,18 nm

## 2. Comparaison qualitative des spectres avec ceux de la littérature

Pour vérifier la qualité des spectres IR et UV obtenus dans ce travail, ces derniers ont été comparés à des spectres à haute résolution issus de la littérature.

Dans la région infrarouge, les spectres de cette présente étude ont été comparés au spectre théorique issu de la base de données HITRAN (*Rothman et al., 2005a*). L'intérêt d'utiliser un spectre théorique réside dans le fait qu'il s'agit d'un spectre à très haute résolution et qu'il n'est pas lui-même affecté d'une fonction d'appareil. Pour ce faire, nous avons convolué le spectre théorique par notre fonction d'appareil (cf. **partie 2 chapitre § 1.3**).

Dans la **Figure 73**, un exemple de comparaison est présenté. La comparaison a révélé un très bon accord entre les deux spectres. La différence entre les deux spectres montre l'absence d'impuretés. De plus, nous pouvons voir qu'il n'y a pas de problème de saturation dans notre spectre. Les bandes restantes dans le résidu sont très probablement dues à une description un peu approximative de notre fonction d'appareil. L'ensemble de nos spectres IR peut donc être utilisé pour effectuer l'intercalibration IR/UV.

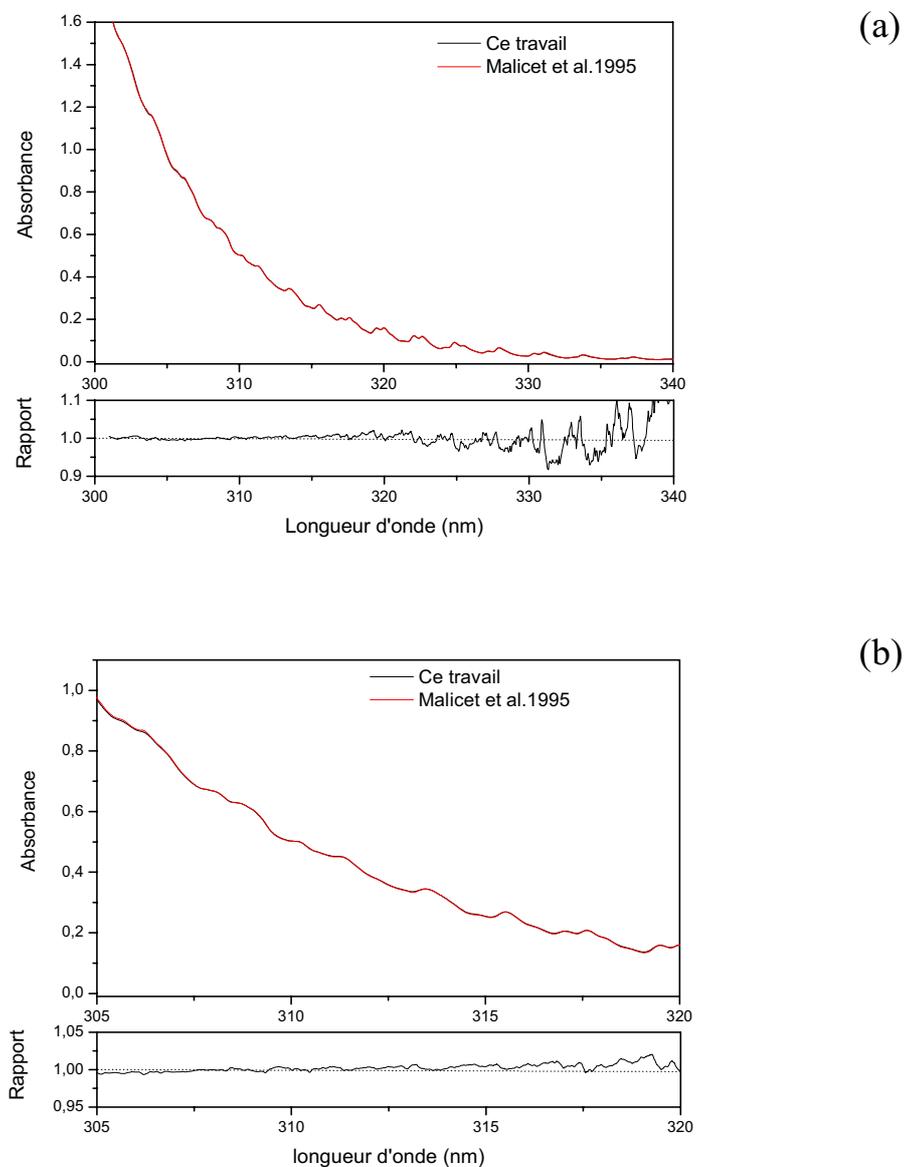


**Figure 73** : Comparaison des spectres d'absorption IR de *Rothman et al. (2005a)* de 980 à 1080  $\text{cm}^{-1}$  avec les spectres enregistrés de cette étude.

En utilisant le même programme de comparaison que pour le formaldéhyde, qui permet de réduire au minimum l'influence des décalages en longueurs d'onde et des dérives de ligne de base pendant les comparaisons, les spectres UV de l'ozone sont comparés à la littérature. La

**Figure 74** présente un exemple de comparaison dans la région UV entre un spectre de cette étude et le spectre de *Malicet et al. (1995)*. Pour effectuer cette comparaison, ce dernier a été convolué par notre fonction d'appareil (cf. **partie 2 chapitre V § 2.2**).

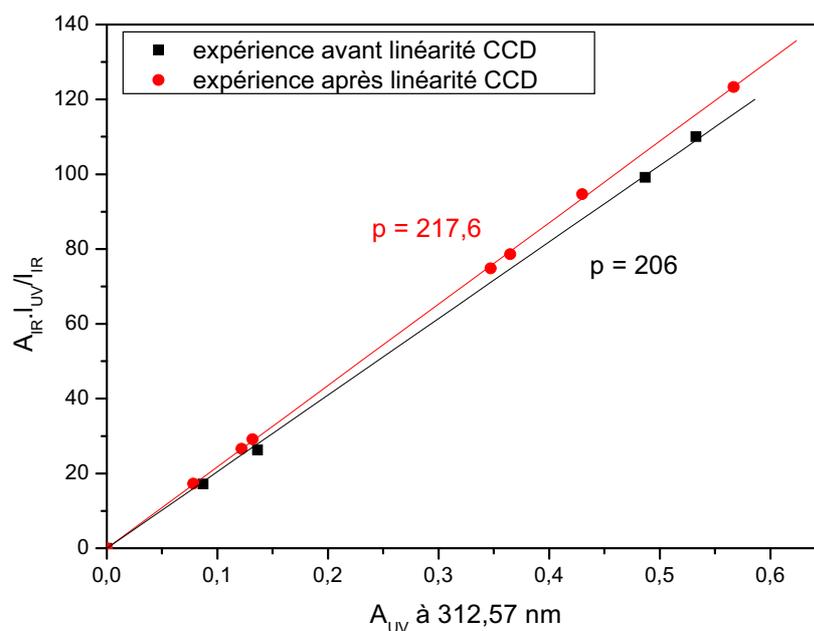
Sur la **Figure 74**, nous pouvons observer un très bon accord entre les deux spectres de 300 à 320 nm. Au-delà de 320 nm, l'accord est moins satisfaisant puisque les absorbances mesurées sont inférieures à 0,1 et sont donc sensibles à de petites dérives de la ligne de base. En conséquence, seules les données UV de 300 à 320 nm ont été utilisées pour les intercomparaisons. Nos spectres UV de l'ozone sont donc de bonne qualité.



**Figure 74** : Comparaison des nos spectres UV de l'ozone (a : de 300 à 340 nm, b : de 305 à 320 nm) avec le spectre de *Malicet et al. (1995)*

### 3. Intercalibration des bandes IR et UV de l'ozone

Pour effectuer ces intercalibrations IR/UV, nous avons essayé pris de nombreuses précautions expérimentales et d'analyse pour éviter de nombreux artefacts (cf. **partie 2 chapitre V**). En particulier, nous avons pu montrer qu'une des principales sources d'erreur rencontrée pour la voie UV-visible est liée à la linéarité du détecteur. En effet, il a été effectué des expériences d'intercalibration de l'ozone avant et après avoir fait la linéarité de la CCD pour voir ce qu'engendrait cette erreur sur nos études expérimentales. Sur le graphique d'intercalibration IR/UV de l'ozone (cf. **Figure 75**), nous avons pu voir que la non-linéarité du détecteur CCD pouvait aboutir à une erreur de plusieurs pourcentages sur les absorbances. C'est pourquoi, toutes les expériences ont par la suite été menées avec un réétalonnage préalable de la CCD chez le fournisseur.



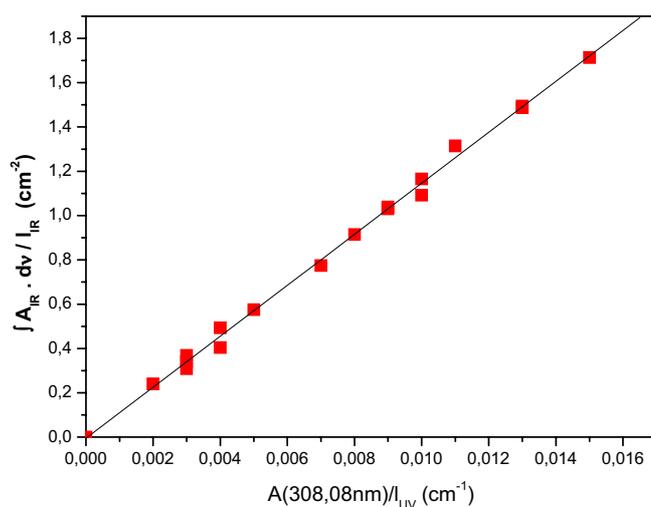
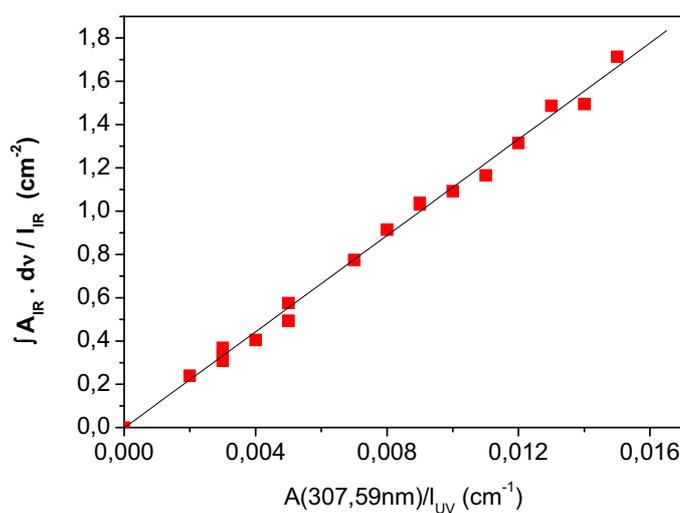
**Figure 75** : Influence de la linéarité du détecteur UV sur une intercalibration IR/UV de l'ozone

Après s'être assuré qu'il n'y avait pas d'artefacts dans nos spectres ultraviolet et infrarouge, les

quantités  $\frac{\int A_{IR} \times d\bar{\nu}}{I_{IR}}$  et  $\frac{A_{UV}}{I_{UV}}$ , ont été calculées pour les différentes expériences

d'intercomparaison. Dans la région IR, l'absorbance mesurée de l'ozone a été intégrée de 950 à 1085  $\text{cm}^{-1}$ . Dans la région UV, nous n'avons pas intégré le spectre de l'ozone sur l'ensemble

de la région de Huggins de 300 à 360 nm car à 300 nm nous n'avions pas de retour à la ligne de base. Au vue de la précision recherchée (< 1 %) et afin de s'affranchir d'erreurs possibles de calibration en longueurs d'onde, les rapports  $\frac{A_{UV}}{I_{UV}}$  ont été calculés pour des longueurs d'onde correspondant à différentes raies spectrales de référence de Hg, de Zn ou de Cd : 302,15, 307,59, 308,08, 312,57 et 313,17 nm. Des exemples de courbes obtenues en intégrant toute la bande infrarouge de l'ozone et en mesurant l'absorbance UV à 307,59 nm et à 308,08 nm sont présentés en **Figure 76**. Selon la loi de Beer-Lambert, la pente des droites correspond aux rapports de l'intensité de bande intégrée IR et de la section efficace UV :  $IBI_{IR}/\sigma_{UV}$ .



**Figure 76** : Droite de calibration IR(absorption intégrée de 950 à 1085  $cm^{-1}$ )/UV(absorption à 307,59 nm et 308,08 nm) de l'ozone

Les rapports  $IBI_{IR}/\sigma_{UV}$  obtenus dans ce travail sont présentés dans le **Tableau 31**. Les erreurs données tiennent compte des incertitudes sur la pente de la droite ( $t \times \sigma$ , avec  $t = 2$ ). Le détail du calcul des incertitudes est présenté en **annexe C**. L'uniformité interne des données de cette étude étant très bonne, la précision est bien de l'ordre de 1 %.

**Tableau 31** : Rapport expérimental d'absorption IR/UV

Longueurs d'onde (nm)	$IBI_{IR}^*/\sigma_{UV}$ ( $cm^{-1}$ )
302,15	$50,7 \pm 0,5$
307,59	$110,9 \pm 0,7$
308,08	$114,2 \pm 0,7$
312,57	$217,9 \pm 2,0$
313,17	$226,8 \pm 2,2$

\* intégration effectuée de 950 à 1085  $cm^{-1}$  dans le domaine infrarouge

#### 4. Discussion et comparaison avec la littérature

Les rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  issus de ce travail sont alors comparés à la première intercomparaison IR/UV de *Picquet-Varrault et al. (2005)* dans le **Tableau 32**.

**Tableau 32** : Comparaison des rapports IR/UV avec *Picquet-Varrault et al. (2005)*

Longueurs d'onde (nm)	$IBI_{IR}^*/\sigma_{UV}$ ( $cm^{-1}$ )	
	<b>Ce travail</b>	<i>Picquet-Varrault et al., 2005</i>
302,15	<b><math>50,7 \pm 0,5</math></b>	$52,3 \pm 1,2$
307,59	<b><math>110,9 \pm 0,7</math></b>	$111,9 \pm 2,6$
308,08	<b><math>114,2 \pm 0,7</math></b>	$115,5 \pm 2,7$
312,57	<b><math>217,9 \pm 2,0</math></b>	$217,6 \pm 2,2$
313,17	<b><math>226,8 \pm 2,2</math></b>	$230,4 \pm 2,5$

\* intégration effectuée de 950 à 1085  $cm^{-1}$  dans le domaine infrarouge

A partir des résultats recueillis dans le **Tableau 32**, nous pouvons voir qu'il y a un très bon accord entre nos valeurs et celles de *Picquet-Varrault et al. (2005)* aux incertitudes près. Cette étude a donc permis de confirmer l'étude de *Picquet-Varrault et al. (2005)*.

Dans le **Tableau 33**, les rapports  $IBI_{IR}/\sigma_{UV}$  issus de ce travail sont comparés à ceux obtenus à partir des intensités de bande intégrées infrarouges calculées à partir des spectres publiés dans

HITRAN 2000 (Rothman et al., 2003) et dans HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005a) et des sections efficaces UV pour différentes longueurs d'ondes comprises entre 300 et 320 nm publiées par Bass et Paur (1985), Malicet et al. (1995), Brion et al. (1993) et Burrows et al. (1999) et Bogumil et al. (2001). Dans ce tableau, nous avons donné l'écart (en %) entre les rapports IR/UV mesurés dans ce travail et ceux dérivés des valeurs de la littérature.

**Tableau 33** : Comparaison des rapports  $IBI_{IR}/\sigma_{UV}$  obtenu dans ce travail avec ceux dérivés de la littérature et écart exprimé en % (moyenné sur toutes les longueurs d'onde UV) entre les valeurs de ce travail et celles de la littérature.

Longueurs d'onde UV (nm)	$IBI_{IR}/\sigma_{UV}$ Ce travail	IBI <sub>IR</sub> /σ <sub>UV</sub> calculées à partir des sections efficaces IR de HITRAN 2000 (Rothman et al., 2003) et des sections efficaces UV de			
		Malicet et al. (1995)	Bass et Paur (1985)	Bogumil et al. (2001)	Burrows et al. (1999)
302,15	<b>50,7 ± 0,5</b>	51,3 ± 1,1	51,6 ± 1,6	51,9 ± 1,2	51,2 ± 1,3
307,59	<b>110,9 ± 0,7</b>	110,6 ± 2,4	110,5 ± 3,4	112,2 ± 2,6	110,3 ± 2,8
308,08	<b>114,2 ± 0,7</b>	113,6 ± 2,5	113,7 ± 3,5	115,4 ± 2,7	113,2 ± 2,8
312,57	<b>217,9 ± 2,0</b>	214,3 ± 4,7	215,8 ± 6,7	217,0 ± 5,0	214,6 ± 5,4
313,17	<b>226,8 ± 2,2</b>	226,3 ± 5,0	226,3 ± 7,0	229,4 ± 5,3	227,3 ± 5,7
Ecart moyen (%)		0,3	0,1	-1,0	0,4

Longueurs d'onde UV (nm)	$IBI_{IR}/\sigma_{UV}$ Ce travail	IBI <sub>IR</sub> /σ <sub>UV</sub> calculées à partir des sections efficaces IR de HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005a) et des sections efficaces UV de			
		Malicet et al. (1995)	Bass et Paur (1985)	Bogumil et al. (2001)	Burrows et al. (1999)
302,15	<b>50,7 ± 0,5</b>	49,3 ± 1,1	49,6 ± 1,5	49,8 ± 1,1	49,2 ± 1,2
307,59	<b>110,9 ± 0,7</b>	106,3 ± 2,3	106,1 ± 3,3	107,8 ± 2,5	106,0 ± 2,7
308,08	<b>114,2 ± 0,7</b>	109,1 ± 2,4	109,2 ± 3,4	110,9 ± 2,6	108,7 ± 2,7
312,57	<b>217,9 ± 2,0</b>	205,9 ± 4,5	207,3 ± 6,4	208,5 ± 4,8	206,2 ± 5,2
313,17	<b>226,8 ± 2,2</b>	217,5 ± 4,8	217,5 ± 6,7	220,4 ± 5,1	218,4 ± 5,5
Ecart moyen (%)		4,4	4,1	3,0	4,5

À partir des résultats du **Tableau 33**, nous pouvons faire les observations suivantes :

- Les rapports  $IBI_{IR}/\sigma_{UV}$  calculés pour les différentes données UV issues des études de Malicet et al. (1995), Bass et Paur (1985) et Burrows et al. (1999) sont très cohérentes ce qui confirme la conclusion de Orphal (2003), c'est-à-dire que les sections efficaces UV pour la bande de Huggins disponibles dans la littérature présentent un accord absolue de 1-2 %. En particulier, les sections efficaces publiées par Malicet et al. (1995), Bass et Paur (1985) et Burrows et al. (1999) sont cohérentes entre elles à mieux de 0,3 % près. Au contraire, les sections efficaces UV de Bogumil et al. (2001) sont environ 1,5 %

plus hautes. En conséquence, nous pouvons conclure qu'il y a un excellent accord entre les données UV pour la bande de Huggins.

- Des différences systématiques entre les différentes études IR de laboratoire sont reflétées par les différents rapports IR/UV cités dans le **Tableau 33**. En effet, l'intensité de bande intégrée de HITRAN 2000 est environ 4 % plus haute que celle de HITRAN 2004. Les sections efficaces IR ont été réévaluées à la baisse dans HITRAN 2004 suite à la recommandation de *Flaud et al. (2003)*. D'après cette étude basée sur 3 études expérimentales de *Claveau et al. (2001)*, *De Backer-Barilly et Barbe (2001)* et *Wagner et al. (2002)*, les sections efficaces IR de la bande à 10  $\mu\text{m}$  seraient actuellement connues avec une précision de 1,8 %. Toutefois les travaux sont en désaccord de 4 % avec les études plus anciennes sur lesquelles était basée HITRAN 2000.

D'après nos résultats, nous pouvons voir que les données IR présentes dans la base de données HITRAN 2004 sont en désaccord d'environ 4 % avec le jeu des 4 données UV (*Bass et Paur, 1985* ; *Malicet et al., 1995* ; *Burrows et al., 1999* ; *Bogumil et al., 2001*). Au contraire, nous observons un très bon accord entre les données IR et UV lorsque les sections efficaces infrarouges recommandées dans HITRAN 2000 sont utilisées. Il est important de noter que cette étude est en accord avec les études expérimentales infrarouges de *Pickett et al. (1992)* et *Smith et al. (2001)* car ces études sont environ 8 % et 4 % plus élevées que celle recommandées par *Flaud et al. (2003)*. En conclusion, les données actuellement recommandées dans les deux domaines spectraux présentent un désaccord d'environ 4 %.

Dans la littérature, nous comptons de quelques études d'intercomparaison des spectres de l'ozone mais celles-ci ont porté sur des régions spectrales différentes. Entre la région UV de Hartley et la bande IR à 10  $\mu\text{m}$ , 6 études d'intercomparaison (*Pickett et al., 1992*; *De Backer et al., 1995*; *Claveau et al., 2001*; *De Backer-Barilly et Barbe, 2001*; *Smith et al., 2001*; *Wagner et al., 2002*) ont été publiées. Cependant, ces études n'ont utilisé que la longueur d'onde maximale de la bande de Hartley à 254 nm et n'ont donc pas vérifié la cohérence des mesures sur la totalité de la bande de Hartley. Parmi ces études, deux études (*Pickett et al., 1992*; *Smith et al., 2001*) ont montré un désaccord de 4 % entre la bande à 254 nm et la bande à 10  $\mu\text{m}$  et les autres études (*De Backer-Barilly et Barbe 2001*; *Claveau et al., 2001*; *Wagner et al., 2002*) ont montré un accord entre ces deux mêmes régions. On pourrait se demander si ces différences ne pourraient pas venir des sections efficaces UV utilisées pour la raie d'absorption à 254 nm. Cependant, par exemple la même étude UV (*Mauersberger et al.,*

1987) a été utilisée pour les études de *Smith et al. (2001)* et *De Backer-Barilly et Barbe (2001)* qui sont en désaccord. L'étude de *G. Dufour et al. (2004)*, qui a intercomparé l'absorption de l'ozone à la longueur d'onde 253,7 nm dans l'UV et l'intensité du doublet à 1052,143 cm<sup>-1</sup> dans l'infrarouge, a montré qu'il n'y pas de différence systématique entre l'UV et l'IR dans la limite des incertitudes de l'expérience (1-2 %). Cependant, plus récemment une étude de *Ibrahim (2006)* a révélé un désaccord de 7 % entre la bande de Hartley entre 270 et 290 nm (avec une lampe large bande) et la bande à 10 µm (avec un laser accordable à sel de plomb). Enfin, *D. Dufour et al. (2005)* ont intercalibré la bande infrarouge à 5 µm (2070-2140 cm<sup>-1</sup>) avec la région du visible (515-715 nm, bande de Chappuis). Contrairement à notre travail, cette étude montre un bon accord (< 1 %) entre les données de la littérature actuellement recommandées. Les résultats de ces différentes intercomparaisons ont ainsi soulevé une vive controverse au sein de la communauté des spectroscopistes de l'atmosphère.

De plus, de récentes intercomparaisons des mesures de l'ozone sur le terrain ont été effectuées (*Kagawa et al., 2006; Yamamori et al., 2006; Schneider et al., 2008*). En particulier, *Schneider et al. (2008)* ont intercomparé 2 instruments : un spectromètre IRTF qui mesure l'absorption de l'ozone à 10 µm et un spectromètre Dobson qui mesure son absorption dans la bande de Huggins. Cette étude a montré un désaccord systématique de  $(4,0 \pm 0,1)$  % entre les colonnes d'ozone déduites des mesures UV et IR. Les spectres de référence utilisés par les auteurs sont ceux recommandées dans la littérature, c'est-à-dire les sections efficaces IR de HITRAN 2004 et le spectre UV publié par *Bass et Paur (1985)*. L'étude de *Kagawa et al. (2006)* a montré aussi un désaccord de 5 % entre des mesures effectuées par IRTF au sol et celles effectuées par l'instrument TOMS (spectromètre UV). Dans cette étude les sections efficaces IR proviennent de la base de données HITRAN 2004. L'étude de *Yamamori et al. (2006)* a intercomparé 3 instruments : un spectromètre IRTF, un LIDAR et une sonde UV. Ces auteurs observent un désaccord entre les colonnes d'ozone déduites des mesures et suggèrent que la différence entre ces mesures est probablement due aux incertitudes spectroscopiques : les raies d'intensités de l'ozone dans la région des 10 µm sont environ 4 % inférieures aux raies se trouvant dans HITRAN 2000. Par conséquent, ces mesures de terrain tendent à renforcer la conclusion de notre étude à savoir que les sections efficaces IR et UV recommandées dans la littérature sont en désaccord de 4 %.

Si cette différence de 4 % persiste dans les études de la littérature et ne trouve pas rapidement une explication, cela remet en jeu l'utilisation combinée IR/UV à partir des satellites pour

mesurer précisément les profils verticaux de l’ozone dans la troposphère (*Landgraf et Hasekamp, 2007; Worden et al., 2007*) car il n’est pas envisageable de combiner l’infrarouge et l’ultraviolet si au préalable les sections efficaces IR et UV de l’ozone ne sont pas cohérentes et précises à moins de 1 %.

## **5. Quels besoins d’études pour résoudre la controverse sur O<sub>3</sub> ?**

Notre étude d’intercomparaison entre 300 et 320 nm dans le domaine UV et 950 à 1085 cm<sup>-1</sup> dans le domaine IR révèle un désaccord de 4 % entre les données actuellement recommandées dans la littérature dans la région de Huggins et la région à 10 μm. Compte tenu du rôle prépondérant de l’ozone dans l’atmosphère et de la controverse qu’il y a au sein de la communauté des spectroscopistes de l’atmosphère sur cette molécule, une confirmation indépendante de ce résultat est absolument nécessaire. Pour répondre explicitement au problème de l’ozone, de nouveaux projets d’intercalibration des spectres UV et IR de l’ozone avec un choix plus large de région et si possible de nouvelles déterminations absolues de ses sections efficaces IR et UV devraient être effectuées.

Plus précisément, il serait utile d’effectuer des intercalibrations relatives sur d’autres domaines spectraux pour vérifier les intercalibrations relatives déjà rapportées dans la littérature. Dans la chambre de simulation atmosphérique du LISA, nous pourrions effectuer l’intercalibration relative de la région à 10 μm dans le domaine infrarouge avec la bande de Hartley et de Chappuis dans le domaine UV-visible. En effectuant l’intercalibration entre 10 μm et la bande de Hartley, il serait possible de voir lesquelles des intercalibrations relatives (*Pickett et al., 1992; De Backer et al., 1995; Claveau et al., 2001; De Backer-Barilly et Barbe, 2001; Smith et al., 2001; Wagner et al., 2002; G. Dufour et al., 2004; Ibrahim, 2006*) sont en accord avec notre travail. Ce travail nous permettrait peut être de lever la controverse sur l’ozone. Il est également possible d’effectuer sur ce système l’intercalibration relative de la région à 5 μm dans le domaine infrarouge avec l’ensemble des bandes dans le domaine UV-visible. En particulier, l’intercalibration relative entre la région à 5 μm et la bande de Chappuis pourra être comparé avec l’étude de *D. Dufour et al. (2005)*. Malheureusement l’ensemble de ces études relatives ne permettent pas de déterminer les sections efficaces IR et UV de l’ozone et nous permettent pas de confirmer exactement lesquelles de données UV et IR sont erronées. Par conséquent, ces études d’intercalibration relatives seront-elles suffisantes pour résoudre ce problème ?

C'est pourquoi, des études absolues sont nécessaires pour trancher plus précisément entre l'UV et l'IR. Cependant, vu la précision recherchée pour les sections efficaces de l'ozone (< 1 %) pour les besoins de la télédétection et étant impossible de connaître précisément au pourcentage près, la quantité d'ozone introduite dans notre réacteur (mélange d'O<sub>2</sub> et d'O<sub>3</sub>) avec notre méthode de génération (lampe ou générateur d'ozone), nous avons préféré effectuer dans les conditions les plus favorables possibles uniquement des intercalibrations relatives, en prenant soin de vérifier tous les artefacts expérimentaux ou erreurs systématiques pouvant se trouver dans nos expériences (cf. **partie 2 chapitre V**). De plus, le fait de n'avoir effectué que des intercalibrations relatives pour cette molécule nous a permis de nous affranchir de la mesure de la quantité d'ozone dans notre réacteur qui constitue une source d'erreurs importante dans les sections efficaces de la littérature. Dans la littérature, différentes méthodes ont été utilisées pour déterminer la concentration d'ozone dans une cellule soit directement en effectuant une synthèse d'ozone (*Griggs, 1968*) ou soit indirectement en effectuant une titration chimique avec NO (*Burrows et al., 1999*). Vu la taille de notre réacteur, il nous était assez difficile et dangereux d'effectuer une synthèse de Griggs (*Griggs, 1968*) et de connaître précisément à mieux que 1 % la quantité d'ozone injectée. Vu la précision recherchée de 1 % et des incertitudes sur les sections efficaces de NO, NO<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub> dans la littérature, il nous paraissait difficile de déterminer la quantité d'ozone par titration chimique par NO. En particulier, pour le formaldéhyde une titration chimique a été effectuée pour déterminer la concentration de composé dans le réacteur, cependant les sections efficaces déterminées pour cette molécule ne sont précises qu'à 3 % près. La précision d'une étude de titration est donc insuffisante pour l'ozone.

Par conséquent devant l'impossibilité d'effectuer des mesures absolues des sections efficaces UV et IR dans la chambre de simulation atmosphérique, de nouvelles mesures devraient être effectuées avec des réacteurs de plus petite taille pouvant être remplis et vidés plus facilement. Dans des réacteurs de plus petit volume, il est plus facile d'effectuer une synthèse de Griggs (*Griggs, 1968*) et de quantifier précisément à moins de 1 % sa quantité par simple lecture de pression. Cependant dans ces petites cuves, la décomposition de l'ozone par réaction sur lui-même est encore plus rapide. Par conséquent, ces études sur des réacteurs de plus petit volume seront-elles suffisantes pour résoudre ce problème ?

## Chapitre IX : Intercalibration IR/UV de l'acide nitreux

---

Dans la littérature, nous avons pu voir dans la première partie que les intensités de bandes intégrées infrarouges de *Kagann et Maki (1983)* et *Hurley (2007)* sont en accord entre elles lorsque les incertitudes sont prises en considération. De plus, les sections efficaces de *Hurley (2007)* sont en accord avec les études *Chan et al. (1976)* et *Sakamaki et al. (1983)* qui ont déterminé la section efficace de l'acide nitreux à  $852 \text{ cm}^{-1}$ . En conséquence, nous pouvons conclure qu'il y a un bon accord aux incertitudes près entre les différentes études IR présentes dans la littérature pour l'acide nitreux (cf. **Tableau 12** dans **partie 1 chapitre III § 4.4.1**).

Au contraire, il y a des différences systématiques entre les différentes études UV (*Bongartz et al. 1994*, *Brust et al. 2000*, *Stutz et al., 2000*) publiées dans la littérature. En effet, les sections efficaces publiées par *Bongartz et al. (1994)* et *Stutz et al. (2000)* sont environ 22 % plus élevées que celles publiées par *Brust et al. (2000)* (cf. **Tableau 14** dans **partie 1 chapitre III § 4.4.2**). Cependant, une étude d'intercomparaison IR/UV (*Barney et al., 2001*) a montré que l'ensemble des spectres infrarouges était en accord aux incertitudes près avec l'étude UV de *Bongartz et al. (1994)*.

Or, depuis cette étude, un récent article sur les fréquences de photolyse de l'acide nitreux (*Wall et al., 2006*) remet en question les sections efficaces UV de l'acide nitreux présentes dans la littérature. Par conséquent, il s'avère qu'une meilleure connaissance des sections efficaces UV de l'acide nitreux est nécessaire. Nous nous proposons donc de faire une intercalibration IR/UV de l'acide nitreux pour préciser les sections efficaces UV à partir des sections efficaces IR.

### 1. Bilan des expériences

Dix expériences d'intercomparaison utilisant différentes concentrations en acide nitreux (de 0,7 à 3,8 ppm) ont été effectuées en acquérant simultanément des spectres UV et IR à pression atmosphérique et à température ambiante (cf. **Tableau 34**). Pour avoir des absorbances compatibles dans les deux domaines et du fait que l'acide nitreux absorbe approximativement de la même façon dans le domaine IR et UV, les expériences d'intercalibration IR/UV ont été acquises avec le trajet optimal de 72 m dans le domaine UV et un trajet optique infrarouge de

60 m. Les spectres IR ont été acquis de 500 à 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Pour obtenir le spectre de HONO dans son intégralité de 300 à 400 nm, deux positions différentes du monochromateur ont été nécessaires (325 nm et 375 nm).

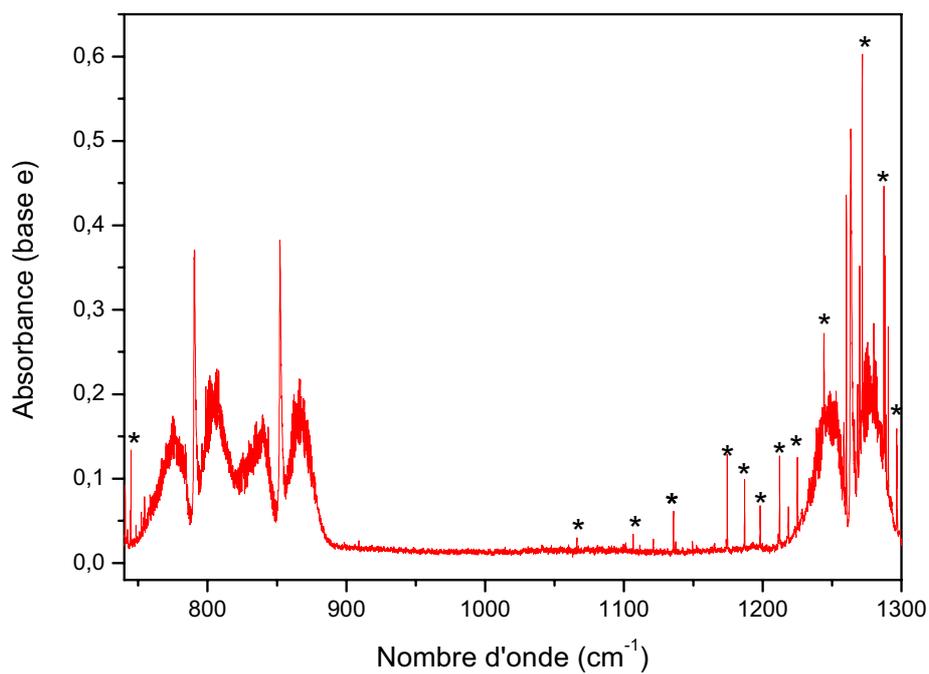
**Tableau 34** : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV de l'acide nitreux effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante ( $T = 297 \pm 2 \text{ K}$ )

Expériences	[HONO] approximative (ppm)	Paramètres IR		Paramètres UV		
		Domaine spectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	Trajet optique IR (m)	Domaine spectral (nm)	Position du monochromateur (nm)	Trajet optique UV (m)
1	0,7	500-2500	60	295-405	325 et 375	72
2	1					
3	2					
4	2,3					
5	3,2					
6	3,3					
7	3,5					
8	3,7					
9	3,8					

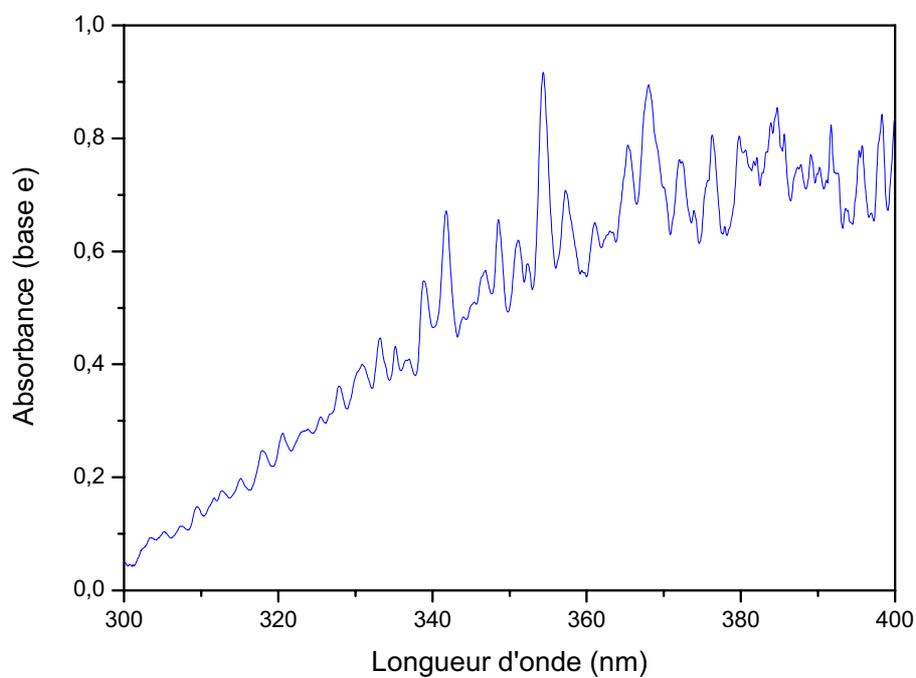
Les **Figure 77** et **Figure 78** montrent un exemple de spectres acquis simultanément avec une concentration en acide nitreux d'environ 3,5 ppm. Dans le réacteur, l'acide nitreux a tendance à se décomposer selon la réaction suivante (*Kagann et Maki, 1983*):



Cette réaction est à l'origine des principales interférences présentes dans les spectres UV et IR de l'acide nitreux. Par conséquent, des bandes résiduelles d'eau interfèrent avec les bandes d'absorption de l'acide nitreux, essentiellement dans la région de 1220 à 1300  $\text{cm}^{-1}$  (cf. **Figure 77**). Dans le domaine UV, des bandes d'absorption de  $\text{NO}_2$  interfèrent avec celles de HONO (cf. **Figure 78**). Cependant, dans le domaine IR, la quantité de  $\text{NO}_2$  (au maximum 6 ppm) est inférieure à la limite de détection dans le domaine infrarouge de 700 à 1300  $\text{cm}^{-1}$  donc les bandes d'absorption de  $\text{NO}_2$  à 1250 et 750  $\text{cm}^{-1}$  n'interfèrent pas avec les bandes de l'acide nitreux de 700 à 1300  $\text{cm}^{-1}$ .



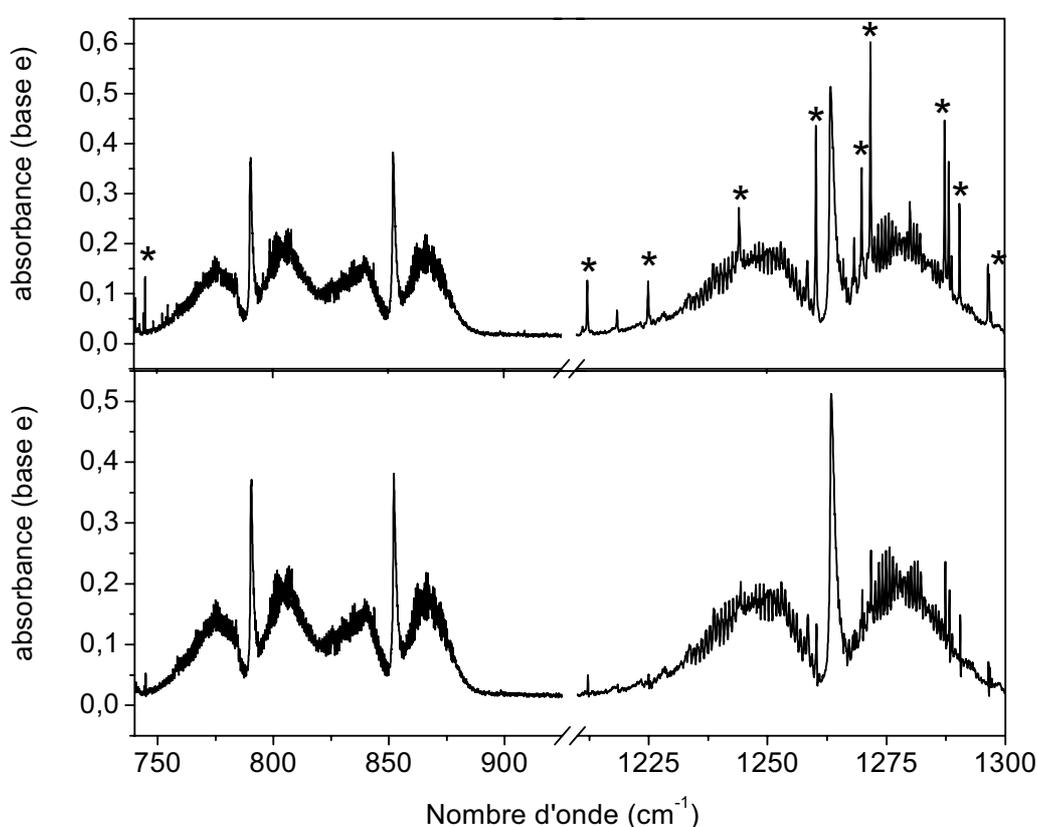
**Figure 77** : Spectre infrarouge de l'acide nitreux acquis au laboratoire à la résolution de 0,08 cm<sup>-1</sup> (\* : interférences des bandes d'absorption de l'eau)



**Figure 78** : Spectre ultraviolet de l'acide nitreux acquis au laboratoire à la résolution de 0,18 nm contenant des interférences (bandes d'absorption du dioxyde d'azote)

## 2. Intercomparaison IR/UV

Les quantités  $\frac{\int A_{\text{IR}} \times d\bar{\nu}}{I_{\text{IR}}}$  ont été calculées pour les dix expériences d'intercomparaison effectuées dans cette étude. Les absorbances mesurées ont été intégrées pour trois régions spectrales différentes  $740\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ ,  $820\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  et  $1220\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ . Pour limiter les erreurs dans l'intégration des bandes de l'acide nitreux dans la région de  $1220\text{ à }1300\text{ cm}^{-1}$ , les bandes d'eau résiduelles ont été préalablement soustraites (cf. **Figure 79**).

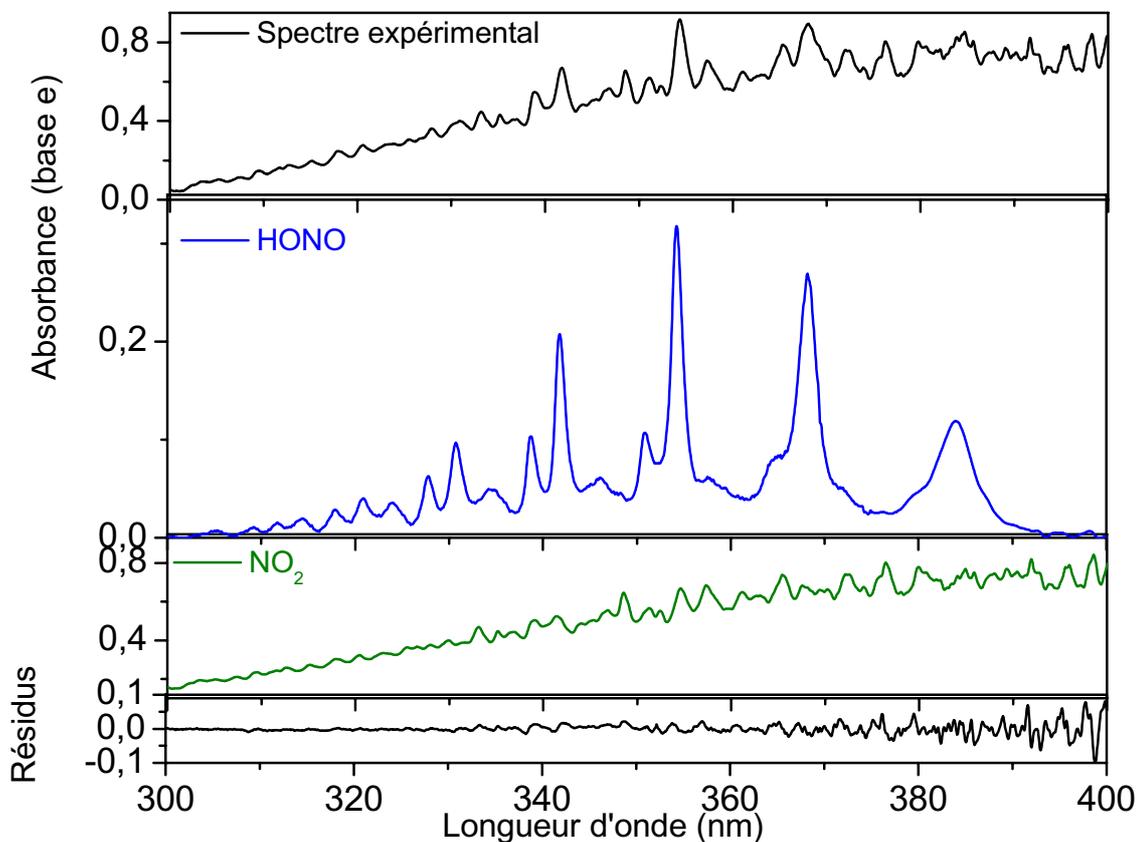


**Figure 79** : Soustraction de la vapeur d'eau de nos spectres infrarouge de l'acide nitreux. Les astérisques (\*) indiquent la position des bandes d'eau résiduelles. Après la soustraction, quelques bandes d'eau résiduelles demeurent toujours dans la région  $1220\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ .

Dans la région UV, les bandes d'absorption de  $\text{NO}_2$  interfèrent avec celle de l'acide nitreux. Par conséquent, il n'a pas été possible d'intégrer directement les bandes de l'acide nitreux

pour calculer les quantités  $\frac{\int A_{\text{UV}}(\lambda) \times d\lambda}{I_{\text{UV}}}$ . Nous avons donc utilisé un programme de

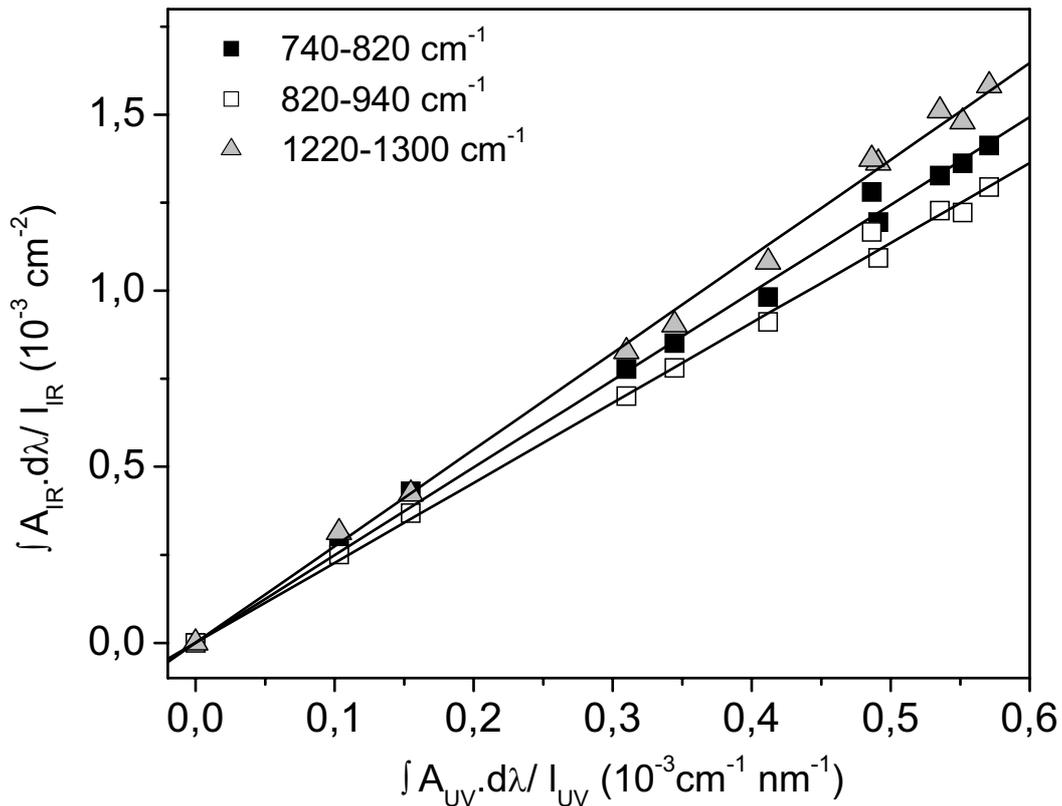
traitement des spectres DOASIS (*Kraus, 2003*) (cf. **partie 2 chapitre VI § 4.2**) qui permet de décomposer les spectres mélanges en composantes élémentaires (ici  $\text{NO}_2$  et HONO) et de calculer à partir des spectres en sections efficaces des composés purs (*Bongartz et al., 1994; Brust et al., 2000; Stutz et al., 2000; Bogumil et al., 2003*), la concentration de chacune des espèces dans le mélange (cf. **Figure 80**). D'après la loi de Beer-Lambert, les quantités  $\frac{\int A_{UV}(\lambda) \times d\lambda}{l_{UV}}$  ont ensuite été déduites du produit  $\int \sigma(\lambda) \times C$  obtenu. Pour faire ce calcul, nous avons utilisé le spectre UV publié par *Bongartz et al. (1994)* mais il faut noter que la valeur obtenue est indépendante de la valeur des sections efficaces utilisées.



**Figure 80** : Exemple d'analyse DOASIS d'un spectre mélange HONO/ $\text{NO}_2$  en utilisant le spectre de référence de  $\text{NO}_2$  publié par *Bogumil et al. (2003)* et le spectre de référence de HONO publié par *Bongartz et al. (1994)*.

Sur la **Figure 81**, les quantités  $\frac{\int A_{IR}(\bar{\nu}) \times d\bar{\nu}}{l_{IR}}$  sont tracés en fonction de  $\frac{\int A_{UV}(\lambda) \times d\lambda}{l_{UV}}$ .

Selon la loi de Beer-Lambert, la pente des droites correspond au rapport  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  (en  $\text{nm.cm}^{-1}$ ).



**Figure 81** : Droite de calibration IR/UV de HONO

Les rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  obtenus dans ce travail sont présentés dans le **Tableau 35**. Les erreurs indiquées prennent en compte les incertitudes sur la régression linéaire ( $t \times \sigma$  avec  $t=2$ ), celles de la détermination de la concentration par le logiciel de DOASIS, aussi bien que les erreurs systématiques (longueur du trajet optique, lumière parasite). Par conséquent, les différents rapports sont connus avec une précision de 5 %. Cependant la précision est suffisante pour conclure quant à la cohérence des sections efficaces IR et UV.

**Tableau 35** : Rapport expérimental d'absorption IR/UV de l'acide nitreux

$IBI_{740-820 \text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390 \text{ nm}}$ (nm.cm <sup>-1</sup> )	<b>2,49 ± 0,12</b>
$IBI_{820-900 \text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390 \text{ nm}}$ (nm.cm <sup>-1</sup> )	<b>2,27 ± 0,10</b>
$IBI_{1220-1300 \text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390 \text{ nm}}$ (nm.cm <sup>-1</sup> )	<b>2,70 ± 0,20</b>

### 3. Discussion et comparaison à la littérature

Les rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  obtenus dans ce travail sont alors comparés à ceux de la première intercomparaison IR/UV de *Barney et al. (2001)* dans le **Tableau 36**.

**Tableau 36** : Comparaison des rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  de cette étude et ceux dérivés de l'intercomparaison IR/UV de *Barney et al. (2001)*

Régions spectrales utilisées pour les intensités de bandes intégrées	<b>Ce travail</b>	<i>Barney et al., 2000; Barney et al., 2001</i>	Différences
$IBI_{740-820 \text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390 \text{ nm}}$	<b>2,49 ± 0,12</b>	2,60 ± 0,50	4 %
$IBI_{820-900 \text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390 \text{ nm}}$	<b>2,27 ± 0,10</b>	2,32 ± 0,22	2 %
$IBI_{1220-1300 \text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390 \text{ nm}}$	<b>2,70 ± 0,20</b>	3,04 ± 0,32	12 %

*Note: Tous les rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  sont données en nm.cm<sup>-1</sup>*

D'après le **Tableau 36**, il s'avère qu'il y a un bon accord entre notre intercomparaison IR/UV et celle de *Barney et al. (2001)* dans la région spectrale de 740 à 900 cm<sup>-1</sup>. Pour la région de 1200-1300 cm<sup>-1</sup>, les deux études restent consistantes si les incertitudes sont prises en considération, bien qu'une différence d'environ 12 % soit observée. Cette différence peut être expliquée par la procédure de traitement des spectres pour soustraire les bandes résiduelles de l'eau non effectuée correctement dans la région de 1220-1300 cm<sup>-1</sup> comme nous pouvons le voir sur la **Figure 79**. Par la suite, seule la région spectrale de 740-900 cm<sup>-1</sup> sera utilisée pour la détermination de nouvelles sections efficaces UV de l'acide nitreux.

A partir des rapports  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  (cf. **Tableau 35**) et des valeurs des  $IBI_{IR}$  publiées dans la littérature (*Kagann et Maki, 1983; Hurley, 2007*) (cf. **Tableau 12** dans **partie 1 chapitre III § 4.4.1**) et qui sont en bon accord, il est alors possible de déterminer les valeurs des sections efficaces UV intégrées de l'acide nitreux sur la région de 740 à 900 cm<sup>-1</sup>.

Les valeurs ont été comparés dans le **Tableau 37** aux données de la littérature acquises dans les mêmes conditions expérimentales (température ambiante et pression atmosphérique) et couvrant le domaine spectral de 325 à 390 nm (*Bongartz et al., 1994, Brust et al., 2000, Stutz et al., 2000*).

**Tableau 37** :  $IBI_{UV}$  de HONO (en  $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ) dans la région spectrale de 325 à 390 nm

<b><math>IBI_{UV}</math> obtenus dans cette étude en utilisant les références IR de</b>		<b><math>IBI_{UV}</math> de la littérature</b>		
<i>Kagann et Maki, 1983</i>	<i>Hurley, 2007</i>	<i>Bongartz et al., 1991; Bongartz et al., 1994</i>	<i>Brust et al., 2000</i>	<i>Stutz et al., 2000</i>
<b><math>5,9 \pm 0,7</math></b>	<b><math>6,12 \pm 0,70</math></b>	$6,24 \pm 0,31$	$4,8 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,3$

D'après le **Tableau 37**, les observations suivantes peuvent être faites :

- Nos  $IBI_{UV}$ , déterminés à partir des  $IBI_{IR}$  de *Kagann et Maki (1983) et Hurley (2007)*, sont en accord de 6 % et 5 % avec *Bongartz et al. (1994)* et *Stutz et al. (2000)*. Ainsi, nos mesures soutiennent fortement les bases de données IUPAC (*Atkinson et al., 2004*) et JPL (*Sander et al., 2006*) qui recommandent les sections efficaces UV de *Bongartz et al. (1994)* et *Stutz et al. (2000)*, respectivement.
- Au contraire, nous observons une différence d'environ 22 % entre notre  $IBI_{UV}$  et celui de *Brust et al. (2000)*. Si nous supposons que les données infrarouges ainsi que nos résultats sont correctes, nous pouvons conclure que les sections efficaces UV de *Brust et al. (2000)* sont sous-estimées d'environ 22 %. A l'heure actuelle, la raison de ce désaccord n'est pas claire. Cependant, d'après *Kleffmann (2007)*, le désaccord pourrait provenir d'un problème de quantification de l'acide nitreux effectuée par chromatographie ionique.

En conclusion, le jeu de données IR cohérent issu de la littérature combiné à cette étude suggère que les sections efficaces UV de *Brust et al. (2000)* sont sous-estimées de 22 % et confirme que les sections efficaces UV de *Bongartz et al. (1994)* et *Stutz et al. (2000)*, recommandées par les bases de données JPL (*Sander et al., 2006*) et IUPAC (*Atkinson et al. 2004*) sont en effet les plus précises. Au vu de la conclusion obtenue par intercalibration relative, il ne nous semblait pas utile d'effectuer une calibration absolue de l'acide nitreux pour avoir de nouvelles valeurs de sections efficaces IR et UV.

#### 4. Implication atmosphérique sur la détection et la photochimie de l'acide nitreux

La possible sous-estimation des sections efficaces UV de *Brust et al. (2000)* a des conséquences potentiellement importantes sur la chimie de l'atmosphère puisque ces données sont employées pour les mesures atmosphériques de HONO et pour le calcul de ses taux de photolyse. Par exemple, *Taylor et al. (2005)* utilisent les sections efficaces de *Brust et al. (2000)* dans leurs expériences de mécanistique pour déterminer la concentration initiale des radicaux OH<sup>•</sup>. Par conséquent, ces expériences tendent à sous-estimer la concentration des radicaux OH<sup>•</sup> dans ces expériences. D'après les résultats de cette présente étude, il semblerait qu'il soit préférable d'utiliser les sections efficaces UV de *Bongartz et al. (1994)* et *Stutz et al. (2000)* afin de mesurer correctement l'acide nitreux dans l'atmosphère et de calculer ses taux de photolyse. Par exemple c'est le cas de *Gherman et al. (2008)* qui ont utilisé les sections efficaces de *Stutz et al. (2000)* pour mesurer l'acide nitreux par une nouvelle technique de spectroscopie d'absorption dans le domaine ultraviolet (incoherent broadband cavityenhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS)).

Les résultats sont confirmés par les études d'intercomparaison de *Kleffmann et al. (2006)* et *Spindler et al. (2003)* pour lesquelles un excellent accord a été obtenu entre les méthodes chimiques (LOPAP, dénudeurs) et la technique DOAS qui ont utilisé les sections efficaces de *Stutz et al. (2000)*. Au contraire, *Heland et al. (2001)* a rapporté des concentrations systématiquement plus basses (approximativement 13 %) de HONO mesuré par DOAS qu'avec l'instrument LOPAP. Toutefois le spectre de référence UV employé pour mesurer HONO par DOAS dans cette étude n'a pas été mentionné.

Il est important de mentionner que très récemment, une étude sur les constantes de photolyse de l'acide nitreux (*Wall et al., 2006*) a proposé les valeurs absolues des sections efficaces d'absorption UV de HONO comme source potentielle d'erreurs systématiques. Plus précisément, *Wall et al. (2006)* ont déterminé des valeurs de constantes de photolyse en moyenne 20 % plus élevées que celles rapportées par *Bongartz et al. (1991, 1994)*. Ces auteurs en ont conclu que cette différence viendrait des sections efficaces UV de *Bongartz et al. (1991, 1994)* qui seraient sous-estimées. Cependant, selon notre étude, les sections efficaces de HONO de *Bongartz et al. (1994)* sont en accord avec différentes études

infrarouges indépendantes et également en accord à 5 % près avec les sections efficaces UV de *Stutz et al. (2000)*. Par conséquent, la différence entre les fréquences de photolyse de *Bongartz et al. (1991, 1994)* et *Wall et al. (2006)* ne vient pas des sections efficaces UV de *Bongartz et al. (1991, 1994)*.

Ce travail d'intercalibration IR/UV de l'acide nitreux a été soumis au *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer (Gratien et al., 2008)* (cf. **annexe E**).

## CONCLUSION

---

La spectroscopie constitue un moyen privilégié pour étudier la composition chimique de l'atmosphère. 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. Cependant cette technique n'est applicable que si la molécule présente des structures d'absorption dans les différents domaines spectraux. 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. De plus, la mesure des constituants mineurs de l'atmosphère est souvent effectuée par des spectromètres fonctionnant dans des régions spectrales différentes (UV-visible, infrarouge, micro-onde). En particulier, les comparaisons et les combinaisons des mesures optiques obtenues dans différents domaines spectraux a conduit la communauté des spectroscopistes de l'atmosphère à s'interroger sur l'accord des paramètres spectroscopiques entre les différents domaines spectraux. Ce travail de thèse s'est inscrit dans cette problématique puisqu'il a consisté plus particulièrement à intercalibrer les spectres ultraviolet et infrarouge de trois composés clés de l'atmosphère ayant un intérêt atmosphérique : le formaldéhyde (et ses isotopes), l'ozone et l'acide nitreux.

Ces composés jouent de plus un rôle fondamental dans la physico-chimie atmosphérique puisqu'ils constituent, entre autre, une source significative de radicaux hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ). Ces derniers sont parfois surnommés "détergents de l'atmosphère », car ils initient les cycles d'oxydation de la quasi totalité des COV, amorçant ainsi le cycle de production de l'ozone troposphérique qui participe activement à la pollution de l'air. Les trois espèces dont la spectroscopie à fait l'objet de ce travail se trouvent donc au cœur des enjeux environnementaux de la société actuelle.

Ce travail de laboratoire d'intercalibration des spectres UV et IR du formaldéhyde, de l'ozone et de l'acide nitreux a donc permis d'améliorer la précision des mesures de ces trois polluants dans l'atmosphère par une meilleure connaissance de leurs sections efficaces dans le domaine de l'ultraviolet et de l'infrarouge.

Dans le cas du formaldéhyde (et de ses isotopes), ses sections efficaces absolues IR et UV ont été obtenues simultanément à température ambiante. La comparaison avec les données de la littérature a mis en évidence l'existence de large différence (jusqu'à 20 %). En particulier, j'ai pu montrer que les sections efficaces UV du formaldéhyde (*Cantrell et al. 1990*) recommandés pour les mesures atmosphériques et pour le calcul des ses taux de photolyse sont sous-estimés d'environ 26 %. De plus, ce travail sur les isotopes deutérés du formaldéhyde ne permet pas d'expliquer les différences entre les constantes de photolyse de HCHO, HCDO et DCDO mais il a été utile pour expliquer l'enrichissement en deutérium de l'atmosphère.

Les coefficients d'absorption de l'ozone ont été intercomparés entre les deux régions spectrales l'ultraviolet (300-360 nm) et l'infrarouge (à 10  $\mu\text{m}$ ). Cette étude a permis de confirmer l'étude de *Picquet-Varrault et al., 2005* et a mis en évidence un écart systématique de l'ordre de 4 % entre les coefficients d'absorption recommandées des deux gammes spectrales. Compte tenu du rôle prépondérant de l'ozone dans l'atmosphère et de la controverse qu'il y a au sein de la communauté des spectroscopistes de l'atmosphère sur cette molécule, une confirmation indépendante de ce résultat est absolument nécessaire. Pour répondre explicitement au problème de l'ozone, de nouveaux projets d'intercalibration des spectres UV et IR de l'ozone avec un choix plus large de région et si possible de nouvelles déterminations absolues des ses sections efficaces IR et UV devraient être effectuées.

Enfin, nous avons intercalibré les spectres infrarouge et ultraviolet de l'acide nitreux à température ambiante et à pression atmosphérique. Les spectres obtenus au cours de ce travail ont été comparés aux données de la littérature. Cette comparaison a montré un bon accord entre les données actuellement recommandées dans la littérature dans les deux gammes spectrales.

Grâce à ce travail, l'impact atmosphérique de ces trois composés, particulièrement importants pour contrôler la pollution de l'air, pourra être mieux évalué. En particulier, d'après ce travail nous avons pu voir que les 2 principales sources du radical OH $\bullet$  dans l'atmosphère (c'est-à-dire l'ozone et le formaldéhyde) sont mal mesurées dans l'atmosphère avec des différences pouvant atteindre 20 %. 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.

En conclusion, cette étude a conduit à obtenir des spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet et infrarouge plus cohérents du formaldéhyde (et de ses isotopes), de l'ozone et de l'acide nitreux et a permis d'illustrer les performances des expériences d'intercalibration de laboratoire essentielles pour les mesures et pour les modèles atmosphériques. Elle ouvre la voie à des études futures sur l'intercalibration d'autres molécules clés de l'atmosphère.

Après avoir trouvé une solution sur la controverse au sein de la communauté scientifique sur l'ozone en effectuant d'autres intercalibrations IR/UV de cette molécule ou en déterminant de nouvelles sections efficaces absolues, il serait intéressant d'étudier les isotopes  $^{18}\text{O}$  de l'ozone pour permettre d'expliquer d'où vient l'enrichissement isotopique dans la stratosphère.

A plus long terme, il serait intéressant d'étudier les composés organiques radicalaires produits par l'oxydation des COV car la majorité de ces composés ont souvent des spectres UV avec très peu de structure (« bosses ») et donc difficile à séparer. Les intercalibrations IR/UV permettrait de nous aider à séparer les composantes des spectres UV à partir des informations et des vibrations caractéristiques présentes dans les spectres IR.



## Table des figures

---

<b>Figure 1</b> : Principaux processus photochimiques dans la troposphère ( <i>Penkett, 1994</i> ).....	13
<b>Figure 2</b> : (a) Evolution du rapport de mélange de CH <sub>4</sub> (ppb) de 1984 à 2002.(b) Evolution du rapport de mélange de CO <sub>2</sub> (ppm) de 1958 à 2002. (c) Evolution du rapport de mélange de NO <sub>2</sub> (ppb) depuis 1978. (d) Evolution de la température de 1860 à nos jours. Les barres noires correspondent à un intervalle de confiance de 95 %. La courbe annuelle filtrée (noire) donne les moyennes quasi décennales ( <i>Houghton et al., 2001</i> ).....	14
<b>Figure 3</b> : Processus de transformation des COV en présence de NO <sub>x</sub> conduisant à la formation de photoxydants tels que l’ozone .....	16
<b>Figure 4</b> : Atténuation d’une lumière incidente après passage dans une cellule de longueur l contenant un composé de concentration C.....	20
<b>Figure 5</b> : Transmission dans le domaine IR entre 200 et 3500 cm <sup>-1</sup> à une altitude de 11 km (courbe du haut) et de 0 km (courbe du bas) ( <i>Brasseur et al., 1999</i> ) .....	24
<b>Figure 6</b> : Schéma des composants d’un spectromètre d’absorption à diode laser accordable ( <i>Fried et al., 1999</i> ).....	27
<b>Figure 7</b> : Principe de la technique DOAS pour un seul composé ( <i>Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000</i> ). 29	
<b>Figure 8</b> : Spectre typique atmosphérique mesuré en DOAS et spectres de référence des gaz qui contribuent au spectre atmosphérique ( <i>Stutz et Platt, 1997</i> ) .....	30
<b>Figure 9</b> : Schéma des composants d’un DOAS ( <i>Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000</i> ).....	31
<b>Figure 10</b> : Diverses méthodes de mesure : l’émission au limbe, l’occultation, la rétrodiffusion et diffusion au limbe ( <i>Delmas et al., 2005</i> ) .....	35
<b>Figure 11</b> : Répartition temporelle de l’amplitude de la contribution des trois principaux processus de production de OH <sup>•</sup> en début de matinée ( <i>Schiller et al., 2001</i> ) .....	42
<b>Figure 12</b> : Profil vertical de concentration atmosphérique de l’ozone par un ballon sonde le 2 juillet 2008 (courbe en trait plein noir) et moyenné pendant la période 1991-2001 (courbe en trait pointillé rouge) ( <i>MétéoSuisse, 2008</i> ).....	43
<b>Figure 13</b> : Simulation par un modèle de chimie-transport des concentrations en ozone à l’échelle de l’Europe le 8 août 2003 à 14 heures ( <i>Vautard et al., 2005</i> ).....	44
<b>Figure 14</b> : Spectre infrarouge de l’ozone d’après <i>Rothman et al. (1998)</i> .....	48
<b>Figure 15</b> : Sections efficaces d’absorption de l’ozone entre 240 et 800 nm ( <i>Orphal, 2003</i> ).....	50
<b>Figure 16</b> : Carte globale de la concentration moyenne de HCHO extraite des mesures de GOME pendant la période de 1997 à 2001 ( <i>Chance et al., 2000</i> ). .....	56
<b>Figure 17</b> : Spectre infrarouge du formaldéhyde (d’après <i>Sharpe et al. (2004)</i> ).....	59
<b>Figure 18</b> : Spectre ultraviolet du formaldéhyde (d’après <i>Meller et Moortgat (2000)</i> ) .....	61

<b>Figure 19</b> : Propagation du deutérium pour les sources et les puits du formaldéhyde (d’après <i>Nilsson et al., (2007)</i> ) .....	69
<b>Figure 20</b> : Spectre infrarouge de l’acide nitreux de 700 à 1800 $\text{cm}^{-1}$ (d’après <i>Hurley (2007)</i> ).....	73
<b>Figure 21</b> : Spectre ultraviolet de l’acide nitreux (d’après <i>Bongartz et al. (1994)</i> ).....	74
<b>Figure 22</b> : Schéma de la chambre de simulation atmosphérique du LISA.....	81
<b>Figure 23</b> : Photographie de la chambre de simulation atmosphérique du LISA .....	81
<b>Figure 24</b> : Spectre de référence de 900 à 3200 $\text{cm}^{-1}$ à une résolution de 0,08 $\text{cm}^{-1}$ à travers le réacteur rempli de diazote .....	84
<b>Figure 25</b> : Schéma de principe d’une cellule de White (exemple pour 8 traversées). .....	85
<b>Figure 26</b> : Dispositif optique de la voie UV-visible développé par <i>Picquet-Varrault et al. (2005)</i> ...	87
<b>Figure 27</b> : Image du détecteur CCD. Le faisceau au dessus correspond au faisceau intérieur (dans la zone 1) et celui du dessous correspond au faisceau extérieur (dans la zone 2) .....	88
<b>Figure 28</b> : Photographie de la cellule en acier inoxydable d'Oslo et du spectromètre IRTF .....	89
<b>Figure 29</b> : Interféromètre de Michelson.....	92
<b>Figure 30</b> : Interférogramme pour une source polychromatique .....	93
<b>Figure 31</b> : Spectre infrarouge de la source éteinte ou allumée avec ou sans formaldéhyde .....	96
<b>Figure 32</b> : Fonction d'appareil de la voie UV .....	98
<b>Figure 33</b> : Spectre d’émission des deux sources XBO mesuré avec notre système en échelle logarithmique de 240 à 290 nm .....	99
<b>Figure 34</b> : Spectre d’émission de la source XBO « avec ozone » mesuré avec notre système en échelle logarithmique.....	99
<b>Figure 35</b> : Spectre ultraviolet du formaldéhyde avec la lentille.....	100
<b>Figure 36</b> : Aberration chromatique .....	101
<b>Figure 37</b> : Nouveau dispositif optique de la voie UV-visible .....	102
<b>Figure 38</b> : Phénomène de non recouvrement des différentes zones acquises avec différentes positions du monochromateur observé dans le spectre ultraviolet du formaldéhyde.....	102
<b>Figure 39</b> : L'image de l'intensité des photons mesurés par la CCD entre 260 et 320 nm quand la chambre est saturée en ozone .....	103
<b>Figure 40</b> : Lumière parasite dans le spectromètre (figure d'après <i>Jobin-Yvon</i> ).....	105
<b>Figure 41</b> : Spectre de la lampe UV-visible avec et sans filtre en échelle logarithmique .....	106
<b>Figure 42</b> : Spectre ultraviolet du formaldéhyde après toutes les améliorations .....	106
<b>Figure 43</b> : Exemple de linéarité et de non-linéarité de la caméra CCD .....	107
<b>Figure 44</b> : Exemples de signaux à la sortie de la caméra CCD (a) détecteur linéaire (b) détecteur non linéaire .....	108
<b>Figure 45</b> : Exemple de droite de calibration des longueurs d’onde entre 300 et 360 nm .....	109
<b>Figure 46</b> : Courbe de stabilité de l’ozone après un protocole de nettoyage.....	112

<b>Figure 47</b> : Photographie du montage de la synthèse de l'acide nitreux .....	115
<b>Figure 48</b> : Courbe de stabilité de l'acide nitreux dans le réacteur .....	116
<b>Figure 49</b> : Image de la caméra CCD avec le faisceau intérieur caché. Le faisceau au dessus correspond à la « bavure » du faisceau extérieur (dans la zone 1) et celui du dessous correspond au faisceau extérieur (dans la zone 2).....	118
<b>Figure 50</b> : Image de la caméra CCD avec le faisceau extérieur caché. Le faisceau au dessus correspond au faisceau intérieur (dans la zone 1) et celui du dessous correspond à la « bavure » du faisceau intérieur (dans la zone 2) .....	118
<b>Figure 51</b> : Capture d'écran du logiciel DOASIS présentant l'ajustement des spectres (en rouge) en sections efficaces de NO <sub>2</sub> et HONO à un spectre acquis (en bleu) au cours d'une expérience..	122
<b>Figure 52</b> : Spectre infrarouge du formaldéhyde acquis au laboratoire à la résolution de 0,08 cm <sup>-1</sup> .	128
<b>Figure 53</b> : Spectre ultraviolet du formaldéhyde acquis au laboratoire à la résolution de 0,18 nm ...	128
<b>Figure 54</b> : Comparaison des spectres d'absorption IR de <i>Sharpe et al. (2004)</i> (a : 1660-1820 cm <sup>-1</sup> , b : 1717-1732 cm <sup>-1</sup> ) avec les spectres enregistrés dans cette étude. Le résidu correspond à la différence entre les deux spectres. ....	130
<b>Figure 55</b> : Comparaison des spectres d'absorption IR de <i>Sharpe et al. (2004)</i> (a : 2600-3100 cm <sup>-1</sup> , b : 2780-2820 cm <sup>-1</sup> ) avec les spectres enregistrés dans cette étude. Le résidu correspond à la différence entre les deux spectres. ....	131
<b>Figure 56</b> : Comparaison de notre spectre UV avec le spectre de <i>Meller et Moortgat (2000)</i> de 240 à 360 nm. ....	132
<b>Figure 57</b> : Comparaison des spectres d'absorption UV de la littérature (a : <i>Meller et Moortgat, 2000</i> , b : <i>Cantrell et al., 1990</i> , c : <i>Rogers, 1990</i> ) avec les spectres enregistrés de cette étude de 300 à 360 nm. ....	134
<b>Figure 58</b> : Droite de calibration IR/IR du formaldéhyde .....	136
<b>Figure 59</b> : Droites de calibration IR/UV de HCHO. ....	139
<b>Figure 60</b> : Droites de calibration IR/UV de HCDO. ....	139
<b>Figure 61</b> : Droites de calibration IR/UV de DCDO. ....	140
<b>Figure 62</b> : Exemple d'expérience de titration par l'atome de brome .....	149
<b>Figure 63</b> : Simulation d'une expérience de titration du formaldéhyde par l'atome de brome.....	150
<b>Figure 64</b> : Courbe de titration chimique du formaldéhyde par le radical Br <sup>•</sup> .....	152
<b>Figure 65</b> : Courbe de titration chimique du formaldéhyde deutéré HCDO par le radical Br <sup>•</sup> .....	152
<b>Figure 66</b> : Courbe de titration chimique du formaldéhyde deutéré DCDO par le radical Br <sup>•</sup> .....	153
<b>Figure 67</b> : Sections efficaces d'absorption IR de DCDO, HCDO et HCHO. ....	154
<b>Figure 68</b> : Spectre UV du formaldéhyde pendant une expérience de titration par un atome de brome .....	157

<b>Figure 69</b> : Sections efficaces UV d'absorption de DCDO, HCDO et HCHO (résolution : 0,18 nm). .....	159
<b>Figure 70</b> : Rendement quantique du formaldéhyde et flux solaire pendant les expériences de photolyse ( <i>Feilberg et al., 2005; Feilberg et al., 2007a; Feilberg et al., 2007b</i> ) .....	165
<b>Figure 71</b> : Spectre infrarouge de l'ozone acquis au laboratoire à la résolution de 0,08 cm <sup>-1</sup> .....	169
<b>Figure 72</b> : Spectre ultraviolet de l'ozone acquis au laboratoire à la résolution de 0,18 nm.....	169
<b>Figure 73</b> : Comparaison des spectres d'absorption IR de <i>Rothman et al. (2005a)</i> de 980 à 1080 cm <sup>-1</sup> avec les spectres enregistrés de cette étude. ....	170
<b>Figure 74</b> : Comparaison des nos spectres UV de l'ozone (a : de 300 à 340 nm, b : de 305 à 320 nm) avec le spectre de <i>Malicet et al. (1995)</i> .....	171
<b>Figure 75</b> : Influence de la linéarité du détecteur UV sur une intercalibration IR/UV de l'ozone.....	172
<b>Figure 76</b> : Droite de calibration IR(absorption intégrée de 950 à 1085 cm <sup>-1</sup> )/UV(absorption à 307,59 nm et 308,08 nm) de l'ozone .....	173
<b>Figure 77</b> : Spectre infrarouge de l'acide nitreux acquis au laboratoire à la résolution de 0,08 cm <sup>-1</sup> (* : interférences des bandes d'absorption de l'eau).....	182
<b>Figure 78</b> : Spectre ultraviolet de l'acide nitreux acquis au laboratoire à la résolution de 0,18 nm contenant des interférences (bandes d'absorption du dioxyde d'azote) .....	182
<b>Figure 79</b> : Soustraction de la vapeur d'eau de nos spectres infrarouge de l'acide nitreux. Les astérisques (*) indiquent la position des bandes d'eau résiduelles. Après la soustraction, quelques bandes d'eau résiduelles demeurent toujours dans la région 1220-1300 cm <sup>-1</sup> .....	183
<b>Figure 80</b> : Exemple d'analyse DOASIS d'un spectre mélange HONO/NO <sub>2</sub> en utilisant le spectre de référence de NO <sub>2</sub> publié par <i>Bogumil et al. (2003)</i> et le spectre de référence de HONO publié par <i>Bongartz et al. (1994)</i> .....	184
<b>Figure 81</b> : Droite de calibration IR/UV de HONO .....	185

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau 1</b> : Problèmes de pollution atmosphérique (d'après <i>Delmas et al., 2005</i> ).....	17
<b>Tableau 2</b> : Limites de détection de quelques composés traces gazeux en IRTF ( <i>Tuazon et al., 1980</i> ) et TDLS ( <i>Schiff et al., 1994</i> ).....	25
<b>Tableau 3</b> : Limites de détection par DOAS de quelques gaz d'intérêt atmosphérique pour un trajet optique de 5 km avec une barrette de photodiode ( <i>Stutz et Platt, 1997</i> ) .....	32
<b>Tableau 4</b> : Liste non exhaustive des instruments spatiaux dédiés à la chimie atmosphérique (TR = troposphère, ST = stratosphère, UV = ultraviolet, VIS = visible, IR = infrarouge, N = nadir, L = limbe, O = occultation) (d'après <i>Delmas et al., 2005</i> et <i>Gottwald et al., 2006</i> ).....	37
<b>Tableau 5</b> : Spectres IR de l'ozone publiés dans la littérature ces dernières années.....	52
<b>Tableau 6</b> : Spectres UV de l'ozone publiés dans la littérature.....	53
<b>Tableau 7</b> : Durée de vie (jours) du formaldéhyde avec les différents agresseurs de l'atmosphère (d'après <i>Atkinson et al. (2004)</i> ) .....	58
<b>Tableau 8</b> : Spectres IR du formaldéhyde publiés dans la littérature.....	63
<b>Tableau 9</b> : Spectres UV du formaldéhyde publiés dans la littérature .....	64
<b>Tableau 10</b> : Comparaison des sections efficaces intégrées du formaldéhyde.....	65
<b>Tableau 11</b> : Spectres IR de DCDO publiés dans la littérature .....	69
<b>Tableau 12</b> : Sections efficaces intégrées pour différentes bandes infrarouges de l'acide nitreux .....	76
<b>Tableau 13</b> : Sections efficaces de l'acide nitreux à 354 nm publiées dans la littérature .....	76
<b>Tableau 14</b> : IBI ( $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ) de l'acide nitreux de 325 à 390 nm .....	77
<b>Tableau 15</b> : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV du formaldéhyde effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante ( $T = 294 \pm 2 \text{ K}$ ).....	126
<b>Tableau 16</b> : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV de HCDO effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante ( $T = 294 \pm 2 \text{ K}$ ).....	127
<b>Tableau 17</b> : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV de DCDO effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante ( $T = 294 \pm 2 \text{ K}$ ).....	127
<b>Tableau 18</b> : Rapports $\text{IBI}_{\text{IR}}/\text{IBI}_{\text{IR}}$ des isotopes du formaldéhyde et comparaison de ces rapports avec ceux de la littérature .....	137
<b>Tableau 19</b> : Rapports $\text{IBI}_{\text{IR}}/\text{IBI}_{\text{UV}(300-360 \text{ nm})}$ de HCHO, HCDO et DCDO déduits des expériences d'intercomparaison IR/UV .....	140
<b>Tableau 20</b> : Comparaison du rapport $\text{IBI}_{\text{IR}}/\text{IBI}_{\text{UV}}$ issu de ce travail avec ceux déduits de la littérature. .....	141
<b>Tableau 21</b> : Conditions opératoires des expériences de titration du formaldéhyde par le radical $\text{Br}^\bullet$ effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante ( $T = 296 \pm 2 \text{ K}$ )..	147

<b>Tableau 22</b> : Conditions opératoires des expériences de titration de HCDO par le radical Br <sup>•</sup> effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante (T = 296 ± 2 K)..	147
<b>Tableau 23</b> : Conditions opératoires des expériences de titration de DCDO par le radical Br <sup>•</sup> effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante (T = 296 ± 2 K)..	147
<b>Tableau 24</b> : Principales réactions mises en jeu lors de la titration du formaldéhyde par l'atome de brome .....	150
<b>Tableau 25</b> : Comparaison des IBI <sub>IR</sub> (10 <sup>-17</sup> cm molécule <sup>-1</sup> ) de HCHO, HCDO et DCDO déterminées dans cette étude avec les études expérimentales de la littérature.....	154
<b>Tableau 26</b> : Intensité de bande intégrée UV (10 <sup>-16</sup> cm molécule <sup>-1</sup> ) de 300 à 360 nm de HCHO, HCDO et DCDO .....	158
<b>Tableau 27</b> : Comparaison des intensités de bandes intégrées UV (10 <sup>-16</sup> cm molécule <sup>-1</sup> ) de 300 à 360 nm de HCHO, HCDO et DCDO avec la littérature .....	160
<b>Tableau 28</b> : Intensité de bande intégrée (10 <sup>-17</sup> cm.molécule <sup>-1</sup> ) pour les principales bandes vibrationnelles dans la région UV de 300 à 360 nm pour HCHO. ....	160
<b>Tableau 29</b> : Rapports entre les constantes de photolyse du formaldéhyde et celles de ses isotopes	165
<b>Tableau 30</b> : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV de l'ozone effectuées à pression atmosphérique (N <sub>2</sub> + quelques mbar d'O <sub>2</sub> ) et à température ambiante (T = 294 ± 2 K). ....	168
<b>Tableau 31</b> : Rapport expérimental d'absorption IR/UV .....	174
<b>Tableau 32</b> : Comparaison des rapports IR/UV avec <i>Picquet-Varrault et al. (2005)</i> .....	174
<b>Tableau 33</b> : Comparaison des rapports IBI <sub>IR</sub> /σ <sub>UV</sub> obtenu dans ce travail avec ceux dérivés de la littérature et écart exprimé en % (moyenné sur toutes les longueurs d'onde UV) entre les valeurs de ce travail et celles de la littérature.....	175
<b>Tableau 34</b> : Conditions expérimentales des intercalibrations IR/UV de l'acide nitreux effectuées à pression atmosphérique dans l'azote et à température ambiante (T = 297 ± 2 K).....	181
<b>Tableau 35</b> : Rapport expérimental d'absorption IR/UV de l'acide nitreux .....	186
<b>Tableau 36</b> : Comparaison des rapports IBI <sub>IR</sub> /IBI <sub>UV</sub> de cette étude et ceux dérivés de l'intercomparaison IR/UV de <i>Barney et al. (2001)</i> .....	186
<b>Tableau 37</b> : IBI <sub>UV</sub> de HONO (en 10 <sup>-18</sup> cm <sup>2</sup> molécule <sup>-1</sup> nm <sup>-1</sup> ) dans la région spectrale de 325 à 390 nm .....	187

## Bibliographie

---

- Abbot, D. S., Palmer, P. I., Martin, R. V., Chance, K. V., Jacob, D. J. and Guenther, A. (2003). "Seasonal and interannual variability of North American isoprene emissions as determined by formaldehyde column measurements from space." *Geophysical Research Letters* **30**(17): 1886-1889.
- Acker, K., Möller, D., Wieprecht, W., Meixner, F. X., Bohn, B., Gilge, S., Plass-Dülmer, C. and Berresheim, H. (2006). "Strong daytime production of OH from HNO<sub>2</sub> at a rural mountain site." *Geophysical Research Letters* **33**: L02809.
- Alicke, B., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Konrad, S., Pätz, H. W., Schäfer, J., Stutz, J., Volz-Thomas, A. and Platt, U. (2003). "OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment." *Journal of Geophysical Research* **108**: PHO 3-1:3-17.
- Alicke, B., Platt, U. and Stutz, J. (2002). "Impact of nitrous acid photolysis on the total hydroxyl radical budget during the Limitation of Oxidant Production/Pianura Padana Produzione di Ozono study in Milan." *Journal of Geophysical Research* **D 107**: 8196.
- Ammann, M., Kalberer, M., Jost, D. T., Tobler, L., Rössler, E., Piguet, D., Gägler, H. W. and Baltensperger, U. (1998). "Heterogeneous Production of Nitrous Acid on Soot in Polluted Air Masses." *Nature* **395**: 157-160.
- Anderson, L. G., Lanning, J. A., Barrell, R., Miyagishima, J., Jones, R. H. and Wolfe, P. (1996). "Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde : An analysis of Denver's ambient concentration data." *Atmospheric Environment* **30**: 2113-2123.
- Andrés-Hernandez, M. D., Notholt, J., Hjorth, J. and Schrems, O. (1996). "A DOAS study on the origin of nitrous acid at urban and non-urban sites." *Atmospheric Environment* **30**: 175-180.
- Appel, B. R., Winer, A. M., Tokiwa, Y. and Biermann, H. (1990). "Comparison of atmospheric nitrous acid measurements by annular denuder and differential optical absorption systems." *Atmospheric Environment* **24A**(3): 611-616.
- Araujo, M., Lasorne, B., Bearpark, M. J. and Robb, M. A. (2008). "The Photochemistry of Formaldehyde: Internal Conversion and Molecular Dissociation in a Single Step?" *Journal of Chemical Physics* **A 112**: 7489-7491.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Jr., Kerr, J. A., Rossi, M. J. and Troe, J. (2004). Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. u. t. M. Web Version July 2004.
- Aumont, B., Chervier, F. and Laval, S. (2003). "Contribution of HONO sources to the NO<sub>x</sub>/HO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub> chemistry in the polluted boundary layer." *Atmospheric Environment* **37**: 487-498.

- Axelsson, H., Edner, H., Galle, B., Ragnarson, P. and Rudin, M. (1990). "Differential Optical-Absorption Spectroscopy (DOAS) Measurements of Ozone in the 280-290 nm Wavelength Region." *Applied Spectroscopy* **44**(10): 1654-1658.
- Bacsik, Z., Mink, J. and Kerestury, G. (2004). "FTIR spectroscopy of the atmosphere. I. Principles and methods." *Applied Spectroscopy Reviews* **39**(3): 295-363.
- Ballard, J., Remedios, J. J. and Roscoe, H. K. (1992). "The effect of sample emission on measurements of spectral parameters using a Fourier transform absorption spectrometer." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **48**(5/6): 733-741.
- Barnes, I., Becker, K. H., Fink, E. H., Reimer, A., Zabel, F. and Niki, H. (1985). "FTIR Spectroscopic Study of the Gas-Phase Reaction of HO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>CO." *Chemical Physics Letters* **115**(1): 1-8.
- Barney, W. S., Wingen, L. M., Lakin, M. J., Brauers, T., Stutz, J. and Finlayson-Pitts, B. J. (2000). "Infrared Absorption Cross-Section Measurements for Nitrous Acid (HONO) at Room Temperature." *Journal of Physical Chemistry* **104**: 1692-1699.
- Barney, W. S., Wingen, L. M., Lakin, M. J., Brauers, T., Stutz, J. and Finlayson-Pitts, B. J. (2001). "Infrared Absorption Cross-Section Measurements for Nitrous Acid (HONO) at Room Temperature. Additions and corrections." *Journal of Physical Chemistry* **105**: 16.
- Bass, A. M., Glasgow, L. C., Miller, C., Jesson, J. P. and Filkin, D. L. (1980). "Temperature dependent absorption cross sections for formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) : The effect of formaldehyde on stratospheric chlorine chemistry." *Planetary and Space Science* **28**(7): 675-679.
- Bass, A. M. and Paur, R. J. (1985). *The ultraviolet cross-sections of ozone: I. The measurements in Atmospheric ozone*. Ed. C.S. Zerefos and A. Ghazi, Reidel, Dordrecht, Boston, Lancaster.
- Becerra, R., Carpenter, I. W. and Walsh, R. (1997). "Time-resolved studies of the kinetics of the reactions of CHO with HI and HBr: Thermochemistry of the CHO radical and the C-H bond strengths in CH<sub>2</sub>O and CHO." *Journal of Physical Chemistry A* **101**(23): 4185-4190.
- Beer, R., Glavich, T. A. and Rider, D. M. (2001). "Tropospheric emission spectrometer for the Earth Observing System's Aura satellite." *Applied Optics* **40**: 2356-2367.

- Bernath, P. F., McElroy, C. T., Abrams, M. C., Boone, C. D., Butler, M., Camy-Peyret, C., Carleer, M., Clerbaux, C., Coheur, P. F., Colin, R., DeCola, P., DeMaziere, M., Drummond, J. R., Dufour, D., Evans, W. F. J., Fast, H., Fussen, D., Gilbert, K., Jennings, D. E., Llewellyn, E. J., Lowe, R. P., Mahieu, E., McConnell, J. C., McHugh, M., McLeod, S. D., Michaud, R., Midwinter, C., Nassar, R., Nichitiu, F., Nowlan, C., Rinsland, C. P., Rochon, Y. J., Rowlands, N., Semeniuk, K., Simon, P., Skelton, R., Sloan, J. J., Soucy, M. A., Strong, K., Tremblay, P., Turnbull, D., Walker, K. A., Walkty, I., Wardle, D. A., Wehrle, V., Zander, R. and Zou, J. (2005). "Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview." *Geophysical Research Letters* **32**(15).
- Bertaux, J. L. (1999). "Vertical profiles of ozone from Envisat space platform with GOMOS instrument." *IEEE 1999 International Geoscience and Remote Sensing Symposium. IGARSS'99 (Cat. No.99CH36293)*: 1616-18 vol.3.
- Bertaux, J. L., Megie, G., Widemann, T., Chassefiere, E., Pellinen, R., Kyrola, E., Korpela, S. and Simon, P. (1991). "Monitoring of ozone trend by stellar occultations: the GOMOS instrument." *Advances in Space Research* **11**(3): 237-242.
- Beukes, J. A., D'Anna, B., Bakken, V. and Nielsen, C. J. (2000). "Experimental and theoretical study of the F, Cl and Br reactions with formaldehyde and acetaldehyde." *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**(18): 4049-4060.
- Birk, M., Hausamann, D., Wagner, G. and Johns, J. W. (1996). "Determination of line strengths by Fourier-transform spectroscopy." *Applied Optics* **35**(16): 2971-2985.
- Blom, C. E., Fischer, H., Glatthor, N., Gulde, T. and Hopfner, M. (1994). "Airborne Measurements During the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment Column Amounts of HNO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> Derived from FTIR Emission Sounding." *Geophysical Research Letters* **21**(13): 1351-1354.
- Bogumil, K., Orphal, J., Burrows, J. P. and Flaud, J.-M. (2001). "Vibrational progressions in the visible and near-ultraviolet absorption spectrum of ozone." *Chemical Physics Letters* **349**: 241-248.
- Bogumil, K., Orphal, J., Homann, T., Voigt, S., Spietz, P., Fleischmann, O. C., Vogel, A., Hartmann, M., Kromminga, H., Bovensmann, H., Frerick, J. and Burrows, J. P. (2003). "Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model : instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230-2380 nm region." *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **157**: 167-184.
- Bongartz, A., Kames, J., Schurath, U., George, C., Mirabel, P. and Ponche, J. L. (1994). "Experimental determination of HONO mass accommodation coefficients using two different techniques." *Journal of Atmospheric Chemistry* **18**: 149-169.
- Bongartz, A., Kames, J., Welter, F. and Schurath, U. (1991). "Near-UV Absorption Cross-Sections and Trans/Cis Equilibrium of Nitrous Acid." *Journal of Physical Chemistry* **95**: 1076-1082.

- Bovensmann, H., Burrows, J. P., Buchwitz, M., Frerick, J., Noel, S., Rozanov, V. V., Chance, K. V. and Goede, A. P. H. (1999). "SCIAMACHY: Mission objectives and measurement modes." *Journal of the Atmospheric Sciences* **56**(2): 127-150.
- Bovensmann, H., Eichmann, K. U., Noel, S., Flaud, J.-M., Orphal, J., Monks, P. S., Corlett, G. K., Geode, A. P., von Clarmann, T., Steck, T., Rozanov, V. and Burrows, J. P. (2004). "The geostationary scanning imaging absorption spectrometer (GeoSCIA) as part of the geostationary tropospheric pollution explorer (GeoTROPE) mission : requirements, concepts and capabilities." *Advances in Space Research* **34**: 694-699.
- Brasseur, G. and Solomon, P. (1984). *Aeronomy of the middle atmosphere : Chemistry and physics of the stratosphere and mesosphere*. D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J. and Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric chemistry and global change*. Oxford University Press, Cambridge.
- Brauers, T., Bossmeyer, J., Dorn, H. P., Schlosser, E., Tillmann, R., Wegener, R. and Wahner, A. (2007). "Investigation of the formaldehyde differential absorption cross section at high and low spectral resolution in the simulation chamber SAPHIR." *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**(13): 3579-3586.
- Breninkmeijer, C. A. M., Janssen, C., Kaiser, J., Rockmann, T., Rhee, T. S. and Assonov, S. S. (2003). "Isotope effects in the chemistry of atmospheric trace compounds." *Chemical Reviews* **103**(12): 5125-5161.
- Brion, J., Chakir, A., Charbonnier, J., Daumont, D., Parisse, C. and Malicet, J. (1998). "Absorption spectra measurements for the ozone molecule in the 350-830 nm region." *Journal of Atmospheric Chemistry* **30**(2): 291-299.
- Brion, J., Chakir, A., Daumont, D., Malicet, J. and Parisse, C. (1993). "High resolution laboratory absorption cross section of O<sub>3</sub>. Temperature effect." *Chemical Physics Letters* **213**(610-611).
- Bröske, R., Kleffmann, J. and Wiesen, P. (2003). "Heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> on secondary organic aerosol surfaces: A possible source of nitrous acid (HONO) in the atmosphere?" *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**: 469-474.
- Brown, L. R., Hunt, R. H. and Pine, A. S. (1979). "Wavenumbers, line strengths and assignments in the doppler limited spectrum of formaldehyde from 2700 to 3000 cm<sup>-1</sup>." *Journal of Molecular Spectroscopy* **75**: 406-428.
- Brust, A. S., Becker, K. H., Kleffmann, J. and Wiesen, P. (2000). "UV absorption cross sections of nitrous acid." *Atmospheric Environment* **34**: 13-19.
- Burkart, M. and Schramm, B. (2003). "Foreign gas broadening of an IR absorption line of formaldehyde." *Journal of Molecular Spectroscopy* **217**: 153-156.

- Burrows, J. P., Holzle, E., Goede, A. P. H., Visser, H. and Fricke, W. (1995). "Sciamachy-scanning imaging absorption spectrometer for atmospheric chartography." *Acta Astronautica* **35**(7): 445-451.
- Burrows, J. P., Moortgat, G. K., Tyndall, G. S., Cox, R. A., Jenkin, M. E., Hayman, G. D. and Veyret, B. (1989). "Kinetics and Mechanism of the Photooxidation of Formaldehyde .2. Molecular Modulation Studies." *Journal of Physical Chemistry* **93**(6): 2375-2382.
- Burrows, J. P., Richter, A., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Voigt, S. and Orphal, J. (1999). "Atmospheric Remote-Sensing Reference Data from GOME: 2. Temperature-Dependent Absorption Cross Sections of O<sub>3</sub> in the 231-794 nm Range." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **61**: 509-517.
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Kerr, J. A., Madronich, S., Moortgat, G. K., Wallington, T. J. and Yarwood, G. (2000). *The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes*. Oxford University Press, New York - Oxford.
- Calvert, J. G., Kerr, J. A., Demerjan, K. L. and McQuigg, R. D. (1972). "Photolysis of Formaldehyde as a Hydrogen Atom Source in the Lower Stratosphere." *Science* **175**: 751-752.
- Calvert, J. G., Yarwood, G. and Dunker, A. M. (1994). "An evaluation of the mechanism of nitrous acid formation in the urban atmosphere." *Research on Chemical Intermediates* **20**: 463-502.
- Cantrell, C. A., Davidson, J. A., McDaniel, A. H., Shetter, R. E. and Calvert, J. G. (1990). "Temperature-Dependent Formaldehyde Cross Sections in the Near-Ultraviolet Spectral Region." *Journal of Physical Chemistry* **94**: 3902-3908.
- Cantrell, C. A., Lind, J. A., Shetter, R. E., Calvert, J. G., Goldan, P. D., Kuster, W., Fehsenfeld, F. C., Montzka, S. A., Parrish, D. D., Williams, E. J., Buhr, M. P., Westberg, H. H., Allwine, G. and Martin, R. (1992). "Peroxy radicals in the ROSE experiment: measurement and theory." *Journal of Geophysical Research* **97**(D18): 20,671-20,686.
- Carrier, P., Hannachi, H. and Mouvrier, G. (1986). "The Chemistry of Carbonyl-Compounds in the Atmosphere - a Review." *Atmospheric Environment* **20**(11): 2079-2099.
- Carucci, A., Montfort, E., Zecchini, R., Laborde, C., Suc, E., Gontan, J. P., Delclaud, Y. and Mankai, S. (2006). "SPIRALE: enlarging the Myriade platform flight domain for the French space-based early warning demonstrator." *Proceedings of the 4S Symposium: Small Satellites, Systems and Services*: 40-49.
- Chan, W. C., Nordstrom, R. J., Calvert, J. G. and Shaw, J. H. (1976). "Kinetic Study of HONO Formation and Decay reactions in Gaseous Mixtures of HONO, NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>." *Environmental Science and Technology* **10**: 674-682.
- Chance, K., Palmer, P. I., Spurr, R. J. D., Martin, R. V., Kurosu, T. P. and Jacob, D. J. (2000). "Satellite observations of formaldehyde over North America from GOME." *Geophysical Research Letters* **27**: 3461-3464.

- Chen, Y. and Zhu, L. (2001). "The wavelength dependence of the photodissociation of propionaldehyde in the 280-330 nm region." *Journal of Physical Chemistry* **105**: 9689-9696.
- Chen, Y. and Zhu, L. (2003). "Wavelength-dependent photolysis of glyoxal in the 290-420 nm region." *Journal of Physical Chemistry* **107**: 4643-4651.
- Chen, Y., Zhu, L. and Francisco, J. S. (2002). "Wavelength-dependent photolysis of n-butylaldehyde and i-butylaldehyde in the 280-330-nm region." *Journal of Physical Chemistry* **106**: 7755-7763.
- Claveau, C., Camy-Peyret, C., Valentin, A. and Flaud, J.-M. (2001). "Absolute intensities of the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of  $^{16}\text{O}_3$ ." *Journal of Molecular Spectroscopy* **206**: 115-.
- Clemmshaw, K. C. (2004). "A review of instrumentation and measurement techniques for ground-based and airborne field studies of gas-phase tropospheric chemistry." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **34**(1): 1-108.
- Co, D. T., Hanisco, T. F., Anderson, J. G. and Keutsch, F. N. (2005). "Rotationally Resolved Absorption Cross Sections of Formaldehyde in the 28100-28500  $\text{cm}^{-1}$  (351-356 nm) Spectral Region: Implications for in Situ LIF measurements." *Journal of Physical Chemistry A* **109**: 10675-10682.
- Cortesi, U., Lambert, J. C., De Clercq, C., Bianchini, G., Blumenstock, T., Bracher, A., Castelli, E., Catoire, V., Chance, K. V., De Maziere, M., Demoulin, P., Godin-Beekmann, S., Jones, N., Jucks, K., Keim, C., Kerzenmacher, T., Kuellmann, H., Kuttippurath, J., Iarlori, M., Liu, G. Y., Liu, Y., McDermid, I. S., Meijer, Y. J., Mencaraglia, F., Mikuteit, S., Oelhaf, H., Piccolo, C., Pirre, M., Raspollini, P., Ravegnani, F., Reburn, W. J., Redaelli, G., Remedios, J. J., Sembhi, H., Smale, D., Steck, T., Taddei, A., Varotsos, C., Vigouroux, C., Waterfall, A., Wetzels, G. and Wood, S. (2007). "Geophysical validation of MIPAS-ENVISAT operational ozone data." *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**(18): 4807-4867.
- Cox, R. A. (1974). "Photolysis of nitrous acid in the presence of carbon monoxide and sulfur dioxide." *Journal of Photochemistry* **3**(4): 291-304.
- Cox, R. A. and Derwent, R. G. (1976). "The ultraviolet absorption spectrum of gaseous nitrous acid." *Journal of Photochemistry* **6**: 23-34.
- Dahnke, H., Von Basum, G., Kleinermanns, K., Hering, P. and Murtz, M. (2002). "Rapid formaldehyde monitoring in ambient air by means of mid-infrared cavity leak-out spectroscopy." *Applied Physics B-Lasers and Optics* **75**(2-3): 311-316.
- De Backer, M.-R., Parvite, B., Zeninari, V. and Courtois, D. (1995). "Precise and absolute intensity measurement of the  $\nu_3$  (10,5,6)-(9,5,5) ozone line with high resolution spectrometers." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **54**(6): 1009-1018.
- De Backer-Barilly, M.-R. and Barbe, A. (2001). "Absolute intensities of the 10- $\mu\text{m}$  bands of  $^{16}\text{O}_3$ ." *Journal of Molecular Spectroscopy* **205**: 43-53.

- De Smedt, I., Müller, J.-F., Stavrou, T., Van der A, R., Eskes, H. and Van Roozendaal, M. (2008). "Twelve years of global observations of formaldehyde in the troposphere using GOME and SCIAMACHY sensors." *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**: 4947-4963.
- Dehayem-Kamadjeu, A., Orphal, J., Ibrahim, N., Kleiner, I., Bouba, O. and Flaud, J. M. (2006). "The epsilon(1) fundamental bands of trans- and cis-DONO studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy." *Journal of Molecular Spectroscopy* **238**(1): 29-35.
- DeHaan, D.O., Brauers, Th., Oum, K., Stutz, J., Nordmeyer, T., Finlayson-Pitts, B.J. (1999). "Heterogeneous chemistry in the troposphere: Experimental approaches and applications to the chemistry of sea salt particles", *International Review of Physical Chemistry* **18**, 343-385.
- Delmas, R., Mégie, G. and Peuch, V.-H. (2005). *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, Paris.
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E. and Molina, M. J. (1997). "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling." National Aeronautics and Space Administration Jet Propulsion Laboratory, Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology Pasadena, California, JPL Publication 97-4.
- Dieke, G. H. and Kistiakowsky, G. B. (1934). "The structure of the ultraviolet absorption spectrum of formaldehyde." *Physical Review* **45**: 4-44.
- Dodge, M. C. (1977). "Combined Use of Modeling Techniques and Smog Chamber Data to Derive Ozone-Precursor Relationships." International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control.
- Doussin, J. F., Ritz, D. and Carlier, P. (1999). "Multiple-pass cell for very-long-path infrared spectrometry." *Applied Optics* **38**(19): 4145-4150.
- Doussin, J. F., Ritz, D., Durand-Jolibois, R., Monod, A. and Carlier, P. (1997). "Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry : new developments in the analytical device." *Analisis* **25**: 236-242.
- Dufour, A., Amodei, M., Ancellet, G. and Peuch, V.-H. (2005). "Observed and modelled chemical weather during ESCOMPTE." *Atmospheric Research* **74**: 161-189.
- Dufour, D. G., Drummond, J. R., Thomas McElroy, C., Midwinter, C., Bernath, P. F., Walker, K. A., Evans, W. F. J., Puckrin, E. and Nowlan, C. (2005). "Intercomparison of simultaneously obtained infrared (4.8µm) and visible (515-715nm) ozone spectra using ACE-FTS and MAESTRO." *Journal of Physical Chemistry A* **109**: 8760-8764.
- Dufour, G., Valentin, A., Henry, A., Hurtmans, D. and Camy-Peyret, C. (2004). "Concentration measurements of ozone in the 1200-300ppbv range : an intercomparison between the BNM ultraviolet standard and infrared methods." *Spectrochimica Acta Part A* **60**: 3345-3352.

- Dunwoody, C. and Effa, R. (1990). "A Review of the Accuracy and Precision of the Toxic Air Contaminant Monitoring Program of the California USA Air Resources Board." *U.S. Environmental Protection Agency's Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory and Air and Waste Management Association. Measurement of Toxic and Related Air Pollutants; International Symposium, Raleigh, North Carolina, USA, May 1-4, 1990. Xxi+1097p. Air and Waste Management Association: Pittsburgh, Pennsylvania, USA. Illus. Maps. Paper: 1015-1026.*
- Eremenko, M., Dufour, G., Foret, G., Keim, C., Orphal, J., Beekmann, M., Bergametti, G. and Flaud, J.-M. (2008). "Tropospheric ozone distributions over Europe during the heat wave in July 2007 observed from infrared nadir spectra recorded by IASI." *Geophysical Research Letters in press.*
- Facsimile (1994). Version 3; MCPA Software Ltd.
- Febo, A. and Perrino, C. (1995). "Measurement of high concentration of nitrous acid inside automobiles." *Atmospheric Environment* **29**: 345-351.
- Febo, A., Perrino, C. and Allegrini, I. (1996). "Measurement of nitrous acid in Milan, Italy, by DOAS and diffusion denuders." *Atmospheric Environment* **30**: 3599-3609.
- Febo, A., Perrino, C. and Cortiello, M. (1993). "A denuder technique for the measurement of nitrous acid in urban atmospheres." *Atmospheric Environment* **27A**: 1721-1728.
- Febo, A., Perrino, C., Gherardi, M. and Sparapani, R. (1995). "Evaluation of a High-Purity and High-Stability Continuous Generation System for Nitrous Acid." *Environmental Science and Technology* **29**: 2390-2395.
- Feilberg, K. L., D'Anna, B., Johnson, M. S. and Nielsen, C. J. (2005). "Relative tropospheric photolysis rates of HCHO, H<sup>13</sup>CHO, HCH<sup>18</sup>O and DCDO measured at the European photoreactor facility." *Journal of Physical Chemistry A* **109**(37): 8314-8319.
- Feilberg, K. L., D'Anna, B., Johnson, M. S. and Nielsen, C. J. (2007b). "Additions and corrections : Relative tropospheric photolysis rates of HCHO, H<sup>13</sup>CHO, HCH<sup>18</sup>O and DCDO measured at the European photoreactor facility." *Journal of Chemical Physics* **111**(5): 992.
- Feilberg, K. L., Johnson, M. S., Bacak, A., Rockmann, T. and Nielsen, C. J. (2007a). "Relative tropospheric photolysis rates of HCHO and HCDO measured at the European photoreactor facility." *Journal of Physical Chemistry A* **111**(37): 9034-9046.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, N. J. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere.* Academic Press, San Diego.
- Finlayson-Pitts, B. J., Wingen, L. M., Sumner, A. L., Syomin, D. and Ramazan, K. A. (2003). "The heterogeneous hydrolysis of NO<sub>2</sub> in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: 20 An integrated mechanism,." *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**: 223-242.

- Fischer, H., Birk, M., Blom, C., Carli, B., Carlotti, M., von Clarmann, T., Delbouille, L., Dudhia, A., Ehhalt, D., Endemann, M., Flaud, J. M., Gessner, R., Kleinert, A., Koopman, R., Langen, J., Lopez-Puertas, M., Mosner, P., Nett, H., Oelhaf, H., Perron, G., Remedios, J., Ridolfi, M., Stiller, G. and Zander, R. (2008). "MIPAS: an instrument for atmospheric and climate research." *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(8): 2151-2188.
- Fishman, J., Watson, C. E., Larsen, J. C. and Logan, J. A. (1990). "Distribution of Tropospheric Ozone Determined from Satellite Data." *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* **95**(D4): 3599-3617.
- Flaud, J.-M., Orphal, J., Bergametti, G., Deniel, C., von Clarmann, T., Friedl-Vallon, F., Steck, T., Fischer, H., Bovensmann, H., Burrows, J. P., Carlotti, M., Ridolfi, M. and Palchetti, L. (2004). "The Geostationary Fourier Imaging Spectrometer (GeoFIS) as part of the Geostationary Tropospheric Pollution Explorer (GeoTroPE) mission : objectives and capabilities." *Advances in Space Research* **34**: 688-693.
- Flaud, J.-M., Wagner, G., Birk, M., Camy-Peyret, C., Claveau, C., De Backer-Barilly, M.-R., Barbe, A. and Picollo, C. (2003). "Ozone absorption around 10 $\mu$ m." *Journal of Geophysical Research* **108**(D9): 4269-4271.
- Fowler, D., Smith, R., Muller, J., Cape, J. N., Sutton, M., Erisman, J. W. and Fagerli, H. (2007). "Long Term Trends in Sulphur and Nitrogen Deposition in Europe and the Cause of Non-linearities." *Water, Air and Soil Pollution : Focus* **7**: 41-47.
- Fried, A., Lee, Y. N., Frost, G., Wert, B., Henry, B., Drummond, J. R., Hubler, G. and Jobson, T. (2002). "Airborne CH<sub>2</sub>O measurements over the North Atlantic during the 1997 NARE campaign: Instrument comparisons and distributions." *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* **107**(D4).
- Fried, A., McKeen, S., Sewell, S., Harder, J., Henry, B., Goldan, P., Kuster, W., Williams, E., Baumann, K., Shetter, R. and Cantrell, C. (1997). "Photochemistry of formaldehyde during the 1993 tropospheric OH photochemistry experiment." *Journal of Geophysical Research* **102**(D5): 6283-6296.
- Fried, A., Wert, B. P., Henry, B. and Drummond, J. R. (1999). "Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **55**: 2097-2110.
- Friedrichs, G., Herbon, J. T., Davidson, D. F. and Hanson, R. K. (2002). "Quantitative detection of HCO behind shock waves: The thermal decomposition of HCO." *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**(23): 5778-5788.
- Fromzel, V. A., Prasad, C. R., Petrosyan, K. B., Yishinn, L., Shi, W., Yakshin, M. and DeYoung, R. (2007). "Rapidly tunable, narrow linewidth, 1 W, 1 kHz Ce:LiCAF laser pumped by the fourth harmonic of a diode-pumped Nd:YLF laser for ozone DIAL measurements." *CLEO '07. 2007 Conference on Lasers and Electro-Optics*: 2847-2848.

- Genfa, Z., Slanina, S., Boring, C. B., Jongejan, P. A. C. and Dasgupta, P. K. (2003). "Continuous wet denuder measurements of atmospheric nitric and nitrous acids during the 1999 Atlanta supersite." *Atmospheric Environment* **37**: 1351-1364.
- George, C., Strekowski, R. S., Kleffmann, J., Stemmler, K. and Ammann, M. (2005). "Photoenhanced uptake of gaseous NO<sub>2</sub> on solid organic compounds : A photochemical source of HONO." *Faraday Discuss* **130**: 195-210.
- Gerst, S. and Quay, P. (2001). "Deuterium component of the global molecular hydrogen cycle." *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **106**(D5): 5021-5031.
- Gherman, T., Venables, D. S., Vaughan, S., Orphal, J. and Ruth, A. A. (2008). "Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: Application to HONO and NO<sub>2</sub>." *Environmental Science and Technology* **42**(3): 890-895.
- Goldstein, A. H. and Shaw, S. L. (2003). "Isotopes of Volatile Organic Compounds: An Emerging Approach for Studying Atmospheric Budgets and Chemistry." *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **103**(12): 5025-5048.
- Goode, J. G., Yokelson, R. J., Ward, D. E., Susott, R. A., Babbitt, R. E., Davies, M. A. and Hao, W. M. (2000). "Measurements of excess O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCN, NO, NH<sub>3</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HCHO, and CH<sub>3</sub>OH in 1997 Alaskan biomass burning plumes by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR)." *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* **105**(D17): 22147-22166.
- Gottwald, M., Bovensmann, H., Lichtenberg, G., Noel, S., Von Bargaen, A., Slijkhuis, S., Piders, A., Hoogeveen, R., Von Savigny, C., Buchwitz, M., Kokhanovsky, A., Richter, A., Rozanov, A., Holzer-Popp, T., Bramstedt, K., Lambert, J.-C., Skupin, J., Wittrock, F., Schrijver, H. and Burrows, J. P. (2006). "SCIAMACHY, Monitoring the Changing Earth's Atmosphere." *German Aerospace Center (DLR)*.
- Gratien, A., Lefort, M., Picquet-Varrault, B., Orphal, J., Doussin, J.-F. and Flaud, J.-M. (2008). "Experimental intercomparison of the absorption cross-sections of nitrous acid (HONO) in the ultraviolet and mid-infrared spectral regions." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*.
- Gratien, A., Nilsson, E., Doussin, J.-F., Johnson, M. S., Nielsen, C. J., Stenstrom, Y. and Picquet-Varrault, B. (2007b). "UV and IR absorption cross-sections of HCHO, HCDO, and DCDO." *Journal of Physical Chemistry A* **111**(45): 11506-11513.
- Gratien, A., Picquet-Varrault, B., Orphal, J., Perraudin, E., Doussin, J.-F. and Flaud, J.-M. (2007a). "Laboratory intercomparison of the formaldehyde absorption cross-sections in the infrared (1660-1820 cm<sup>-1</sup>) and ultraviolet (300-360 nm) spectral regions." *Journal of Geophysical Research* **112**: D05305.
- Griffith, D. W. T. (1996). "Synthetic calibration and quantitative analysis of gas-phase FT-IR spectra." *Applied Spectroscopy* **50**: 59-70.

- Griffith, P. R. and De Haseth, J. A. (1986). *Fourier transform infrared spectroscopy*. A Wiley interscience publication, New York / Chichester / Brisbane / Toronto / Singapore.
- Griggs, M. (1968). "Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible region." *The Journal of Chemical physics* **49**: 857-859.
- Grosjean, D., Swanson, R. D. and Ellis, C. (1983). "Carbonyls in Los Angeles air : Contribution of direct emissions and photochemistry." *The Science of The Total Environment* **29**(1-2): 65-85.
- Grosjean, E., Williams II, E. L. and Grosjean, D. (1993). "Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia." *Journal of Air Waste Management and Association* **43**: 469-474.
- Grutter, M., Flores, E., Andraca-Ayala, G. and Baez, A. (2005). "Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003." *Atmospheric Environment* **39**: 1027-1034.
- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P. and Fall, R. (2000). "Natural emissions of non-methane volatile organic compounds; carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America." *Atmospheric Environment* **34**(12-14): 2205-2230.
- Hak, C., Pundt, I., Trick, S., Kern, C., Platt, U., Dommen, J., Ordonez, C., Prevot, A. S. H., Junkermann, W., Astorga-Llorens, C., Larsen, B. R., Mellqvist, J., Strandberg, A., Yu, Y., Galle, B., Kleffmann, J., Lorzer, J. C., Braathen, G. O. and Volkamer, R. (2005). "Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**: 2881-2900.
- Hanley, J. A. and Forsyth, D. A. (1990). "Synthesis of [H<sub>2</sub>]-Diethoxymethane as a Convenient Source of a [H<sub>2</sub>]-Methylene Unit." *Journal of Labelled Compounds & Radiopharmaceuticals* **28**(3): 307-310.
- Hanst, P. L., Wong, N. W. and Bragin, J. (1982). "A long path infrared study of Los Angeles smog." *Atmospheric Environment* **5**: 969-981.
- Harley, R. A. and Cass, G. R. (1994). "Modeling the concentrations of gas-phase toxic organic air pollutants : direct emission and atmospheric formation." *Environmental Science and Technology* **28**: 88-98.
- Harris, G. W., Carter, W. P. L., Winer, A. M. and Pitts Jr, J. N. (1982). "Observations of Nitrous Acid in the Los Angeles Atmosphere and Implications for Predictions of Ozone-Precursor Relationships." *Environ.Sci. Technol* **16**: 414-419.
- Harrison, R. M. and Kitto, A.-M. N. (1994). "Evidence for a Surface Source of Atmospheric Nitrous Acid." *Atmospheric Environment* **28**: 1089-1094.
- Harrison, R. M., Peak, J. D. and Collins, G. M. (1996). "Tropospheric cycle of nitrous acid." *Journal of Geophysical Research* **101**: 14,429-14,439.

- Hauglustaine, D. A., Hourdin, F., Jourdain, L., Filiberti, M.-A., Walters, S., Lamarque, J.-F. and Holland, E. A. (2004). "Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation." *Journal of Geophysical Research* **109**(D04314): 1-44.
- Haus, R., Schafer, K., Bautzer, W., Heland, J., Mosebach, H., Bittner, H. and Eisenmann, T. (1994). "Mobile Fourier Transform infrared spectroscopy monitoring of air pollution." *Applied Optics* **33**: 5682-5689.
- Heckel, A., Richter, A., Tarsu, T., Wittrock, F., Hak, C., Pundt, I., Junkermann, W. and Burrows, J. P. (2005). "MAX-DOAS measurements of formaldehyde in the Po-Valley." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**: 909-918.
- Heland, J., Kleffmann, J., Kurtenbach, R. and Wiesen, P. (2001). "A New Instrument to Measure Gaseous Nitrous Acid (HONO) in the Atmosphere." *Environmental Science and Technology* **35**: 3207-3212.
- Hering, S. V., Lawson, D. R., Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C., Possanzini, M., Sickles, J. E., Anlauf, K. G., Wiebe, A., Appel, B. R., John, W., Ondo, J., Wall, S., Braman, R. S., Sutton, R., Cass, G. R., Solomon, P. A., Eatough, D. J., Eatough, N. L., Ellis, E. C., Grosjean, D., Hicks, B. B., Womack, J. D., Horrocks, J., Knapp, K. T., Ellestad, T. G., Paur, R. J., Mitchell, W. J., Pleasant, M., Peake, E., Maclean, A., Pierson, W. R., Brachaczek, W., Schiff, H. I., Mackay, G. I., Spicer, C. W., Stedman, D. H., Winer, A. M., Biermann, H. W. and Tuazon, E. C. (1988). "The Nitric-Acid Shootout - Field Comparison of Measurement Methods." *Atmospheric Environment* **22**(8): 1519-1539.
- Herndon, S. C., Nelson, D. D. J., Li, Y. and Zahniser, M. S. (2005). "Determination of line strengths for selected transitions in the  $\nu_2$  band relative to the  $\nu_1$  and  $\nu_5$  bands of  $\text{H}_2\text{CO}$ ." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **90**: 207-216.
- Herriott, D., Kogelnik, H. and Kompfner, R. (1964). "Off-axis paths in spherical mirror interferometers." *Applied Optics* **3**: 523-526.
- Herzberg, G. (1945). *Molecular spectra and molecular structure II. infrared and raman spectra of polyatomic molecules*, New York Cincinnati Toronto London Melbourne.
- Hisatsune, C. and Eggers, D. F. (1955). "Infrared intensities and bond moments in formaldehyde." *Journal of Chemical Physics* **23**: 487-492.
- Hjorth, J., Ottobriani, G. and Restelli, G. (1988). "Reaction between  $\text{NO}_3$  and  $\text{CH}_2\text{O}$  in Air - a Determination of the Rate-Constant at  $295 \pm 2$  K." *Journal of Physical Chemistry* **92**(9): 2669-2672.
- Hoffman, S., Sulkowski, W. and Krzyzanowski, K. (1995). "The Urban Ozone Monitoring by the Doas Technique Application." *Journal of Molecular Structure* **348**: 187-189.

- Hoffmann, D., Bonasoni, P., De Mazière, M., Evangelisti, F., Giovanelli, G., Goldman, A., Goutail, F., Harder, J., Jakoubek, R., Johnston, P., Kerr, J. A., Matthews, W. A., McElroy, T., McKenzie, R., Mount, G., Platt, U., Pommereau, J. P., Sarkissian, A., Simon, P., Solomon, S., J. S., Thomas, A., Van Rooznedael, M. and Wu, E. (1995). "Intercomparison of UV/visible spectrometers for measurements of stratospheric NO<sub>2</sub> for the network for the detection of stratospheric change." *Geophysical Research Letters* **100**: 16765-16791.
- Hollas, J. M. (1998). *Spectroscopie cours et exercices*. Dunod, Paris.
- Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., Van der Linden, P. J. and Xiaosu, D. (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. Cambridge University Press.
- Huang, G., Zhou, X., Deng, G., Qiao, H. and Civerolo, K. (2002). "Measurement of atmospheric nitrous acid and nitric acid." *Atmospheric Environment* **36**: 2225-2235.
- Huret, N. (2007). "Apport des mesures in situ à haute résolution verticale pour la compréhension de la chimie atmosphérique : instrument SPIRALE." Interfaces Chimie-Spectroscopie Atmosphériques, Marseille.
- Hurley, M. (2007). communication privée
- Hurtmans, D., Herbin, H., Wespes, C., Coheur, P.-F., Clerbaux, C., Turquety, S., Boone, C. and Bernath, P. (2007). "Measurements of tropospheric trace gas from ACE-FTS." Second ACCENT Symposium Atmospheric composition change Causes and Consequences - Local to Global, Urbino.
- Ibrahim, N. (2006). Spectroscopie infrarouge à haute résolution par lasers accordables. Applications à l'étude de composés d'intérêt atmosphériques, Université Paris XI.
- Jacquinet-Husson, N., Scott, N. A., Chedin, A., Garceran, K., Armante, R., Chursin, A. A., Barbe, A., Birk, M., Brown, L. R., Camy-Peyret, C., Claveau, C., Clerbaux, C., Coheur, P. F., Dana, V., Daumont, L., Debacker-Barilly, M. R., Flaud, J. M., Goldman, A., Hamdouni, A., Hess, M., Jacquemart, D., Kopke, P., Mandin, J. Y., Massie, S., Mikhailenko, S., Nemtchinov, V., Nikitin, A., Newnham, D., Perrin, A., Perevalov, V. I., Regalia-Jarlot, L., Rublev, A., Schreier, F., Schult, I., Smith, K. M., Tashkun, S. A., Teffo, J. L., Toth, R. A., Tyuterev, V. G., Vander Auwera, J., Varanasi, P. and Wagner, G. (2005). "The 2003 edition of the GEISA/IASI spectroscopic database." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **95**: 429-467.
- Johnson, B. J. and Dawson, G. A. (1990). "Collection of Formaldehyde from Clean-Air for Carbon Isotopic Analysis." *Environmental Science and Technology* **24**(6): 898-902.
- Johnson, M. S., Feilberg, K. L., von Hessberg, P. and Nielsen, O. J. (2002). "Isotopic processes in atmospheric chemistry." *Chemical Society Reviews* **31**(6): 313-323.

- Johnson, T. J. and Graham, R. (1974). "Photochemistry of NO<sub>x</sub> and HNO<sub>x</sub> compounds." *Canadian Journal of Chemistry* **52**: 1415-1423.
- Jones, N. B., Riedel, K., Allan, W., Wood, S., Palmer, P. I., Chance, K. and Notholt, J. (2007). "Long-term tropospheric formaldehyde concentrations deduced from ground-based Fourier transform solar infrared measurements." *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **7**: 14543-14568.
- Kagann, R. H. and Maki, A. G. (1983). "Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **30**: 37-44.
- Kagawa, A., Kasai, Y., Jones, N. B., Yamamori, M., Seki, K., Murcay, F., Murayama, Y., Mizutani, K. and Itabe, T. (2006). "Characteristics and error estimations of stratospheric ozone and ozone-related species over Poker Flat (65° N, 147°W), Alaska observed by a ground-based FTIR spectrometer from 2001 to 2003." *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **6**: 10299-10339.
- Kanda, Y. and Taira, M. (1990). "Chemiluminescent Method for Continuous Monitoring of Nitrous Acid in Ambient Air." *Analytical Chemistry* **62**: 2084-2087.
- Kao, A. S. (1994). "Formation and Removal Reactions of Hazardous Air-Pollutants." *Journal of the Air and Waste Management Association* **44**(5): 683-696.
- Kelly, T. J., Mukund, R., Spicer, C. W. and Pollack, A. J. (1994). "Concentrations and Transformations of Hazardous Air-Pollutants." *Environmental Science and Technology* **28**(8): A378-&.
- Kleffmann, J. (2007). communication privée
- Kleffmann, J., Gavriloaiei, T., Hofzumahaus, A., Holland, F., Koppmann, R., Rupp, L., Schlosser, E., Siese, M. and Wahner, A. (2005). "Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest." *Geophysical Research letters* **32**: L05818.
- Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Lörzer, J. C., Wiesen, P., Kalthoff, N., Vogel, B. and Vogel, H. (2003). "Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid— Part I: Field measurements." *Atmospheric Environment* **37**: 2949-2955.
- Kleffmann, J., Lörzer, J. C., Wiesen, P., Kern, C., Trick, S., Volkamer, R., Rodenas, M. and Wirtz, K. (2006). "Intercomparison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO)." *Atmospheric Environment* **40**: 3640-3652.
- Kleindienst, T. E., Hudgens, E. E., Smith, D. F., McElroy, F. F. and Bufalini, J. J. (1993). "Comparison of chemiluminescence and ultraviolet ozone monitor responses in the presence of humidity and photochemical pollutants." *Air Waste* **43**(2).
- Klotz, B., Barnes, I. and Imamura, T. (2004). "Product study of the gas-phase reactions of O<sub>3</sub>, OH and NO<sub>3</sub> radicals with methyl vinyl ether." *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**: 1725-1734.

- Kraus, S. (2003). DOASIS, Institute of Environmental Physics, University of Heidelberg in cooperation with Hoffmann Messtechnik GmbH.
- Kurtenbach, R., Becker, K. H., Gomes, J. A. G., Kleffmann, J., Lörzer, J. C., Spittler, M., Wiesen, P., Ackermann, R., Geyer, A. and Platt, U. (2001). "Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel." *Atmospheric Environment* **35**: 3385-3394.
- Kuttippurath, J., Bremer, H., Burrows, J., Kleinbohl, A., Kullmann, H., Kunzi, K., Notholt, J., Sinnhuber, M., von Savigny, C., Lautie, N., Murtagh, D., Urban, J., Milz, M., Stiller, G., Petelina, S., de la Noe, J., Le Flochmoen, E. and Ricaud, P. (2007). "Intercomparison of ozone profile measurements from ASUR, SCIAMACHY, MIPAS, OSIRIS, and SMR." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **112**(D9).
- Kwabia Tchana, F., Lacombe, N. and Perrin, A. (2007). "Absolute line intensities for formaldehyde in the 3.5 and 5.7  $\mu\text{m}$  regions using a Fourier transform spectrometer." The Twentieth colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Dijon.
- Lammel, G. and Cape, J. N. (1996). "Nitrous acid and nitrite in the atmosphere." *Chemical Society Reviews* **25**: 361-369.
- Landgraf, J. and Hasekamp, O. P. (2007). "Retrieval of tropospheric ozone: The synergistic use of thermal infrared emission and ultraviolet reflectivity measurements from space." *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* **112**(D8).
- Lee, C., Kim, Y. J., Hong, S.-B., Lee, H., Jung, J., Choi, Y.-J., Park, J., Kim, K.-H., Lee, J.-H., Chun, K.-J. and Kim, H.-H. (2005). "Measurement of atmospheric formaldehyde and monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy during winter and summer intensive periods in Seoul, Korea." *Water, Air and Soil Pollution* **166**: 181-195.
- Li, S., Mathews, J. and Sinha, A. (2008). "Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited  $\text{NO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ." *Science* **319**: 1657-1660.
- Madronich, S. and Flocke, S. (1998). "The role of solar radiation in atmospheric chemistry." Handbook of Environmental Chemistry, Boule, P. (Ed.), Springer-Verlag, Heidelberg, Germany.
- Malicet, J., Daumont, D., Charbonnier, J., Parisse, C., Chakir, A. and Brion, J. (1995). "Ozone UV spectroscopy. II. Absorption cross-sections and temperature dependence." *Journal of Atmospheric Chemistry* **21**: 263-273.
- Marbach, T., Beirle, S., Platt, U. and Wagner, G. (2007). "Formaldehyde (HCHO) trends (1996-2003) derived by the GOME instrument." Second ACCENT Symposium Atmospheric composition change Causes and Consequences - Local to Global, Urbino.
- Marechal, Y. (1987). "Ir-Spectra of Carboxylic-Acids in the Gas-Phase - a Quantitative Reinvestigation." *Journal of Chemical Physics* **87**(11): 6344-6353.

- Mauersberger, K., Hanson, D., Barnes, J. and Morton, J. (1987). "Ozone vapor pressure and absorption cross section measurements : introduction of an ozone standard." *Journal of Geophysical Research* **92**(D7): 8480-8482.
- McConnell, J. C., McElroy, M. B. and Wofsy, S. C. (1971). "Natural sources of atmospheric CO." *Nature* **233**: 187-188.
- McMillan, V. (1966). "to J.G. Calvert, J.N.Pitts, Jr., Photochemistry."
- McQuigg, R. D. and Calvert, J. G. (1969). "The Photodecomposition of CH<sub>2</sub>O, CD<sub>2</sub>O, CHDO, and CH<sub>2</sub>O-CD<sub>2</sub>O." *Journal of the American Chemical Society* **91**: 1590-1599.
- Megie, G., Allain, J. Y., Chanin, M. L. and Blamont, J. E. (1977). "Vertical Profile of Stratospheric Ozone by Lidar Sounding from Ground." *Nature* **270**(5635): 329-331.
- Meller, R. (1992). to Max-Planck-Institut für Chemie. Mainz, Germany.
- Meller, R. and Moortgat, G. K. (2000). "Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225-375 nm." *Journal of Geophysical Research* **105**(D6): 7089-7101.
- Ménard, T., Vindimian, E., Godet, Y., Weidauer, D., Ulbricht, M., Rambaldi, P., Douard, M. and Wolf, J.-P. (1998). "Méthodes de calibrage et d'évaluation de système lidar." *Pollution atmosphérique* **10-12**: 105-119.
- MétéoSuisse (2008). Office fédéral de météorologie et de climatologie MétéoSuisse (site web).
- Meyer, C. P., Elsworth, C. M. and Galbally, I. E. (1991). "Water-Vapor Interference in the Measurement of Ozone in Ambient Air by Ultraviolet-Absorption." *Review of Scientific Instruments* **62**(1): 223-228.
- Molina, L. T. and Molina, M. J. (1986). "Absolute absorption cross sections of ozone in the 185- to 350-nm wavelength range." *Journal of Geophysical Research* **91**(D13): 14501-14508.
- Moortgat, G. K., Klippel, W., Möbus, K. H., Seiler, W. and Warneck, P. (1980). "Laboratory measurements of photolytic parameters for formaldehyde." Fed. Aviation Admin., Washington.
- Moortgat, G. K. and Schneider, W. (1989). "to Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Kerr, J. A. and Troe, J. (1989) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III, J. Phys. Chem. Ref. Data, 18, 881-1097." communication privée
- Moortgat, G. K., Seiler, W. and Warneck, P. (1983). "Photodissociation of HCHO in air: CO and H<sub>2</sub> quantum yields at 220 and 300 K." *Journal of Chemical Physics* **78**: 1185-1190.

- Moortgat, G. K. and Warneck, P. (1979). "CO and H<sub>2</sub> quantum yields in the photodecomposition of formaldehyde in air." *Journal of Chemical Physics* **70**: 3639-3651.
- Moreau, G., Robert, C., Catoire, V., Chartier, M., Camy-Peyret, C., Huret, N., Pirre, M., Pomathiod, L. and Chalumeau, G. (2005). "SPIRALE: a multispecies in situ balloonborne instrument with six tunable diode laser spectrometers." *Applied Optics* **44**(28): 5972-5989.
- Moule, D. C. and Walsh, R. (1975). "Ultraviolet spectra and excited states of formaldehyde." *Chemical Reviews* **75**: 67-84.
- Mouvier, G. (1994). *La pollution atmosphérique*. Livre De Poche/Domino/Flammarion, Paris.
- Munro, R., Siddans, R., Reburn, W. J. and Kerridge, B. J. (1998). "Direct measurement of tropospheric ozone distributions from space." *Nature* **392**(6672): 168-171.
- Nakanaga, T., Kondo, S. and Saeki, S. (1982). "Infrared band intensities of formaldehyde and formaldehyde-d<sub>2</sub>." *Journal of Chemical Physics* **76**: 3860-3865.
- Nilsson, E. J. K., Johnson, M. S., Taketani, F., Matsumi, Y., Hurley, M. D. and Wallington, T. J. (2007). "Atmospheric deuterium fractionation: HCHO and HCDO yields in the CH<sub>2</sub>DO + O<sub>2</sub> reaction." *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**(22): 5873-5881.
- Notholt, J., Cappellani, F., Roesdahl, H. and Restelli, G. (1991). "Absolute Infrared Band Intensities and Air Broadening Coefficient for Spectroscopic Measurements of Formic-Acid in Air." *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **47**(3-4): 477-483.
- Novelli, P. C., Lang, P. M., Masarie, K. A., Hurst, D. F., Myers, R. and Elkins, J. W. (1999). "Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **104**(D23): 30427-30444.
- Noxon, J. F. (1975). "Nitrogen-Dioxide in Stratosphere and Troposphere Measured by Ground-Based Absorption Spectroscopy." *Science* **189**(4202): 547-549.
- Noxon, J. F., Norton, R. B. and Marovich, E. (1980). "NO<sub>3</sub> in the Troposphere." *Geophysical Research Letters* **7**(2): 125-128.
- Orphal, J. (2003). "A critical review of the absorption cross-sections of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the 240-790 nm region." *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **157**: 185-209.
- Orphal, J. (2005). communication privée
- Orphal, J. and Chance, K. (2003). "Ultraviolet and visible absorption cross-section for HITRAN." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **82**: 491-504.

- Pagsberg, P., Bjergbakke, E., Ratajczak, E. and Sillesen, A. (1997). "Kinetics of the gas phase reaction  $\text{OH}+\text{NO}(+\text{M}) \rightarrow \text{HONO}(+\text{M})$  and the determination of the UV absorption cross sections of HONO." *Chemical Physics Letters* **272**: 383-390.
- Palazzi, E., Petritoli, A., Ravegnani, F., Kostadinov, I., Bortoli, D., Masieri, S., Premuda, M. and Giovanelli, G. (2007). *Multiple axis DOAS measurements for the retrieval of nitrogen dioxide and ozone vertical profiles in the Presidential Estate of Castel Porziano (Rome) - art. no. 67451Y*. in Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere Xii. Bellingham, spie-int soc optical engineering. **6745**: Y7451-Y7451.
- Paulson, S. E., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (1992a). "Atmospheric photooxidation of isoprene, I, The hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions." *International Journal of Chemical Kinetics* **24**: 79-101.
- Paulson, S. E., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (1992b). "Atmospheric photooxidation of isoprene, II, the ozone-isoprene reaction." *International Journal of Chemical Kinetics* **24**: 103-125.
- Penkett, S. A. (1994). *Atmospheric photochemistry and its role in generation of acidity in rain*. in The chemistry of the atmosphere: Its impact on global change. J. G. C. Ed., Blackwell Scientific Publications: pp. 327-343.
- Perner, D. and Platt, U. (1979). "Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption." *Geophysical Research letters* **6**: 917-920.
- Perrin, A., Keller, F. and Flaud, J. M. (2003). "New analysis of the  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  and  $\nu_6$  bands of formaldehyde,  $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  line positions and intensities in the 5-10  $\mu\text{m}$  spectral region." *Journal of Molecular Spectroscopy* **221**(2): 192-198.
- Perrin, A., Valentin, A. and Daumont, L. (2006). "New analysis of the  $2\nu_4$ ,  $\nu_4+\nu_6$ ,  $2\nu_6$ ,  $\nu_3+\nu_4$ ,  $\nu_3+\nu_6$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_2+\nu_4$ ,  $2\nu_3$ ,  $\nu_2+\nu_6$  and  $\nu_2+\nu_3$ , bands of formaldehyde  $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ : Line positions and intensities in the 3.5  $\mu\text{m}$  spectral region." *Journal of Molecular Structure* **780-81**: 28-44.
- Peuch, V.-H., Amodei, M., Barthet, T., Cathala, M.-L., Josse, B., Michou, M. and Simon, P. (1999). "MOCAGE: Modèle de Chimie Atmosphérique A Grande Echelle. Actes des Atelier de Modélisation de l'Atmosphère." *Météo-France*: 33-36.
- Pickett, H. M., Peterson, D. B. and Margolis, J. S. (1992). "Absolute absorption of ozone in the midinfrared." *Journal of Geophysical Research* **97**(D18): 20787-20793.
- Picquet-Varrault, B., Orphal, J., Doussin, J. F., Carlier, P. and Flaud, J.-M. (2005). "Laboratory intercomparison of the ozone absorption coefficients in the mid-infrared (10 $\mu\text{m}$ ) and ultraviolet (300-350 nm) spectral regions." *Journal of Physical Chemistry A* **109**(6): 1008-1014.
- Pinceloup, S., Laverdet, G., Maguina, F., Doussin, J.-F., Carlier, P. and Le Bras, G. (2003). "Laboratory investigation of the photooxidation of formaldehyde combining FTIR analysis of stable species and  $\text{HO}_2$  detection by the chemical amplifier technique." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **157**: 275-281.

- Pinho, P. G., Pio, C. A. and Jenkin, M. E. (2005). "Evaluation of isoprene degradation in the detailed tropospheric chemical mechanism, MCM v3, using environmental chamber data." *Atmospheric Environment* **39**: 1303-1322.
- Piters, A. J. M., Van der A, R. J., Van Oss, R. F. and Valks, P. J. M. (2000). Retrieving spectral reflectivities from extracted GOME instrument header data.
- Pitts, J. N., Grosjean, D., Vancauwenberghe, K., Schmid, J. P. and Fitz, D. R. (1978). "Photo-Oxidation of Aliphatic-Amines under Simulated Atmospheric Conditions - Formation of Nitrosamines, Nitramines, Amides, and Photo-Chemical Oxidant." *Environmental Science and Technology* **12**(8): 946-953.
- Platt, U. and Perner, D. (1980). "Direct measurements of atmospheric CH<sub>2</sub>O, HNO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> by Differential Optical Absorption in the near UV." *Journal of Geophysical Research* **85**: 7453-7458.
- Platt, U., Perner, D., Harris, G. W., Winer, A. M. and Pitts, J. N. (1980). "Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption." *Nature* **285**: 312-314.
- Platt, U. and Stutz, J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications*, Hardcover.
- Pope, F. D., Smith, C. A., Ashfold, M. N. R. and Orr-Ewing, A. J. (2005). "High-resolution absorption cross sections of formaldehyde at wavelengths from 313 to 320 nm." *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**: 79-84.
- Poulet, G., Laverdet, G. and Lebras, G. (1984). "Kinetics of the Reactions of Atomic Bromine with HO<sub>2</sub> and HCO at 298 K." *Journal of Chemical Physics* **80**(5): 1922-1928.
- Quay, P., Stutsman, J., Wilbur, D., Snover, A., Dlugokencky, E. and Brown, T. (1999). "The isotopic composition of atmospheric methane." *Global Biogeochemical Cycles* **13**(2): 445-461.
- Quee, M. J. Y. and Thynne, J. C. J. (1968). "Photolysis of Organic Esters." *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie* **72**(2): 211-&.
- Rao, K. N. and Weber, A. (1992). *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium*. Academic Press, Boston, MA.
- Rasmussen, T. R., Brauer, M. and Kjaergaard, S. (1995). "Effects of Nitrous-Acid Exposure on Human Mucous-Membranes." *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **151**(5): 1504-1511.
- Reisinger, A. R. (2000). "Observation of HNO<sub>2</sub> in the Polluted Winter Atmosphere: Possible Heterogeneous Production on Aerosols." *Atmospheric Environment* **34**: 3865-3874.
- Rhee, T. S., Brenninkmeijer, C. A. M. and Rockmann, T. (2006). "The overwhelming role of soils in the global atmospheric hydrogen cycle." *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**: 1611-1625.

- Rhee, T. S., Brenninkmeijer, C. A. M. and Rockmann, T. (2008). "Hydrogen isotope fractionation in the photolysis of formaldehyde." *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(5): 1353-1366.
- Rice, A. L. and Quay, P. D. (2006). "Isotopic analysis of atmospheric formaldehyde by gas chromatography isotope ratio mass spectrometry." *Analytical Chemistry* **78**(18): 6320-6326.
- Ridolfi, M., Carli, B., Carlotti, M., von Clarmann, T., Dinelli, B. M., Dudhia, A., Flaud, J.-M., Hopfner, M., Morris, P. E., Raspollini, P., Stiller, G. and Wells, R. J. (2000). "Optimised forward model and retrieval scheme for MIPAS near-real-time data processing." *Applied Optics* **39**: 1323-1340.
- Rinsland, C. P., Boone, C., Nassar, R., Walker, K., Bernath, P., Mahieu, E., Zander, R., McConnell, J. C. and Chiou, L. (2005). "Trends of HF, HCl, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>F, CHClF<sub>2</sub> (HCFC22), and SF<sub>6</sub> in the lower stratosphere from Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) and Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) measurements near 30 degrees N latitude." *Geophysical Research Letters* **32**(16).
- Rockmann, T., Rhee, T. S. and Engel, A. (2003). "Heavy hydrogen in the stratosphere." *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**: 2015-2023.
- Rodgers, M. O. and Davis, D. D. (1989). "A UV-photofragmentation/laser-induced fluorescence sensor for the atmospheric detection of HONO." *Environmental Science and Technology* **23**: 1106-1112.
- Rogers, J. D. (1990). "Ultraviolet Absorption Cross Sections and Atmospheric Photodissociation Rate Constants of Formaldehyde." *Journal of Physical Chemistry* **94**: 4011-4015.
- Rohen, G. J., von Savigny, C., Llewellyn, E. J., Kaiser, J. W., Eichmann, K. U., Bracher, A., Bovensmann, H. and Burrows, J. P. (2006). "First results of ozone profiles between 35 and 65 km retrieved from SCIAMACHY limb spectra and observations of ozone depletion during the solar proton events in October/November 2003." *Advances in Space Research* **37**(12): 2263-2268.
- Rothman, L. S., Barbe, A., Benner, D. C., Brown, N. R., Camy-Peyret, C., Carleer, M. R., Chance, K., Clerbaux, C., Dana, V., Devi, V. M., Fayt, C., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Jucks, K. W., Lafferty, J. W., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Nemtchinov, V., Newnham, D. A., Perrin, A., Rinsland, C. P., Schroeder, J., Smith, K. M., Smith, M. A. H., Tang, K., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P. and Yoshino, K. J. (2003). "The HITRAN molecular spectroscopic database : edition of 2000 including updates through 2001." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **82**: 5-44.

- Rothman, L. S., Jacquemart, D., Barbe, A., Chris Benner, D., Birk, M., Brown, L. R., Carleer, M. R., Chackerian, C. J., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Hartmann, J.-M., Jucks, K. W., Maki, A. G., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Tennyson, J., Tolchenov, R. N., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P. and Wagner, G. (2005a). "The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96**: 139-204.
- Rothman, L. S., Jacquinet-Husson, N., Boulet, C. and Perrin, A. M. (2005b). "History and future of the molecular spectroscopic databases." *Molecular spectroscopy and planetary atmospheres* **6**(8): 897-907.
- Rothman, L. S., Rinsland, C. P., Goldman, A., Massie, S. T., Edwards, D. P., Flaud, J. M., Perrin, A., Camy-Peyret, C., Dana, V., Mandin, J. Y., Schroeder, J., McCann, A., Gamache, R. R., Wattson, R. B., Yoshino, K., Chance, K. V., Jucks, K. W., Brown, L. R., Nemtchinov, V. and Varanasi, P. (1998). "The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **60**(5): 665-710.
- Russel, J. M., Gordley, L. L., Deaver, L. E., Thompson, R. E. and Park, J. H. (1994). "An Overview of the HALogen Occultation Experiment (HALOE) and preliminary results." *Advances in Space Research* **14**: 13-20.
- Sakamaki, F., Hatakeyama, S. and Akimoto, H. (1983). "Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in a smog chamber." *International Journal of Chemical Kinetics* **15**(10): 1013-1029.
- Saliba, N. A., Mochida, M. and B.J., F.-P. (2000). "Laboratory studies of sources of HONO in polluted urban atmospheres." *Geophysical Research letters* **27**(19): 3229-3232.
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Huie, R. E., Orkin, V. L., Moortgat, G. K., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J. and Finlayson-Pitts, B. J. (2002). "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 14." *Report No. JPL Publication 02-25*.
- Sander, S. P., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Wine, P. H., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., Finlayson-Pitts, B. J., Huie, R. E. and Orkin, V. L. (2006). Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 15. Pasadena, California, National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology.
- Sassine, M. (2008). communication privée
- Schiff, H. I., Mackay, G. I. and Bechara, J. (1994). "The Use of Tunable Diode-Laser Absorption-Spectroscopy for Atmospheric Measurements." *Research on Chemical Intermediates* **20**(3-5): 525-556.
- Schiller, C. L., Locquiao, S., Johnson, T. J. and W., H. G. (2001). "Atmospheric measurements of HONO by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy." *Journal of Atmospheric Chemistry* **40**: 275-293.

- Schneider, M., Redondas, A., Hase, F., Guirado, C., Blumenstock, T. and Cuevas, E. (2008). "Comparison of ground-based Brewer and FTIR total O<sub>3</sub> monitoring techniques." *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **8**: 285-325.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons, Inc.
- Sharpe, S. W., Johnson, T. J., Sams, R. L., Chu, P. M., Rhoderick, G. C. and Johnson, P. A. (2004). "Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy." *Applied Spectroscopy* **58**: 1452-1461.
- Shepson, P. B., Sirju, A. P., Hopper, J. F., Barrie, L. A., Young, V., Niki, H. and Dryfhout, H. (1996). "Sources and sinks of carbonyl compounds in the arctic ocean boundary layer: Polar ice floe experiment." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **101**(D15): 21081-21089.
- Siddans, R., Latter, B., Poulsen, C. and Kerridge, B. (2006). "New Developments in the Retrieval of Tropospheric Ozone from GOME, SCIAMACHY and SEVIRI." ESA Atmospheric Science Conference, Frascati, Italie.
- Simon, P. K. and Dasgupta, P. K. (1995). "Continuous Automated Measurement of Gaseous Nitrous and Nitric Acids and particulate nitrite and nitrate." *Environmental Science and Technology* **29**: 1534- 1541.
- Sjödin, A. and Ferm, M. (1985). "Measurements of nitrous acid in urban area." *Atmospheric Environment* **19**: 985-992.
- Smith, C. A., Pope, F. D., Cronin, B., Parkes, C. B. and Orr-Ewing, A. J. (2006). "Absorption cross sections of formaldehyde at wavelengths from 300 to 340 nm at 294 and 245K." *Journal of Physical Chemistry* **110**: 11645 - 11653.
- Smith, M. A. H., Devi, V. M., Benner, D. C. and Rinsland, C. P. (1997). "Temperature dependence of air-broadening and shift coefficients of O<sub>3</sub> lines in the  $\nu_1$  band." *Journal of Molecular Spectroscopy* **182**(2): 239-259.
- Smith, M. A. H., Malathy Devi, V., Chris Benner, D. and Rinsland, C. P. (2001). "Absolute intensities of <sup>16</sup>O<sub>3</sub> in the 9-11  $\mu$ m region." *Journal of Geophysical Research* **106**: 9909-9921.
- Spindler, G., Hesper, J., Brüggemann, E., Dubois, R., Müller, T. and Herrmann, H. (2003). "Wet annular denuder measurements of nitrous acid: laboratory study of the artefact reaction of NO<sub>2</sub> with S(IV) in aqueous solution and comparison with field measurements." *Atmospheric Environment* **37**: 2643-2662.
- Stemmler, K., Ammann, M., Donders, C., Kleffmann, J. and George, C. (2006). "Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid." *Nature* **440**: 195-198.

- Stemmler, K., Ammann, M., Elshorbany, Y., Kleffmann, J., Ndour, M., D'Anna, B., George, C. and Bohn, B. (2007). "Light induced conversion of nitrogen dioxide into nitrous acid on submicron humic acid aerosol." *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **7**: 4035-4064.
- Stenstrom, Y. (2007). communication privée
- Stephens, E. R. (1958). "Long path infrared spectroscopy for air pollution research." *Society for Applied Spectroscopy* **12**: 80-84.
- Stephens, E. R., Hanst, P. L., Doerr, R. C. and Scott, W. E. (1956). "Reaction of nitrogen dioxide and organics compounds in air." *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
- Stockwell, W. R. and Calvert, J. G. (1978). "Near Ultraviolet-Absorption Spectrum of Gaseous HONO and N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." *Journal of Photochemistry* **8**(3): 193-203.
- Stoeckel, F., Schuh, M. D., Goldstein, N. and Atkinson, G. H. (1985). "Time-Resolved Intracavity Laser Spectroscopy - 266 nm Photodissociation of Acetaldehyde Vapor to Form HCO." *Chemical Physics* **95**(1): 135-144.
- Stutz, J., Kim, E. S., Platt, U., Bruno, P., Perrino, C. and Febo, A. (2000). "UV-visible absorption cross sections of nitrous acid." *Journal of Geophysical Research* **105**: 14585-14592.
- Stutz, J. and Platt, U. (1997). "Improving long-path differential optical absorption spectroscopy with a quartz-fiber mode mixer." *Applied Optics* **36**(6): 1105-1115.
- Su, F., Calvert, J. G. and Shaw, J. H. (1979). "Mechanism of the Photo-Oxidation of Gaseous Formaldehyde." *Journal of Physical Chemistry* **83**(25): 3185-3191.
- Tanner, R. L., Zielinska, B., Uberna, E., Harshfield, G. and McNichol, A. P. (1996). "Concentrations of carbonyl compounds and the carbon isotopy of formaldehyde at a coastal site in Nova Scotia during the NARE summer intensive." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **101**(D22): 28961-28970.
- Taylor, P. H., Yamada, T. and Neuforth, A. (2005). "Kinetics of OH radical reactions with dibenzo-p-dioxin and selected chlorinated dibenzo-p-dioxins." *Chemosphere* **58**(3): 243-252.
- Thomasson, A., Mondelain, D., Ménard, T., Nominé, M., Godet, Y. and Wolf, J.-P. (2001). "Air pollution mapping using all solid-state Lidar systems." *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* **2**(7): 923-928.
- Timonen, R. S., Ratajczak, E. and Gutman, D. (1988). "Kinetics of the Reactions of the Formyl Radical with Oxygen, Nitrogen-Dioxide, Chlorine, and Bromine." *Journal of Physical Chemistry* **92**(3): 651-655.

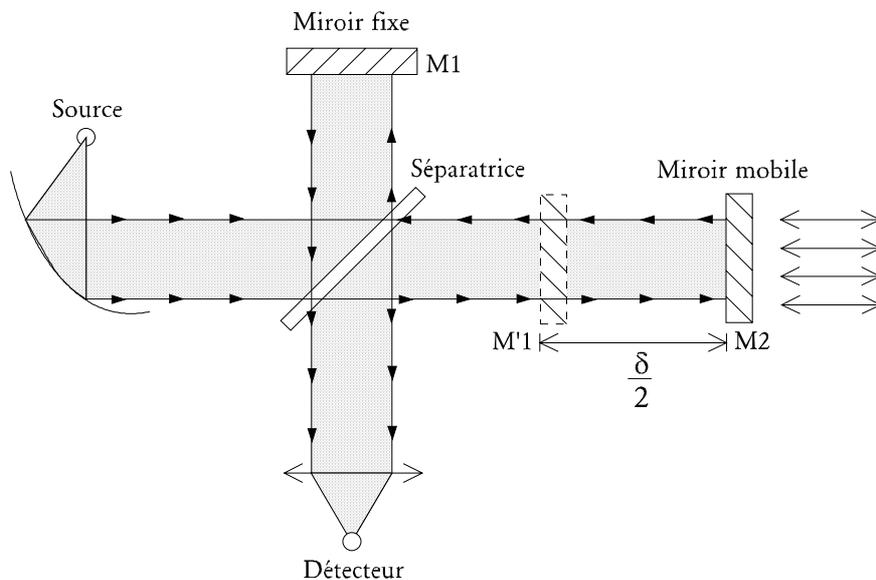
- Tuazon, E. C., Winer, A. M., Graham, R. A. and Pitts Jr., J. N. (1980). "Atmospheric measurements of trace pollutants by kilometers-pathlength FT-IR spectroscopy." *Advances in Environmental Science and Technology* **10**: 259-300.
- Van der A, R. J. (2001). "Improved ozone profile retrieval from combined nadir/limb observations of SCIAMACHY." *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* **106**(D13): 14583-14594.
- Vander Auwera, J., Didriche, K., Perrin, A. and Keller, F. (2007). "Absolute line intensities for formic acid and dissociation constant of the dimer." *Journal of Chemical Physics* **126**(12).
- Vasudev, R. (1990). "Absorption-Spectrum and Solar Photodissociation of Gaseous Nitrous-Acid in the Actinic Wavelength Region." *Geophysical Research Letters* **17**(12): 2153-2155.
- Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J. and Gombert, D. (2001). "Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area." *Atmospheric Environment* **35**: 2449-2461.
- Vautard, R., Honore, C., Beekmann, M. and Rouil, L. (2005). "Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios." *Atmospheric Environment* **39**(16): 2957-2967.
- Vecera, Z. and Dasgupta, P. K. (1991). "Measurement of Ambient Nitrous Acid and a reliable Calibration Source for Gaseous Nitrous Acid." *Environmental Science and Technology* **25**: 255-260.
- Veyret, B., Lesclaux, R., Rayez, M. T., Rayez, J. C., Cox, R. A. and Moortgat, G. K. (1989). "Kinetics and Mechanism of the Photooxidation of Formaldehyde .1. Flash-Photolysis Study." *Journal of Physical Chemistry* **93**(6): 2368-2374.
- Veyret, B., Rayez, J. C. and Lesclaux, R. (1982). "Mechanism of the Photo-Oxidation of Formaldehyde Studied by Flash-Photolysis of CH<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-NO Mixtures." *Journal of Physical Chemistry* **86**(17): 3424-3430.
- Vogel, B., Vogel, H., Kleffmann, J. and Kurtenbach, R. (2003). "Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid - Part II. Model simulations and indications for a photolytic source." *Atmospheric Environment* **37**: 2957-2966.
- Voigt, S., Orphal, J., Bogumil, K. and Burrows, J. P. (2001). "The temperature dependence (203-293K) of the absorption cross sections of O<sub>3</sub> in the 230-850 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy." *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **143**: 1-9.
- Wagner, G., Birk, M., Shreier, F. and Flaud, J.-M. (2002). "Spectroscopic database of the three ozone fundamentals." *Journal of Geophysical Research* **107-146**.

- Wagner, G., Schiller, C. and Fischer, H. (2001). "Formaldehyde measurements in the marine boundary layer of the Indian Ocean during the 1999 INDOEX cruise of the R/V Ronald H. Brown." *Journal of Geophysical Research* **106**(22): 28529-28538.
- Wall, K. J., Schiller, C. L. and Harris, G. W. (2006). "Measurements of the HONO photodissociation constant." *Journal of Atmospheric Chemistry* **55**: 31-54.
- Wang, L. and Zhang, J. (2000). "Detection of Nitrous Acid by Cavity Ring-Down Spectroscopy." *Environmental Science and Technology* **34**: 4221-4227.
- Wayne, R. P. (2000). "Biogenic volatile organic compounds." *Oxford University press*.
- Wen, S., Feng, Y. L., Yu, Y. X., Bi, X. H., Wang, X. M., Sheng, G. Y., Fu, J. M. and Peng, P. A. (2005). "Development of a compound-specific isotope analysis method for atmospheric formaldehyde and acetaldehyde." *Environmental Science and Technology* **39**(16): 6202-6207.
- Wennberg, P. O. and Dabdub, D. (2008). "Rethinking ozone production." *Science* **319**: 1624-1625.
- White, J. U. (1942). "Long Optical Paths of Large Aperture." *Journal of the Optical Society of America* **32**: 285-288.
- Wiesen, P. (2006). *The EUROCHAMP integrated infrastructure initiative*. in *Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes*. **62**: 295-299.
- Winer, A. M. and Biermann, H. W. (1994). "Long Pathlength Differential Optical-Absorption Spectroscopy (DOAS) Measurements of Gaseous HONO, NO<sub>2</sub> and HCHO in the California South Coast Air Basin." *Research on Chemical Intermediates* **20**(3-5): 423-445.
- Winker, D. M., Couch, R. H. and McCormick, M. P. (1996). "An overview of LITE: NASA's lidar in-space technology experiment." *Proceedings of the Ieee* **84**(2): 164-180.
- Winker, D. M., Pelon, J. and McCormick, M. P. (2003). *The CALIPSO mission: Spaceborne lidar for observation of aerosols and clouds*. in *Lidar Remote Sensing for Industry and Environment Monitoring Iii*. Bellingham, SPIE-INT SOCIETY OPTICAL ENGINEERING. **4893**: 1-11.
- Wisthaler, A., Apel, E. C., Bossmeyer, J., Hansel, A., Junkermann, W., Koppmann, R., Meier, R., Müller, K., Solomon, S. J., Steinbrecher, R., Tillmann, R. and Brauers, T. (2008). "Technical Note: Intercomparison of formaldehyde measurements at the atmosphere simulation chamber SAPHIR." *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(8): 2189-2200.
- Wolf, J.-P. (2000). *UV-DIAL-lidar techniques for air pollution monitoring*. in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. J. Wiley. New York.
- Worden, J., Liu, X., Bowman, K., Chance, K., Beer, R., Eldering, A., Gunson, M. and Worden, H. (2007). "Improved tropospheric ozone profile retrievals using OMI and TES radiances." *Geophysical Research Letters* **34**(1).

- Yamamori, M., Kagawa, A., Kasai, Y., Mizutani, K., Murayama, Y., Sugita, T., Irie, H. and Nakajima, H. (2006). "Validation of ILAS-II version 1.4 O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, and temperature data through comparison with ozonesonde, ground-based FTS, and lidar measurements in Alaska." *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* **111**(D11).
- Yarwood, G., Niki, H. and Maker, P. D. (1991). "Kinetic and Ir Spectroscopic Studies of Formyl Bromide (HCOBr) Formed Via the Reaction HCO+Br<sub>2</sub> - HCOBr+Br." *Journal of Physical Chemistry* **95**(12): 4773-4777.
- Yokelson, R. J., Goode, J. G., Ward, D. E., Susott, R. A., Babbitt, R. E., Wade, D. D., Bertschi, I., Griffith, D. W. T. and Hao, W. M. (1999). "Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy." *Journal of Geophysical Research* **104**(D23): 30109-30125.
- Zabel, F., Sahetchian, K. A. and Chachaty, C. (1987). "Electron-Spin-Resonance Spectra of Free-Radicals Formed During the Gas-Phase Photooxidation of Formaldehyde - Thermal-Stability of the HOCH<sub>2</sub>OO Radical." *Chemical Physics Letters* **134**(5): 433-437.
- Zahn, A., Franz, P., Bechtel, C., Grooss, J. U. and Rockmann, T. (2006). "Modelling the budget of middle atmospheric water vapour isotopes." *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**: 2073-2090.
- Zhou, X., Qiao, H., Deng, G. and Civerolo, K. (1999). "A method for the measurement of atmospheric HONO based on DNPH derivatization and HPLC analysis." *Environmental Science and Technology* **33**: 3672-3679.

## ANNEXE A : Principe de l'IRTF

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une méthode analytique très importante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques. Cette technique repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge liée à des transitions entre les différents états rotationnels et vibrationnels de la molécule. Le principe de l'IRTF repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson représenté sur la **Figure A-1**.



**Figure A-1** : Interféromètre de Michelson

Un faisceau infrarouge issu d'une source chaude dont l'émission suit le modèle du corps noir, est collimaté et dirigé à travers une lame semi-réfléchissante : la séparatrice. Une part de la lumière est transmise et l'autre réfléchi. Ainsi deux chemins optiques sont créés, un faisceau est réfléchi par un miroir fixe et l'autre par un miroir mobile. Ces deux faisceaux présentent une différence de marche  $d$  dépendant de la position du miroir mobile. Leur recombinaison entraîne un phénomène d'interférences et l'intensité mesurée par le détecteur est alors fonction de la position du miroir mobile.

- Considérons le cas d'une source monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_1$ . Quand la différence de marche est égale à zéro, les deux faisceaux se renforcent l'un l'autre et on a un maximum d'intensité. Quand  $\delta = \lambda/2$  alors les deux faisceaux sont en opposition de phase et le

signal s'annule. Enfin, quand  $\delta=n\cdot\lambda$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ), le signal est à nouveau maximisé. On a alors une courbe intensité en fonction de  $\delta$  de forme cosinusoïdale :

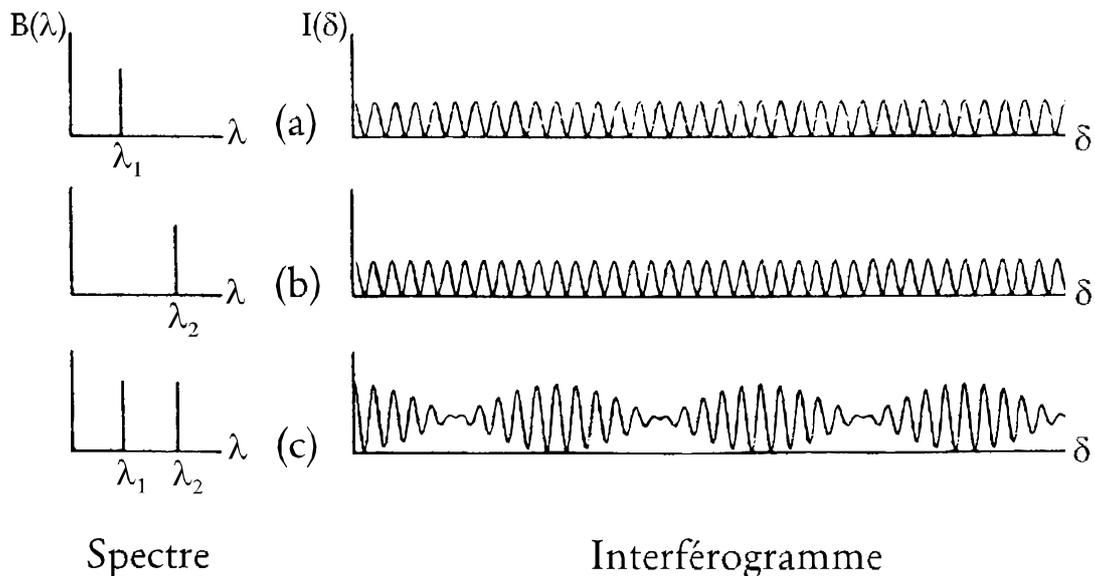
$$I(\delta) = B(\nu) \cdot [1 + \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu)]$$

où  $\nu$  représente le nombre d'onde et vaut  $1/\lambda$ .  $B$  est l'amplitude de la cosinusoïde proportionnelle à l'intensité d'émission de la source au nombre d'onde  $\nu$  et donc  $B(\nu)$  le spectre .

- Finalement, dans le cas d'une source polychromatique à  $n$  structures d'émission, il est possible de traiter chaque bande d'émission comme la résultante d'une cosinusoïde indépendante et de sommer ces cosinusoides afin de reconstruire l'interférogramme. Il vient :

$$I(\delta) = \sum_{i=0}^n B(\nu_i) \cdot [1 + \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu_i)]$$

Sur la **Figure A-2** sont représentées les figures d'interférences dans le cas d'une source monochromatique de longueurs d'onde  $\lambda_1$  ou  $\lambda_2$  (a et b) et dans le cas d'une source dichromatique de longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  (c).



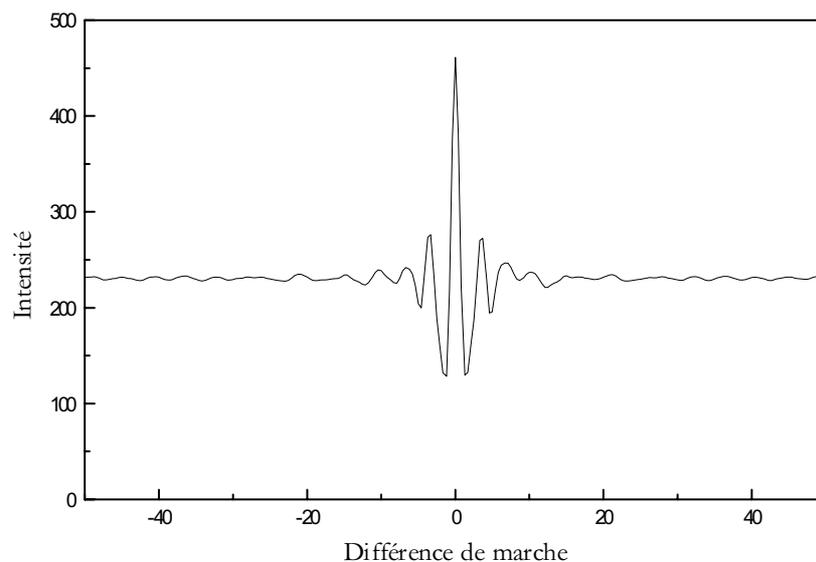
**Figure A-2** : Figures d'interférences

Les sources infrarouges présentent généralement un spectre d'émission continu, la sommation est remplacée par une intégrale et l'expression de l'interférogramme prend alors la forme :

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cdot [1 + \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu)] \cdot d\nu$$

L'interférogramme obtenu présente alors un fort maximum pour une différence de marche nulle puisque toutes les fréquences sont alors en phase et s'additionnent. Quand on s'éloigne de ce point, les cosinusoïdes se renforcent et s'annulent successivement et les figures d'interférences oscillent en s'atténuant alors autour d'une valeur moyenne (cf. **Figure A-3**).

Plus le spectre de la source comporte des structures fines plus l'atténuation des oscillations sera lente. Autrement dit, les informations de plus haute résolution sont contenues dans les parties de l'interférogramme les plus éloignées du point de différence de marche nulle. Or, dans la réalité, l'acquisition de l'interférogramme ne s'étend jamais de 0 à  $+\infty$  mais au contraire est toujours limitée à des valeurs finies imposées par la taille de l'interféromètre. Le seul facteur instrumental déterminant quant à la résolution du spectre est donc la longueur du trajet du miroir mobile. Plus celle-ci est grande, meilleure sera la résolution du spectre obtenue.



**Figure A-3** : Interférogramme pour une source polychromatique

Si l'on possède un enregistrement numérique de l'interférogramme  $I(\delta)$  en fonction de  $\delta$  alors il est possible, en utilisant la technique des transformées de Fourier, de calculer le spectre de la source lumineuse  $B(\nu)$ . En effet, l'expression mathématique du spectre est :

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos[2\pi \cdot \nu \cdot \delta] \cdot d\nu$$

Or, les deux dernières équations constituent des paires de Fourier. On peut donc passer de l'une à l'autre par la Transformée de Fourier en cosinus.

Ainsi un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier n'est qu'un interféromètre de Michelson équipé d'une source infrarouge et doté d'un algorithme de calcul des Transformées de Fourier.

Le développement des spectromètres à transformée de Fourier a apporté plusieurs avantages à la spectrométrie infrarouge.

- D'une part à temps d'échantillonnage  $T$  égal, le rapport signal-sur-bruit est nettement meilleur qu'avec un spectromètre dispersif. Cette propriété est connue sous le nom d'« avantage de Fellgett ». En effet, si on étudie un spectre s'étendant de  $\nu_1$  à  $\nu_2$  avec une résolution  $\Delta\nu$  et que l'on appelle élément spectral chaque intervalle de largeur  $\Delta\nu$ , alors on a  $M$  éléments spectraux définis tels que :

$$M = \frac{(\nu_2 - \nu_1)}{\Delta\nu}$$

D'autre part, on sait que le rapport signal-sur-bruit d'un élément spectral est proportionnel à la racine carrée du temps d'observation. Pour un spectromètre dispersif où les éléments spectraux sont observés un à un, on aura :

$$\left( \frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \right)_{\text{dispersif}} = \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Alors que dans le cas d'un spectromètre à Transformée de Fourier où l'ensemble du spectre est observé à tout instant :

$$\left( \frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \right)_{\text{IRTF}} = \sqrt{T}$$

soit un gain égal à la racine carrée du nombre d'éléments spectraux.

- Le deuxième avantage, connu sous le nom d'« avantage de Jacquinot », repose sur le fait que pour améliorer la résolution il suffit, dans le cas d'un IRTF, d'allonger le mouvement de translation du miroir mobile de façon à élargir l'interférogramme, alors qu'avec un spectromètre dispersif il faut réduire les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur. L'IRTF permet donc de gagner considérablement en résolution avec une perte d'énergie minimale et donc pratiquement sans perte de sensibilité. Néanmoins, cette propriété ne reste vérifiée que tant que le faisceau est suffisamment collimaté. Au delà, il apparaît un phénomène dit des « franges de Jacquinot » lié au fait que certaines parties de la section d'un faisceau mal collimaté parcourent un trajet plus long que d'autres et donc présentent une différence de marche additionnelle. Pour des raisons techniques et afin d'améliorer le parallélisme du faisceau, on ferme alors légèrement le diaphragme.

- Enfin, le troisième avantage dit « avantage de Connes » réside dans le fait qu'avec un IRTF il n'est plus besoin d'ajuster les échelles de longueurs d'onde avec des sources ou des échantillons étalons puisqu'il suffit d'utiliser en continu une source monochromatique (généralement un laser Hélium-Néon) pour obtenir un interférogramme de référence et automatiquement repérer la position du miroir mobile. Les spectres obtenus sont donc extrêmement précis en longueurs d'onde.

## ANNEXE B : Le formaldéhyde et ses isotopes deutérés

---

### B.1 Protocole de synthèse de HCDO et DCDO

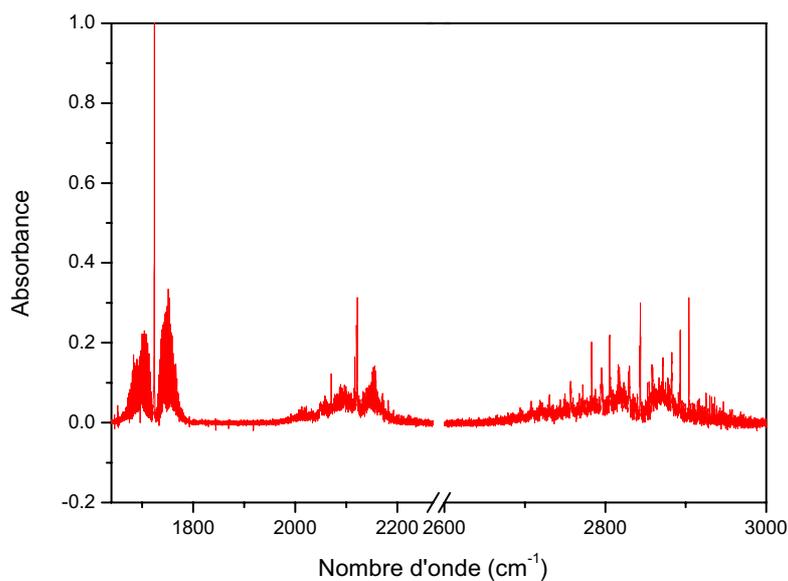
DCDO (CDN, 99.8 % d'atomes de D) et HCDO ont été synthétisés par Yngve Stenstrøm.

DCDO et HCDO ont été préparés par hydrolyse de 50 % [2H]-diéthoxyméthane, ( $\text{HDC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ), dans 30 % d'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) à 50°C sous reflux pendant une heure en utilisant une colonne de Vigreux et suivi de l'élimination de l'éthylformate ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHO}$ ) par distillation. Puis, la solution aqueuse de  $\text{HDC}(\text{OH})_2$  a été gelée sous vide pour donner (HCDO)<sub>n</sub>.

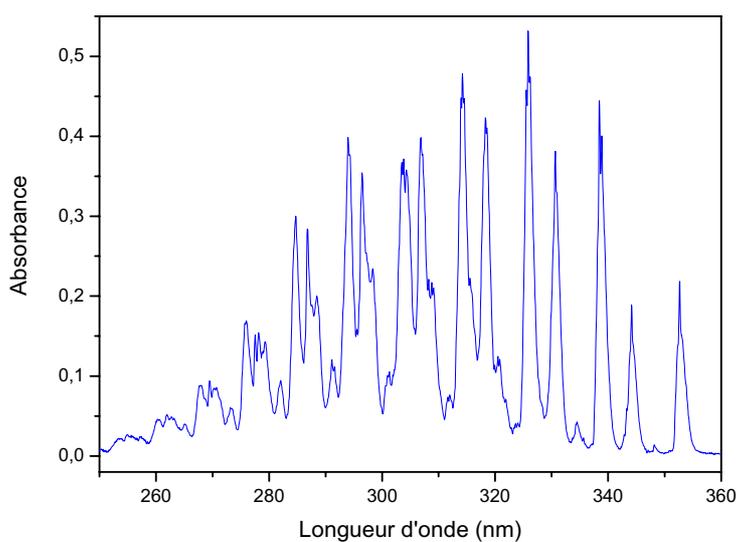
$\text{HDC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  a été préparé en modifiant légèrement la procédure de *Hanley et Forsyth (1990)*. Deux flasques ronds équipés d'un condensateur et d'un entonnoir d'adjonction ont été remplis avec 5,00 g (119,0 mmol) d'aluminium de lithium deutérée ( $\text{LiAlD}_4$ ) (Fluka, 99.5 % d'atome D) suspendu dans 150 mL d'éther sec ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) et conservée sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ). 11,90 g (80.3 mmol) de triéthylorthoformate  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  dissous dans 12 mL d'éther sec ont été ajoutés goutte à goutte à la suspension remuée pendant environ 5 minutes à température ambiante. Le mélange a été mis à reflux pendant la nuit et a été refroidi à la température de pièce. 25 mL d'éther saturé en eau ont été ajoutés goutte à goutte à la solution vigoureusement remuée puis 12 mL de NaOH aqueux à 12 mol/L. La solution a été décantée et le précipité a été lavé avec de l'éther ( $3 \times 15$  mL). La phase organique a été recueillie, séchée en utilisant  $\text{MgSO}_4$  et filtrée. L'éther a été soigneusement distillé en utilisant une colonne Vigreux. Le sodium coupé en petits morceaux (1.7 g = 74 mmol) est ajouté à la solution concentrée. Le mélange a été remis à reflux pendant 3-4 heures pour supprimer l'éthanol restant. La distillation simple a donné un distillat brut qui a été redistillé en utilisant une courte colonne Vigreux pour donner 4,95 g (59 %) de produit avec un point d'ébullition de 88 °C. Les spectres de résonance magnétique nucléaire des échantillons ont été comparés avec la littérature et sont en bon accord avec ceux de *Hanley et Forsyth (1990)*.

## B.2 Expérience d'intercomparaison IR/UV

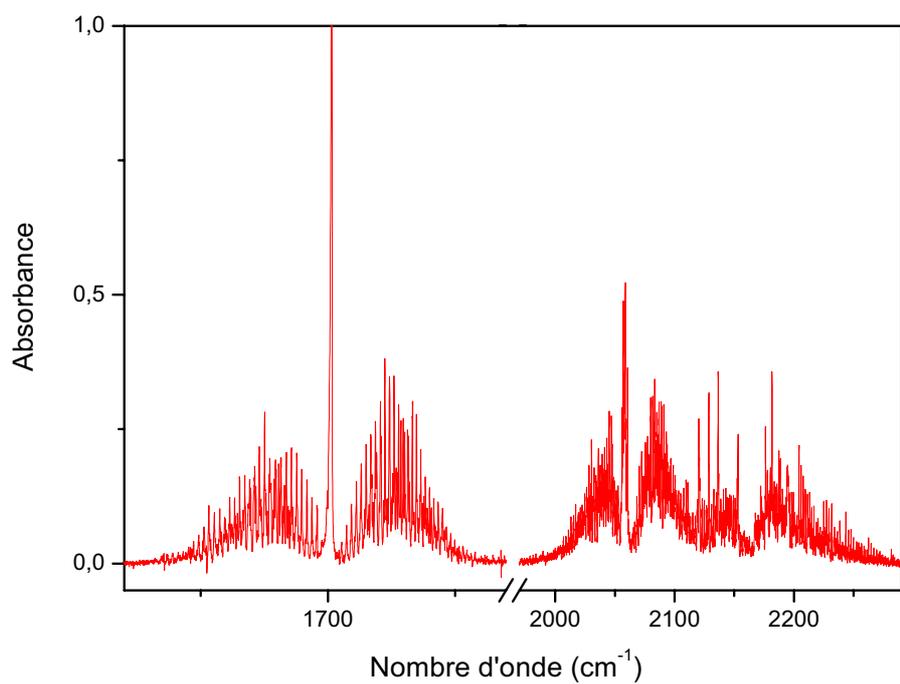
Plusieurs expériences d'intercomparaison employant différentes concentrations en isotope du formaldéhyde ont été menées en acquérant simultanément des spectres UV et IR. Les **Figure B-1** et **Figure B-2** montrent un exemple de spectres de HCDO acquis simultanément et les **Figure B-3** et **Figure B-4** montrent un exemple de spectres de DCDO.



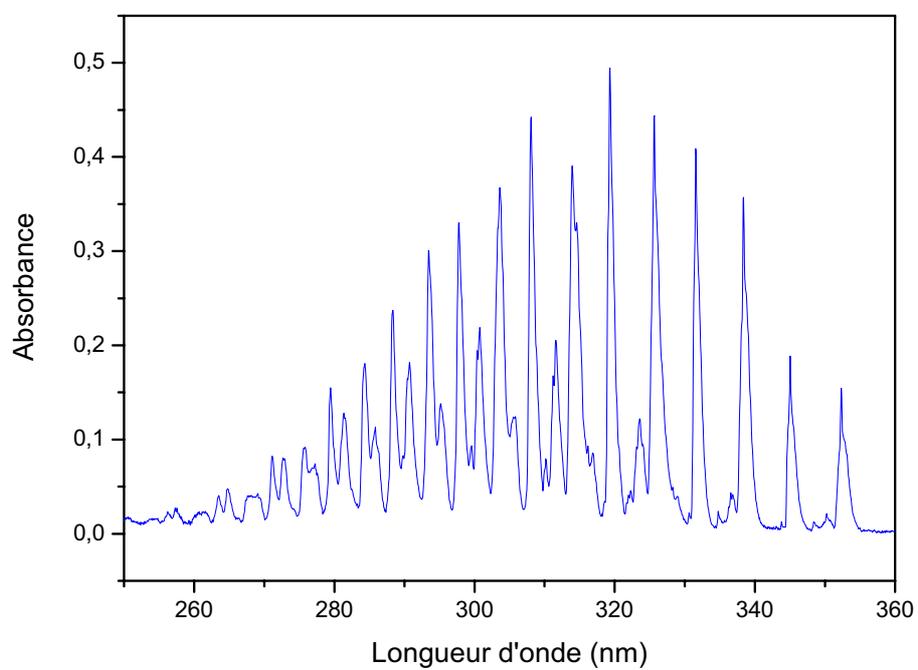
**Figure B-1** : Spectre infrarouge de HCDO acquis au laboratoire à la résolution de 0,08 cm<sup>-1</sup>



**Figure B-2** : Spectre ultraviolet de HCDO acquis au laboratoire à la résolution de 0,18 nm



**Figure B-3** : Spectre infrarouge de DCDO acquis au laboratoire à la résolution de  $0,08 \text{ cm}^{-1}$



**Figure B-4** : Spectre ultraviolet de DCDO acquis au laboratoire à la résolution de  $0,18 \text{ nm}$

### B.3 Droite de calibration IR/IR des isotopes deutérés du formaldéhyde

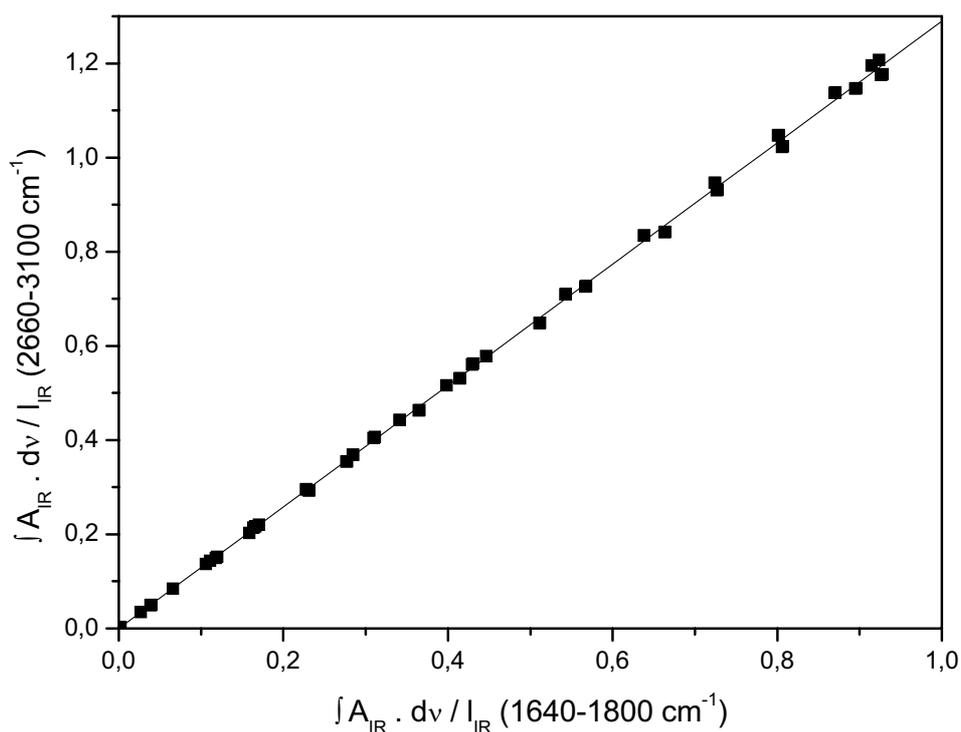
Dans la **Figure B-5**, nous avons tracé un exemple de droite d'intercalibration IR/IR de HCDO

$\frac{\int_{2600\text{ cm}^{-1}}^{3100\text{ cm}^{-1}} A_{\text{IR}} \times d\bar{\nu}}{I_{\text{IR}}}$  en fonction de  $\frac{\int_{1600\text{ cm}^{-1}}^{1840\text{ cm}^{-1}} A_{\text{IR}} \times d\bar{\nu}}{I_{\text{IR}}}$ . Selon la loi de Beer-Lambert, la pente de cette

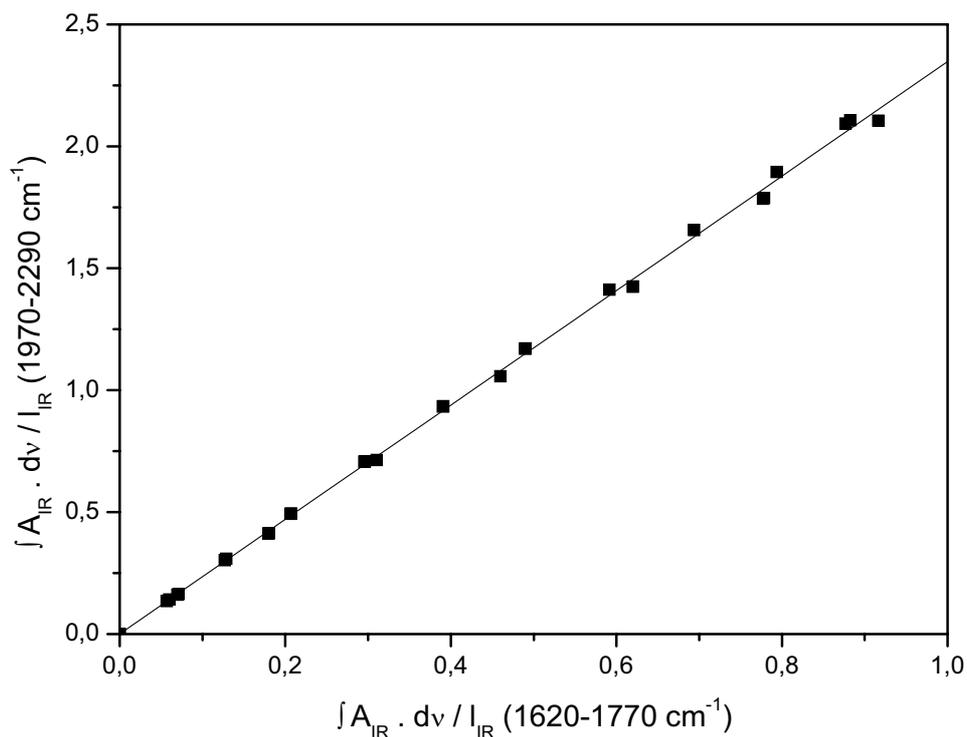
droite correspond au rapport  $\text{IBI}_{(2600-3100\text{ cm}^{-1})}/\text{IBI}_{(1600-1840\text{ cm}^{-1})}$ . De même, la droite

$\frac{\int_{1970\text{ cm}^{-1}}^{2290\text{ cm}^{-1}} A_{\text{IR}} \times d\bar{\nu}}{I_{\text{IR}}}$  en fonction de  $\frac{\int_{1620\text{ cm}^{-1}}^{1770\text{ cm}^{-1}} A_{\text{IR}} \times d\bar{\nu}}{I_{\text{IR}}}$  peut être tracé pour DCDO (cf. **Figure B-6**) avec

une pente correspondant au rapport  $\text{IBI}_{(1970-2290\text{ cm}^{-1})}/\text{IBI}_{(1770-1620\text{ cm}^{-1})}$ .



**Figure B-5** : Droite de calibration IR(2660-3100 cm<sup>-1</sup>)/IR(1640-1800 cm<sup>-1</sup>) de HCDO

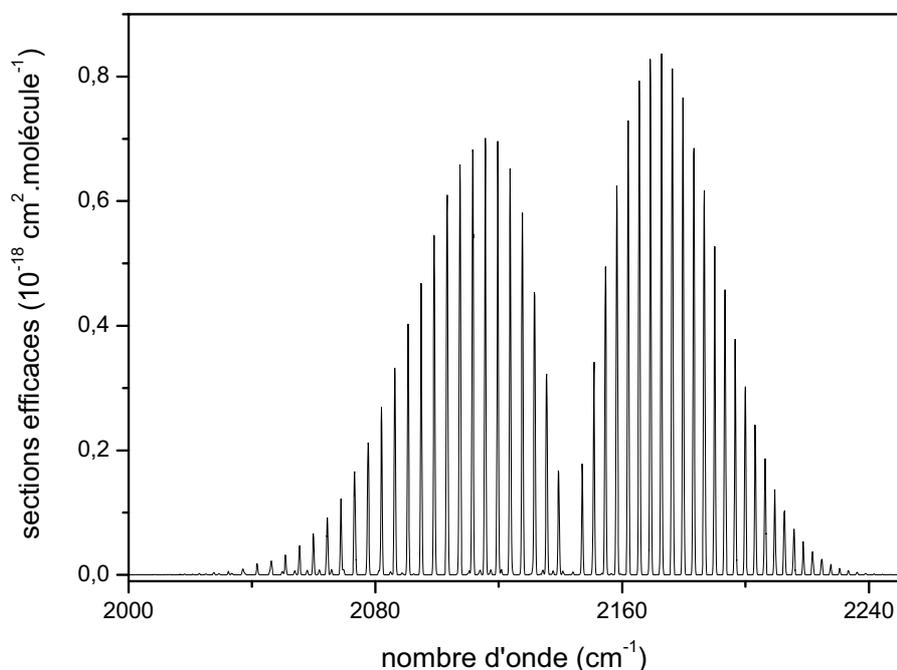


**Figure B-6** : Droite de calibration IR(1970-2290  $\text{cm}^{-1}$ )/IR(1620-1770  $\text{cm}^{-1}$ ) de DCDO

#### B.4 L'analyse des expériences de titration

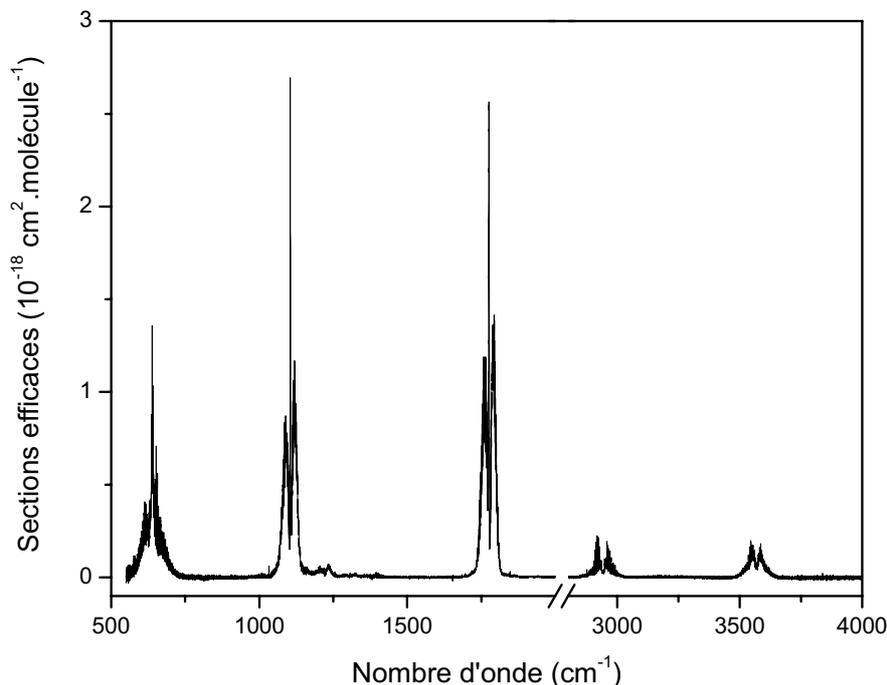
Les spectres infrarouges expérimentaux ont été analysés soit manuellement soit en utilisant une procédure globale d'ajustement des spectres IRTF, le programme MALT, développé par *Griffith (1996)*. Ce programme permet de décomposer un spectre expérimental d'un mélange d'espèces absorbantes à partir des spectres des composés purs et d'obtenir ainsi les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans le mélange. Basé sur la méthode des moindres carrés, il procède à l'ajustement de différents paramètres (fonction d'appareil, concentrations des espèces, ligne de base) de façon à minimiser le résidu entre le spectre expérimental et le spectre simulé. Une routine permet également de recalculer un spectre à n'importe quelles température et pression à partir des paramètres spectroscopiques disponibles dans les bases de données telles que HITRAN (*Rothman et al., 2005a*).

Pour l'analyse des expériences de titration, l'acide formique a été quantifié par sa bande la plus forte centrée à  $1105\text{ cm}^{-1}$  et le monoxyde de carbone par sa bande principale de  $2000$  à  $2240\text{ cm}^{-1}$  (cf. **Figure B-7**).



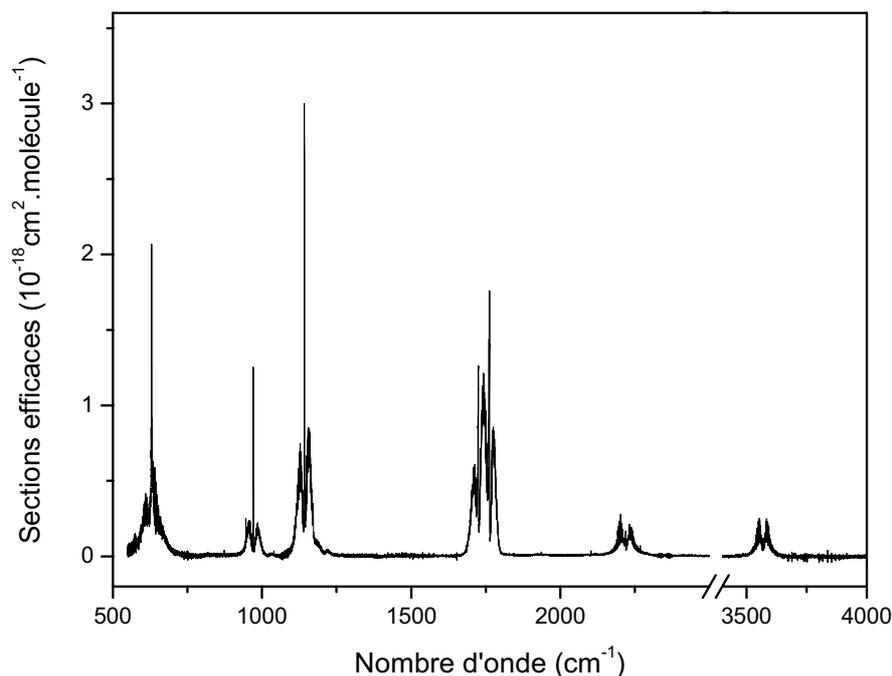
**Figure B-7** : Sections efficaces du monoxyde de carbone de  $2000$  à  $2250\text{ cm}^{-1}$  (Rothman et al. 2005a)

Les données spectrales nécessaires pour l'analyse ont été prises dans la base de données HITRAN (Rothman et al., 2005a) pour l'eau, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Cependant, les données spectrales pour l'acide formique dans la base de données HITRAN sont incomplètes et ses sections efficaces sont plus basses que celles de la littérature pour la bande centrées à  $1105\text{ cm}^{-1}$  (Marechal, 1987; Hjorth et al., 1988; Notholt et al., 1991). En particulier, une étude récente a montré que les sections efficaces de HCOOH déduites de HITRAN sont sous-estimées d'un facteur de 2 (Vander Auwera et al., 2007). Par conséquent, cette nouvelle détermination, qui est en bon accord avec la plupart des résultats expérimentaux précédents, a été utilisée pour quantifier l'acide formique dans cette étude. Le spectre de référence de HCOOH, utilisé pour l'analyse des expériences de titration est présenté dans la **Figure B-8**. Le spectre de HCOOH a été quantifié avec son intensité de bande intégrée de  $1045$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $IBI_{(1045-1150\text{ cm}^{-1})} = 39,2 \times 10^{-18}\text{ cm. molécule}^{-1}$  (Vander Auwera et al., 2007).



**Figure B-8 :** Sections efficaces de HCOOH de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à une résolution de  $0,125 \text{ cm}^{-1}$  avec  $\text{IBI}_{(1045-1150 \text{ cm}^{-1})} = 39,2 \times 10^{-18} \text{ cm.molécule}^{-1}$

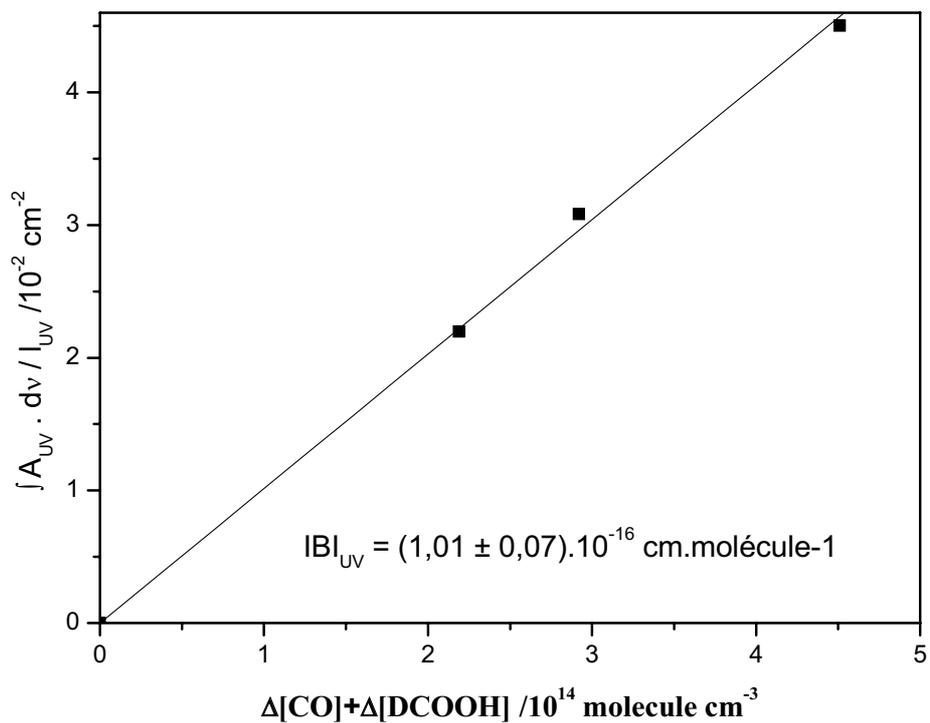
Les données spectrales nécessaires pour l'analyse des expériences de titration des isotopes du formaldéhyde sont identiques à celles utilisées pour le formaldéhyde : CO est quantifié par sa bande principale centrée à  $2100 \text{ cm}^{-1}$  (Rothman et al., 2005a), HCOOH par sa bande la plus forte centrée à  $1105 \text{ cm}^{-1}$  avec  $\text{IBI}_{(1045-1150 \text{ cm}^{-1})} = 39,2 \times 10^{-18} \text{ cm.molécule}^{-1}$  (Vander Auwera et al., 2007). De plus, DCOOH a été quantifié par sa bande la plus forte centrée à  $1142 \text{ cm}^{-1}$ , HCDO par sa bande correspondant au mode d'élongation des C-H dans la région de  $2600$  à  $3100 \text{ cm}^{-1}$  et DCDO par sa bande correspondant au mode d'élongation des C-D de  $1900$  à  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de référence de DCOOH est montré dans la **Figure B-9** avec  $\text{IBI}_{\text{HCOOH}(3450-3700 \text{ cm}^{-1})} = \text{IBI}_{\text{DCOOH}(3450-3700 \text{ cm}^{-1})} = 7,2 \times 10^{-18} \text{ cm. molécule}^{-1}$ .



**Figure B-9** : Sections efficaces de DCOOH de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à une résolution de 0,125  $\text{cm}^{-1}$  avec  $\text{IBI}$  (3450-3700  $\text{cm}^{-1}$ ) =  $7,2 \times 10^{-18} \text{ cm.molécule}^{-1}$

### B.5 Détermination des sections efficaces UV du formaldéhyde et de ses isotopes en suivant la décroissance du formaldéhyde dans le domaine ultraviolet

Par conséquent pour pouvoir suivre la décroissance du formaldéhyde dans le domaine ultraviolet, nous avons décomposé le spectre mélange ( $\text{Br}_2 + \text{HCHO}$ ) en composante élémentaire en utilisant le logiciel DOASIS. En traçant donc l'aire de la décroissance des bandes intégrées ultraviolet du formaldéhyde (ou de ses isotopes) divisé par le trajet optique UV en fonction de la concentration de CO et HCOOH formé, nous obtenons des droites dont la pente correspond à l'intensité de bande intégrée ultraviolet ( $\text{IBI}_{\text{UV}}$ ) du formaldéhyde (ou de ses isotopes). La courbe de titration pour DCDO est présentée dans la **Figure B-10**.



**Figure B-10** : courbe de titration de DCDO par l'atome de brome dans le domaine ultraviolet. La pente de cette droite correspond à l' $IBI_{UV}$  (300-360 nm) de DCDO.

## ANNEXE C : Estimation de l'incertitude sur une valeur

---

Pour l'estimation de nos incertitudes, nous avons utilisé la loi de Student car cette loi s'applique pour un nombre déterminé de valeurs, ce qui n'est pas le cas de la loi normale.

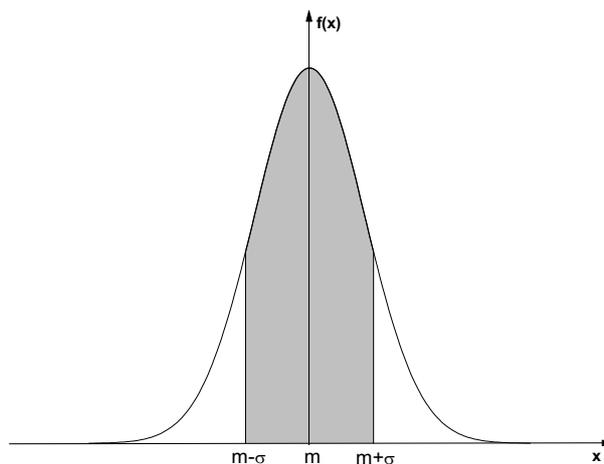
### C.1 Loi normale (ou de Laplace-Gauss)

Soit un grand nombre de déterminations d'une même valeur ; la distribution de ces valeurs suit une loi de type normale si l'on a affaire à une variable aléatoire continue dépendant d'un grand nombre de causes indépendantes dont les effets s'additionnent et dont aucune n'est prépondérante (conditions de Borel). La loi normale est une loi de probabilité limite vers laquelle tend la distribution des valeurs lorsque le nombre de mesures devient infini (cf. **Figure C.1**).

Une variable aléatoire continue  $x$  est distribuée selon une loi normale si sa densité de probabilité est :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-m)^2/2\sigma^2}$$

où  $m$  représente la moyenne algébrique et  $\sigma$  l'écart-type de la population.



**Figure C-1** : Densité de probabilité et loi normale

Cette loi normale indique que 68 % des valeurs sont comprises dans un intervalle  $\pm \sigma$  autour de la valeur moyenne  $m$ . Autrement dit, l'intervalle de confiance correspondant à l'incertitude  $\pm \sigma$  est de 68 %. 95 % des valeurs sont comprises dans un intervalle  $\pm 2\sigma$  et 99 % sont comprises dans un intervalle  $\pm 2,6 \sigma$ .

Toutefois cette loi n'est applicable que si l'on dispose d'un nombre infini de déterminations, ce qui n'est jamais le cas. Pour corriger du fait que l'on ne dispose que d'un nombre fini de mesures, on utilise une loi qui tient compte du nombre de mesures, c'est à dire de la plus ou moins bonne définition de la Gaussienne ; la loi que nous avons choisi est la loi de Student.

## C.2 Loi de Student

L'incertitude sur une valeur, déterminée par un nombre  $n$  de mesures, est donnée par :

$$x = m \pm t_{n-1} \times \sigma,$$

où  $m$  représente la valeur moyenne,  $t$  est le paramètre de Student et  $\sigma$  est l'écart-type sur la population. Le paramètre de Student  $t$  dépend du degré de liberté  $\nu$  et de l'intervalle de confiance que l'on se fixe. Au cours de cette étude, nous avons toujours travaillé avec un intervalle de confiance de 95 %.

Le degré de liberté  $\nu$  est obtenu en retranchant au nombre de mesures, le nombre de paramètres indépendants :

$$\nu = n - 1, \text{ dans le cas d'une population de valeurs,}$$

$$\nu = n - 2, \text{ dans le cas d'une droite de régression,}$$

La valeur de  $t$ , pour un  $\nu$  et un intervalle de confiance donnés, se calcule à l'aide de la table de Student (cf. **Tableau C-1**). La distribution de Student est symétrique et tend vers une loi normale lorsque  $\nu$  augmente indéfiniment.

**Tableau C-1** : Table de Student

Nombre de degré de liberté	Test bilatéral	
	5%	1%
1	12.71	63.66
2	4.30	9.93
3	3.18	5.84
4	2.78	4.60
5	2.57	4.03
6	2.45	3.71
7	2.37	3.50
8	2.31	3.36
9	2.26	3.25
10	2.23	3.17
11	2.20	3.11
12	2.18	3.06
13	2.16	3.01
14	2.14	2.98
15	2.13	2.95
16	2.12	2.92
17	2.11	2.90
18	2.10	2.88
19	2.09	2.86
20	2.09	2.84
21	2.08	2.83
22	2.07	2.82
23	2.07	2.81
24	2.06	2.80
25	2.06	2.79
26	2.06	2.78
27	2.05	2.77
28	2.05	2.76
29	2.05	2.76
30	2.04	2.75
40	2.02	2.70
80	2.00	2.66
∞	1.96	2.58

### C. 3 Incertitude sur la pente d'une droite de régression

Au cours des différentes expériences d'intercalibration IR/UV menées pendant ce travail, nous avons cherché à déterminer l'incertitude sur la pente des droites de calibration. L'incertitude sur la pente d'une droite de régression est donnée par :

$$p \pm t_{n-2} \times \sigma$$

où  $p$  représente la pente,  $t$  est le paramètre de Student et  $\sigma$  est l'écart-type sur la population.

Pour le cas particulier d'une droite de régression que l'on force par 0, l'incertitude sur la pente est donnée par :

$$p \pm t_{n-1} \times \sigma$$

Ce calcul a été appliqué en particulier pour la détermination des incertitudes sur les droites de calibration IR/UV ainsi que pour le calcul des IBI.

## ANNEXE D : Le modèle numérique

---

Le modèle numérique contient environ une trentaine d'espèce décrivant la chimie du brome, du formaldéhyde et des radicaux HO<sub>x</sub>. Ce modèle a été écrit (cf. ci-dessous) et une simulation numérique à l'aide du logiciel FACSIMILE (*Facsimile*, 1994) a été effectuée pour s'assurer que nous n'oublions pas de comptabiliser de la matière organique et que CO et HCOOH étaient bien les seuls produits majoritaires de la réaction du formaldéhyde avec l'atome de brome. La majorité des constantes cinétiques utilisée dans le modèle provienne de la base de données IUPAC (*Atkinson et al.*, 2004) ou JPL (*Sander et al.*, 2006).

\* Simulation de la réaction du Br• avec le formaldéhyde ;

\* le 13/02/07 (simulation de l'expérience du 06/02/07);

VARIABLE H HCHO N2 CO HO2 HCO OH H2 O3P O1D H2O O2 O3;

VARIABLE HCOOH HOCH2O HOCH2OO HOCH2OOH HOCH2OH H2O2 CO2;

VARIABLE NO NO2 N2O Br2 Br Bro HBr OBrO HOBr N HCOBr CHOCHO;

PARAMETER J1 K1 1.3D-2 J8 K8 3.4D-4 J9;

PARAMETER J11 K11 0 J18 K18 1.05D-3;

PARAMETER J28 K28 6.4D-2 J29;

PARAMETER J31 K31 2.7D-4 J32 J33 J34 K34 2.1D-3;

PARAMETER J35 K35 7.8D-3 J36 K36 9.2D-7 J37 J38;

PARAMETER J80 K80 1.5D-7 J81 K81 1.3D-3;

PARAMETER K39 150 J40 K40 1.04D-7;

PARAMETER z 1 J82 K82 9.2D-2 J83 J84 K84 1.7D-6;

PARAMETER J85 K85 6.3D-5 J86 J87 K87 6.3D-5 J88;

PARAMETER J93 K93 8.4D-8 J94 J95 K95 7.1D-6 J96;

COMPILE INITIAL;

\* Initialisation des variables et des paramètres;

HCHO = 1.16D+14;

\* valeur pour la manip du 06/02/07;

N2 = 2.47D+19;

CO = 0;

HO2 = 0;

HCO = 0;

OH = 0;

H2 = 0;

O3P = 0;

O1D = 0;

H2O = 0;

O2 = 1.94D+14\*z;

\* 0.008 mbar dans la CSA par les fuites;

```
O3 = 0;
HCOOH = 0;
HOCH2O = 0;
HOCH2OO = 0;
HOCH2OOH = 0;
HOCH2OH = 0;
H2O2 = 0;
CO2 = 0;
NO = 0;
NO2 = 0;
N2O = 0;
Br2 = 4.11D+14;
* valeur pour la manip du 06/02/07;
Br = 0;
BrO = 0;
HBr = 0;
OBrO = 0;
HOBr = 0;
N = 0;
HCOBr = 0;
CHOCHO = 0;
**;
```

```
COMPILE INSTANT;
OPEN 2 "brhcho22.dat";
WRITE 1=2,"Temps HCHO N2 CO HO2 HCO OH H2
O3P O1D H2O O2 O3 HCOOH HOCH2OO HOCH2OOH
HOCH2OH H2O2 CO2 NO NO2 N2O Br2 Br Bro HBr OBrO HOBr";
**;
```

```
COMPILE GENERAL;
J1 = K1 * N;
J8 = K8 * N;
J9 = J8/100;
J11 = K11 * N;
J18 = K18 * N;
J28 = K28 * N;
J29 = J28/19;
J36 = K36 * N;
J37 = K37 * N;
J38 = J36/8;
J40 = K40 * N;
J80 = K80 * N;
J95 = K95 * N;
J96 = J95/41.9;
**;
```

```
COMPILE IRRAD;
N = 1;
```

\*\*;

COMPILE LIGHTOFF;

N = 0;

\*\*;

\* Definition des equations cinetiques;

COMPILE EQUATION;

\*-----;

% J1 : Br2 = Br + Br;

% 4.6D-11 : OH + Br2 = HOBr + Br;

% 2.0D-11 : HCO + Br2 = HCOBr + Br;

\*Timonen et al, 1988

% 5.0D-11 : HCO + Br2 = CO + HBr + Br;

\*Timonen et al, 1988

% 2.5D-3 : HCOBr = CO + HBr;

\*Yarwood et al, 1991

% 1.7D-12 : HO2 + Br = HBr + O2;

% 1.2D-12 : Br + O3 = BrO + O2;

% 5.0D-16 : Br + H2O2 = HBr + HO2;

% J8 : HOBr = OH + Br;

% J9 : HOBr = HBr + O3P;

% 2.8D-11 : O3P + HOBr = OH + BrO;

% J11 : HBr = H + Br;

% 3.8D-14 : O3P + HBr = OH + Br;

% 1.1D-11 : OH + HBr = H2O + Br;

% 3.0D-11 : O1D + HBr = HBr + O3P;

% 6.7D-12 : O1D + HBr = H + BrO;

% 1.2D-10 : O1D + HBr = OH + Br;

% 7.3D-11: H + Br2 = HBr + Br;

% J18 : BrO = Br + O3P;

% 2.7D-12 : BrO + BrO = Br + Br + O2;

% 5.0D-13 : BrO + BrO = Br2 + O2;

% 2.0D-17 : BrO + O3 = OBrO + O2;

% 4.1D-11 : O3P + BrO = Br + O2;

% 2.1D-11 : HO2 + BrO = HBr + O3;

% 3.9D-11 : OH + BrO = Br + HO2;

% J28 :  $\text{OBrO} = \text{BrO} + \text{O3P}$ ;  
% J29 :  $\text{OBrO} = \text{Br} + \text{O2}$ ;

\*-----;

% J36 :  $\text{HCHO} = \text{H} + \text{HCO}$ ;  
% J37 :  $\text{HCHO} = \text{H2} + \text{CO}$ ;  
\* photolyse avec lampe 410 nm;

% 1.3D-12:  $\text{H} + \text{O2} = \text{HO2}$ ;  
% 4.1D-14:  $\text{H} + \text{HCHO} = \text{H2} + \text{HCO}$ ;

% 1.6D-13 :  $\text{HCHO} + \text{O3P} = \text{OH} + \text{HCO}$ ;  
% 8.5D-12 :  $\text{HCHO} + \text{OH} = \text{H2O} + \text{HCO}$ ;  
% 1.1D-12 :  $\text{HCHO} + \text{Br} = \text{Hbr} + \text{HCO}$ ;  
% 2.8D-10 :  $\text{HCO} + \text{Br} = \text{Hbr} + \text{CO}$ ;  
% 2.5D-13 :  $\text{HCO} + \text{HBr} = \text{HCHO} + \text{Br}$ ;

% 7.9D-14 :  $\text{HCHO} + \text{HO2} = \text{HOCH2OO}$ ;

% 5.2D-12 :  $\text{HCO} + \text{O2} = \text{CO} + \text{HO2}$ ;  
% K39 :  $\text{HOCH2OO} = \text{HO2} + \text{HCHO}$ ;  
\* IUPAC 2006;

% 2.5D-11 :  $\text{HCO} + \text{HCO} = \text{CHOCHO}$ ;  
% 2.5D-11 :  $\text{HCO} + \text{HCO} = \text{HCHO} + \text{CO}$ ;

% 7.2D-12 :  $\text{HO2} + \text{HOCH2OO} = \text{O2} + \text{HOCH2OOH}$ ;  
\* IUPAC 2006;  
% 4.8D-12 :  $\text{HO2} + \text{HOCH2OO} = \text{O2} + \text{HCOOH} + \text{H2O}$ ;  
\* IUPAC 2006;

% 7.0D-13 :  $\text{HOCH2OO} + \text{HOCH2OO} = \text{HCOOH} + \text{HOCH2OH} + \text{O2}$ ;  
\* IUPAC 2006;  
% 5.5D-12 :  $\text{HOCH2OO} + \text{HOCH2OO} = \text{HOCH2O} + \text{HOCH2O} + \text{O2}$ ;  
\* IUPAC 2006;  
% 3.5D-12 :  $\text{HOCH2O} + \text{O2} = \text{HCOOH} + \text{HO2}$ ;  
\* Veyret et al, 1982

% 8.0D-12 :  $\text{HOCH2OO} + \text{NO} = \text{HCOOH} + \text{H} + \text{NO2}$ ;  
\* vient de  $\text{CH3O2}$  et  $\text{C2H5O2}$ ;

% J40 :  $\text{HOCH2OOH} = \text{HCOOH} + \text{H} + \text{OH}$ ;

% 4.5D-13 :  $\text{HCOOH} + \text{OH} = \text{H2O} + \text{H} + \text{CO2}$ ;

\*-----;

% 3.3D-11 :  $\text{OH} + \text{O3P} = \text{O2} + \text{H}$ ;  
% 1.5D-14 :  $\text{O2} + \text{O3P} = \text{O3}$ ;

% 8.0D-15 : O3 + O3P = O2 + O2;  
% 5.9D-11 : O3P + HO2 = OH + O2;  
% 1.7D-15 : O3P + H2O2 = OH + HO2;

% 1.9D-15 : HO2 + O3 = OH + O2 + O2;  
% 3.5D-12 : HO2 + HO2 = H2O2 + O2;  
% 7.2D-11 : H + HO2 = OH + OH;  
% 6.9D-12 : H + HO2 = H2 + O2;  
% 1.6D-12 : H + HO2 = O3P + H2O;  
% 1.1D-10 : OH + HO2 = H2O + O2;

% 7.3D-14 : OH + O3 = HO2 + O2;  
% 6.7D-15 : OH + H2 = H2O + H;  
% 1.8D-12 : OH + OH = H2O + O3P;  
% 6.3D-12 : OH + OH = H2O2;  
% 1.8D-12 : OH + H2O2 = H2O + HO2;  
% 2.3D-13 : OH + CO = H + CO2;  
\* IUPAC ;

% 5.9D-11 : O1D + HO2 = OH + O2;  
% 3.9D-11 : O2 + O1D = O2 + O3P;  
% 1.2D-10 : O3 + O1D = O2 + O2;  
% 1.2D-10 : O3 + O1D = O2 + O3P + O3P;  
% 2.2D-10 : O1D + H2O = OH + OH;  
% 2.6D-11 : O1D + N2 = O3P + N2;  
% 8.6D-18 : O1D + N2 = N2O;  
% 4.9D-11 : O1D + N2O = N2 + O2;  
% 6.7D-11 : O1D + N2O = NO + NO;  
% 1.1D-10 : O1D + CO2 = O3P + CO2;

% J80 : H2O2 = OH + OH;

\*-----;

% J95 : O3 = O2 + O3P;  
% J96 : O3 = O2 + O1D;

\*\*;

\* Entrée des données expérimentales;  
DATA;  
TIME HCHO CO HCOOH;  
RANGE 1.16D+14 1.00D+01 1.00D+01;  
200 1.16D+14 1.00D+01 1.00D+01;  
400 1.16D+14 1.00D+01 1.00D+01;  
600 1.16D+14 1.00D+01 1.00D+01;  
800 1.16D+14 1.00D+01 1.00D+01;  
1000 9.79D+13 1.64D+13 1.69D+12;

```
1200 9.79D+13 1.64D+13 1.69D+12;
1400 9.79D+13 1.64D+13 1.69D+12;
2000 9.79D+13 1.64D+13 1.69D+12;
3000 9.79D+13 1.64D+13 1.69D+12;
4000 9.79D+13 1.64D+13 1.69D+12;
**;
```

```
VARY z k39;
```

```
COMPILE TABLE ;
```

```
WRITE 1=2,"#",TIME ,(E10,4)," ",HCHO,(E10,4)," ",N2,(E10,4)," ",
CO,(E10,4)," ",HO2,(E10,4)," ",HCO,(E10,4)," ",OH,(E10,4)," ",
H2,(E10,4)," ",O3P,(E10,4)," ",O1D,(E10,4)," ",H2O,(E10,4)," ",
O2,(E10,4)," ",O3,(E10,4)," ",HCOOH,(E10,4)," ",CHOCHO,(E10,4)," "
HOCH2OO,(E10,4)," ",HOCH2OOH,(E10,4)," ",HOCH2OH,(E10,4)," ",
H2O2,(E10,4)," ",CO2,(E10,4)," ",NO,(E10,4)," ",
NO2,(E10,4)," ",N2O,(E10,4)," ",
Br2,(E10,4)," ",Br,(E10,4)," ",
BrO ,(E10,4)," ",HBr,(E10,4)," ",OBrO ,(E10,4)," ",
HOBr;
**;
```

```
WHENEVER TIME = 801. CALL IRRAD RESTART;
```

```
**;
```

```
WHENEVER TIME = 801.1 CALL LIGHTOFF RESTART;
```

```
**;
```

```
BEGIN;
```

```
NOFIT;
```

```
WHENEVER TIME = 0 + 50 * 80 % CALL TABLE;
```

```
**;
```

```
BEGIN;
```

```
STOP;
```

## ANNEXE E : Publications liées à ces travaux

---

- Gratien, A., Picquet-Varrault, B., Orphal, J., Perraudin, E., Doussin, J.-F. and Flaud, J.-M. (2007a). "Laboratory intercomparison of the formaldehyde absorption cross-sections in the infrared (1660-1820  $\text{cm}^{-1}$ ) and ultraviolet (300-360 nm) spectral regions." *Journal of Geophysical Research* **112**: D05305.
- Gratien, A., Nilsson, E., Doussin, J.-F., Johnson, M. S., Nielsen, C. J., Stenstrom, Y. and Picquet-Varrault, B. (2007b). "UV and IR absorption cross-sections of HCHO, HCDO, and DCDO." *Journal of Physical Chemistry A* **111**(45): 11506-11513.
- Gratien, A., Lefort, M., Picquet-Varrault, B., Orphal, J., Doussin, J.-F. and Flaud, J.-M. (2008). "Experimental intercomparison of the absorption cross-sections of nitrous acid (HONO) in the ultraviolet and mid-infrared spectral regions." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* accepté.



## Laboratory intercomparison of the formaldehyde absorption cross sections in the infrared (1660–1820 cm<sup>-1</sup>) and ultraviolet (300–360 nm) spectral regions

A. Gratién,<sup>1</sup> B. Picquet-Varrault,<sup>1</sup> J. Orphal,<sup>1</sup> E. Perraudin,<sup>1</sup> J.-F. Doussin,<sup>1</sup> and J.-M. Flaud<sup>1</sup>

Received 9 February 2006; revised 15 June 2006; accepted 25 October 2006; published 10 March 2007.

[1] Formaldehyde plays a key role in atmospheric photochemistry and is particularly important for the production of HOx species. For measuring atmospheric formaldehyde concentrations, both midinfrared and ultraviolet (UV) absorption techniques are used by ground-, air- or satellite-based instruments. In order to obtain accurate formaldehyde concentrations, the knowledge of the absorption cross sections is of utmost importance. In this study, we report the first laboratory intercomparison of the absorption coefficients of formaldehyde using simultaneous measurements in both spectral regions. The intercomparison shows good agreement between selected accurate UV spectra published previously and different infrared data. On the contrary, a rather large disagreement (about 20%) is observed when using other UV data sets, such as those recommended currently by the HITRAN database.

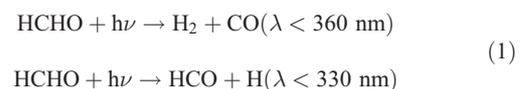
**Citation:** Gratién, A., B. Picquet-Varrault, J. Orphal, E. Perraudin, J.-F. Doussin, and J.-M. Flaud (2007), Laboratory intercomparison of the formaldehyde absorption cross sections in the infrared (1660–1820 cm<sup>-1</sup>) and ultraviolet (300–360 nm) spectral regions, *J. Geophys. Res.*, 112, D05305, doi:10.1029/2006JD007201.

### 1. Introduction

[2] The first member of the aldehyde family, formaldehyde (HCHO), is the most abundant carbonyl compound in the atmosphere, with tropospheric concentrations that reach 70 ppb in highly polluted regions (e.g., in the Los Angeles area [Grosjean *et al.*, 1983]). Typical formaldehyde concentrations vary between 1 and 4 ppb in rural areas and between 2 and 16 ppb in polluted areas [Fried *et al.*, 1999; Grosjean *et al.*, 1993; Anderson *et al.*, 1996]. Formaldehyde is a primary emission product from fossil fuel combustion and from biomass burning [Carlier *et al.*, 1986], but it is also formed as a secondary product in the photochemical oxidation of methane and higher hydrocarbons which have both natural and anthropogenic origins [Anderson *et al.*, 1996]. For example, the atmospheric oxidation of isoprene, the most abundant biogenic atmospheric species, leads to important concentration of formaldehyde [Paulson *et al.*, 1992a, 1992b].

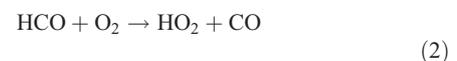
[3] Formaldehyde plays a key role in atmospheric photochemistry in particular for the production of HOx species [Moortgat *et al.*, 1980]. Its main loss processes are photolysis by ultraviolet (UV) radiation and oxidation by OH. The

photolysis of formaldehyde can proceed via two pathways (at atmospherically relevant wavelengths):



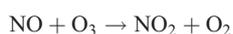
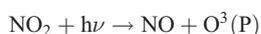
[4] The first photodissociation channel is not a source of radicals, but is an important source of atmospheric hydrogen and carbon monoxide [McConnell *et al.*, 1971]. On the contrary, the second channel is an important source of HOx radicals. Indeed formaldehyde is responsible for a significant fraction of the total HOx production, particularly in the late morning and afternoon hours. For example, the late afternoon formaldehyde production attains values as high as 45% of all HOx sources in situations where both the anthropogenic pollution and the solar radiation are high. At noon, the HOx from formaldehyde photolysis is typically 20–30% of the total HOx production [Fried *et al.*, 1997; Cantrell *et al.*, 1992].

[5] The formyl (HCO) radical and hydrogen atom formed in the second channel (equation (1)) react rapidly with molecular oxygen to form hydroperoxyl radicals.

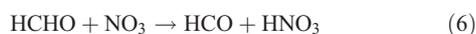


<sup>1</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR-CNRS 7583, Universities of Paris 7 and Paris 12, Créteil, France.

[6] These radicals participate in ozone formation or destruction cycles in the atmosphere through



[7] In addition, the formaldehyde oxidation can be induced by OH or NO<sub>3</sub> radicals to produce a formyl radical:



[8] Then, this radical reacts with oxygen as shown above (equation (2)).

[9] Since formaldehyde is involved in atmospheric radical production and radical-induced oxidation processes, it plays a central role in tropospheric chemistry. In order to model properly the HO<sub>x</sub> chemistry, accurate atmospheric photolysis rates of formaldehyde are required, for which precise UV absorption cross sections are essential.

[10] Furthermore, to improve our current understanding of the physical and chemical processes in the atmosphere involving formaldehyde, accurate measurements of atmospheric HCHO concentrations are required. For this reason, ground-based, airborne, balloon-borne or satellite measurements of formaldehyde are performed routinely using spectrometers working in the UV and infrared spectral regions. For example, in the UV spectral region (300–360 nm), Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) is widely used for field measurement of formaldehyde from ground [Grutter *et al.*, 2005; Heckel *et al.*, 2005; Platt and Perner, 1980; Lee *et al.*, 2005] since this technique has a high sensitivity for formaldehyde due to the strong and structured absorption bands of this species in the 300 to 360 nm region. Chance *et al.* [2000] reported satellite observations of HCHO over North America measured by the GOME instrument aboard the ERS-2 satellite [Chance *et al.*, 2000]. In the infrared (IR) spectral region, formaldehyde concentrations are monitored using the 3.5 μm (2550–3150 cm<sup>-1</sup>) and the 5–6 μm (1660–1820 cm<sup>-1</sup>) bands, for example with Fourier-Transform spectrometers (FTS) [Yokelson *et al.*, 1999] or tunable diode-laser absorption spectrometers (TDLAS) [Fried *et al.*, 1999; Wagner *et al.*, 2001]. Although the 3.5 μm band is actually more frequently used for remote sensing experiments, the 5–6 μm band is becoming very important since the 5–10 μm region can be used by sensors performing infrared atmospheric emission measurements in Limb geometry (MIPAS experiment on board the ENVISAT satellite [Ridolfi *et al.*, 2000] and TES on board EOS-Aura [Beer *et al.*, 2001]).

[11] In addition, noteworthy that simultaneous infrared and UV remote sensing measurements of trace species (among them formaldehyde) have been performed in field

campaigns in order to improve the accuracy and the consistency of the concentration profiles deduced from both spectral ranges. For example, Hak *et al.* [2005] and Grutter *et al.* [2005] have reported intercomparisons of different in situ techniques for ambient formaldehyde measurements with, among them, UV and IR spectroscopic methods.

[12] For these reasons, accurate but also consistent UV and IR cross sections are needed. Up to now, several UV [Bass *et al.*, 1980; Calvert *et al.*, 1972; Cantrell *et al.*, 1990; Chen and Zhu, 2003; Co *et al.*, 2005; Meller and Moortgat, 2000; Pope *et al.*, 2005; Rogers, 1990] and IR [Hisatsune and Eggers, 1955; Nakanaga *et al.*, 1982; Klotz *et al.*, 2004; Herndon *et al.*, 2005; Sharpe *et al.*, 2004] absorption coefficients have been published in the literature, but to our knowledge no laboratory study has ever verified the consistency between the cross sections in both spectral ranges, preventing really meaningful comparisons of formaldehyde concentration profiles obtained by spectrometric measurements in both spectral regions.

[13] Concerning the UV region, several quantitative studies have been published but the various experiments were performed at different temperatures and with different resolutions and spectral ranges (see Table 1) making the comparison of the cross sections rather difficult. For example, high-resolution quantitative UV data have recently been published by Pope *et al.* [2005] and Co *et al.* [2005] but the measurements were performed for very small selected spectral ranges. For this reason, only experimental studies performed at room temperature and at high resolution were used to compare the UV integrated absorption cross sections (see Table 2). As it shown in Table 2, significant discrepancies (which can reach 20%) are observed between the different spectra. Therefore it appears that a better knowledge of UV cross sections of formaldehyde is needed.

[14] Concerning the infrared region, the 5–6 μm formaldehyde bands (1660–1820 cm<sup>-1</sup>) have been subject to five quantitative spectroscopic studies (see Table 3). Four of the experimental data sets (published by Nakanaga *et al.* [1982], Klotz *et al.* [2004], Herndon *et al.* [2005] and Sharpe *et al.* [2004]) agree with each other to better than 5% whereas the integrated cross sections published by Hisatsune and Eggers [1955] are consistently 25% lower.

[15] The aim of this study was therefore to intercalibrate, for the first time, formaldehyde absorption coefficients in the infrared and ultraviolet regions, in order to verify that the published spectroscopic data in the two spectral regions are consistent. The experiments were performed by acquiring simultaneously UV and IR spectra at low concentrations, at room temperature and at atmospheric pressure, using the same optical cell.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Experimental Setup

[16] The experiments have been performed in an evacuable Pyrex photoreactor (length 6 meters, volume 977 liters) at room temperature and at atmospheric pressure (see Figure 1). A detailed description of this device is given by Doussin *et al.* [1997]. The reactor contains two White-type multiple-reflection optical systems interfaced to a Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer and to an UV-visible grating spectrometer.

**Table 1.** UV Spectra of Formaldehyde Published in the Literature

Reference	Temperature, K	Wavelength Range, nm	Spectral Resolution, nm
<i>Co et al.</i> [2005]	220–298	351–356	0.0003
<i>Chen and Zhu</i> [2003]	293	290–330	0.0014
<i>Pope et al.</i> [2005]	223–293	313–319	0.001
<i>Cantrell et al.</i> [1990]	223–293	300–385.8	0.011
<i>Rogers</i> [1990]	296	240–367	0.01–0.04
<i>Meller and Moortgat</i> [2000]	223–298	225–376	0.021–0.028
R. Meller (personal communication to Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Germany, 1992)	297	224–376	0.021–0.028
<i>Bass et al.</i> [1980]	223–296	258.750–359.525	0.05
<i>Moortgat et al.</i> [1980]	285	215–370	0.5
<i>McQuigg and Calvert</i> [1969]	353	220–370	1
<i>Calvert et al.</i> [1972]	298	290–360	1
<i>Moortgat et al.</i> [1983]	220–353	253.0–353.1	5
G. K. Moortgat and W. Schneider (personal communication, 1989, as cited by <i>Atkinson et al.</i> [1989])	285	240–360	...
V. McMillan (personal communication, 1966, as cited by <i>Calvert and Pitts</i> [1966])	348	202–374	...
<i>Chen et al.</i> [2002]	293	280–300	...
<i>Chen and Zhu</i> [2001]	293	280–310	...
<i>Moortgat and Warneck</i> [1979]	298	276–355	...

### 2.1.1. UV-Visible Channel

[17] The UV-visible channel consists of a broadband light source, a “divided beam” optical device, a multipass optics inside the reactor, a monochromator and a CCD camera as detector. The source, the optical elements and the detector are set up on an optical bench fixed on the reactor framework and stabilized with rubber shock absorbers.

[18] The broadband light source is a xenon high-pressure arc lamp (Osram XBO, 450W Xe UV) that provides an intense spectrum in the UV and visible regions. The spectrometer is a Czerny-Turner monochromator (HR 320, Jobin-Yvon) equipped with a CCD camera (CCD 3000, Jobin-Yvon) as detector array. The monochromator has a focal length of 0.32 m and is equipped with a 1200 grooves mm<sup>-1</sup> grating. The CCD camera is made of 1024 × 58 silicon pixels enabling the simultaneous detection of 1024 spectral elements (corresponding to a spectral range of 60 nm). The sampling of spectral elements is 0.057 nm. Since in the UV region, the formaldehyde absorption extends over a rather broad region (230–360 nm), the experiments were made with three different monochromator settings: 240–300 nm, 270–330 nm and 310–370 nm.

[19] The “divided beam” system has been developed by *Picquet-Varrault et al.* [2005] in order to correct for the intensity variations of the XBO lamp during the experi-

ments, i.e., between the time when the reference spectrum I<sub>0</sub> is acquired (before introduction of formaldehyde into the reactor) and the time when the spectrum I is acquired (after introduction of formaldehyde into the reactor). This optical system is shown in Figure 2. It is made of mirrors and beam-splitters, which divide the beam into two parts: one part enters the optical cell for the measurement and the other one remains outside to monitor the XBO lamp intensity variations. Both are measured by the monochromator and CCD detector. The absorbance in the UV region is determined using a specific procedure using the monitoring beam for the lamp drifts as described in more detail by *Picquet-Varrault et al.* [2005].

[20] The multireflection optics system allows the light to make many passes through the reactor by successive reflections on three mirrors. The mirrors of the White cell are made of aluminum and have been coated with MgF<sub>2</sub>. The average reflectivity of this coating is 83% in the UV region enabling an optimal maximum optical path length of 72 m (base length: 600 ± 1.0 cm) that was used in this study.

### 2.1.2. IR Channel

[21] The infrared spectra were recorded with a Fourier transform spectrometer (BOMEM DA8-ME). The experimental setup comprises a globar as broadband light source, a KBr beam-splitter, and an HgCdTe detector, which is

**Table 2.** Comparison of UV Integrated Absorption Cross Sections of Formaldehyde<sup>a</sup>

Reference	IBI × 10 <sup>-16</sup> , 300–360 nm	IBI × 10 <sup>-18</sup> , 351.7–355.5 nm	IBI × 10 <sup>-17</sup> , 313.5–316.5 nm	T, K
<i>Cantrell et al.</i> [1990]	0.934 ± 0.093	3.67	1.32	296
<i>Meller and Moortgat</i> [2000]	1.110 ± 0.055	4.24	1.37	298
<i>Rogers</i> [1990]	0.950 ± 0.019	3.69	1.17	296
<i>Co et al.</i> [2005]	...	4.11	...	298
<i>Pope et al.</i> [2005]	...	...	1.43	293
Maximum discrepancy	17%	15%	20%	

<sup>a</sup>IBI, integrated band intensities, in cm/molecule.

**Table 3.** IR Spectra of Formaldehyde Published in the Literature

Reference	Wave Number Range, cm <sup>-1</sup>	Temperature	IBI, <sup>a</sup> cm/molecule, 1820–1660 cm <sup>-1</sup>	Resolution, cm <sup>-1</sup>	Method
<i>Nakanaga et al.</i> [1982]	1820–1660	room temperature	$(1.229 \pm 0.040) \times 10^{-17}$	0.25	FTIR <sup>b</sup>
<i>Hisatsune and Eggers</i> [1955]	1820–1660	room temperature	$(9.634 \pm 1.993) \times 10^{-18}$	...	spectrograph
<i>Herndon et al.</i> [2005]	1820–1660	296 K	$(1.262 \pm 0.083) \times 10^{-17}$	$\sim 10^{-3}$	indirect <sup>c</sup> TDLS <sup>d</sup>
<i>Klotz et al.</i> [2004]	1845–1625	298 ± 2 K	$(1.248 \pm 0.126) \times 10^{-17}$	1	FTIR <sup>b</sup>
<i>Sharpe et al.</i> [2004]	1820–1660	298 K	$(1.284 \pm 0.064) \times 10^{-17}$	0.11	FTIR <sup>b</sup>

<sup>a</sup>IBI, integrated band intensities, in cm/molecule.

<sup>b</sup>FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy.

<sup>c</sup>Indirect, indirect measurement (comparison with an unpublished line list generated by Linda Brown (2000)).

<sup>d</sup>TDLS, tunable diode laser absorption spectrometer.

cooled with liquid nitrogen to 77K. This spectrometer allows one to perform measurements between 500 and 4000 cm<sup>-1</sup> with a resolution varying from 64 cm<sup>-1</sup> to 0.013 cm<sup>-1</sup> (unapodized). The spectrometer is coupled to the multireflection White-cell. The cell windows are 5 mm thick, wedged by 0.6° and made of KBr. The mirrors of the cell are “hard” gold-coated and have an average reflectivity of 97%. For the experiments performed in this study, all IR spectra were recorded with a resolution of 0.08 cm<sup>-1</sup>, a frequency of sampling of 0.037 cm<sup>-1</sup> and a “Hamming” [Process Control and Data Acquisition, 1999] function for apodization. The optical path length, which can be adjusted from 12 to 672 m, was set to 12 m (base length: 599.7 ± 1.0 cm) to measure significant and UV compatible absorbances in the infrared region.

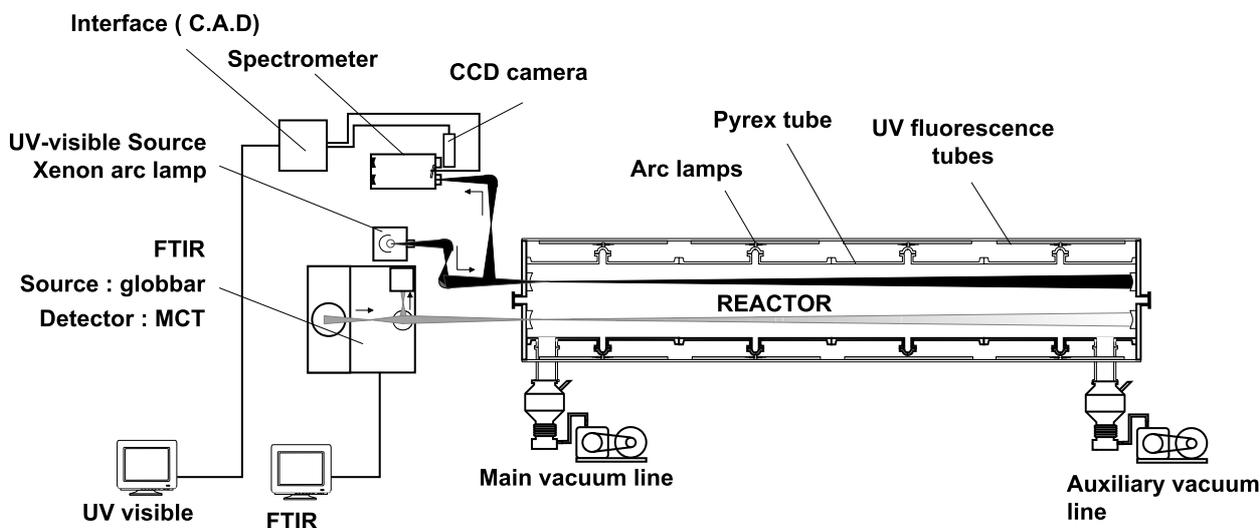
## 2.2. Experimental Procedure

[22] The procedure followed for each experiment started by pumping the photoreactor down to  $5 \times 10^{-3}$  mbar under irradiation during one hour. During the experiments, the reactor was filled with pure nitrogen (from liquid nitrogen evaporation, ≥ 99.995%, Linde) at atmospheric pressure and at 294 ± 2 K. After the acquisition of IR and UV reference spectra, formaldehyde was introduced in the reactor. Gas phase formaldehyde was generated by sublimating paraformaldehyde in a glass vacuum system. Note that no impurities or formaldehyde polymers were detected in either IR or UV spectra because of the very low

formaldehyde pressure in the reactor. In general, to determine the amount of HCHO in the cell, a known pressure of HCHO (typically a few mbars) was introduced into a 0.55 litre Pyrex bulb and flushed into the chamber using dry nitrogen. It must be noticed that using this method, the concentration of formaldehyde in the reactor is not precisely known because formaldehyde may still be adsorbed by the surface of the vacuum transfer line. However, this is not a problem for the present study where an intercomparison of UV and IR absorption coefficients was performed, without determination of absolute absorption cross sections or line intensities. Finally, UV and IR absorption spectra of formaldehyde were simultaneously recorded and the absorbances *A* (usually also referred to as optical densities) were obtained by calculating  $A = \ln \left( \frac{I_0}{I} \right)$ .

### 2.2.1. Wavelength Calibration in the UV Region

[23] The wavelength scale of the UV-visible spectrometer was calibrated with reference to 30 emission lines of mercury, zinc, cesium and cadmium between 240 and 370 nm. The calibration was made in the three regions (240–300 nm, 270–330 nm and 310–370 nm) used for the acquisition of the spectrum. The wavelength accuracy after calibration is better than 0.03 nm. It is worth noticing that the CCD detector enables us to acquire absorption spectra and spectra for wavelength calibration without moving the position of the grating, thus eliminating errors due to wavelength shifts resulting from mechanical backlash of the monochromator.

**Figure 1.** General setup of the reactor and spectrometers.

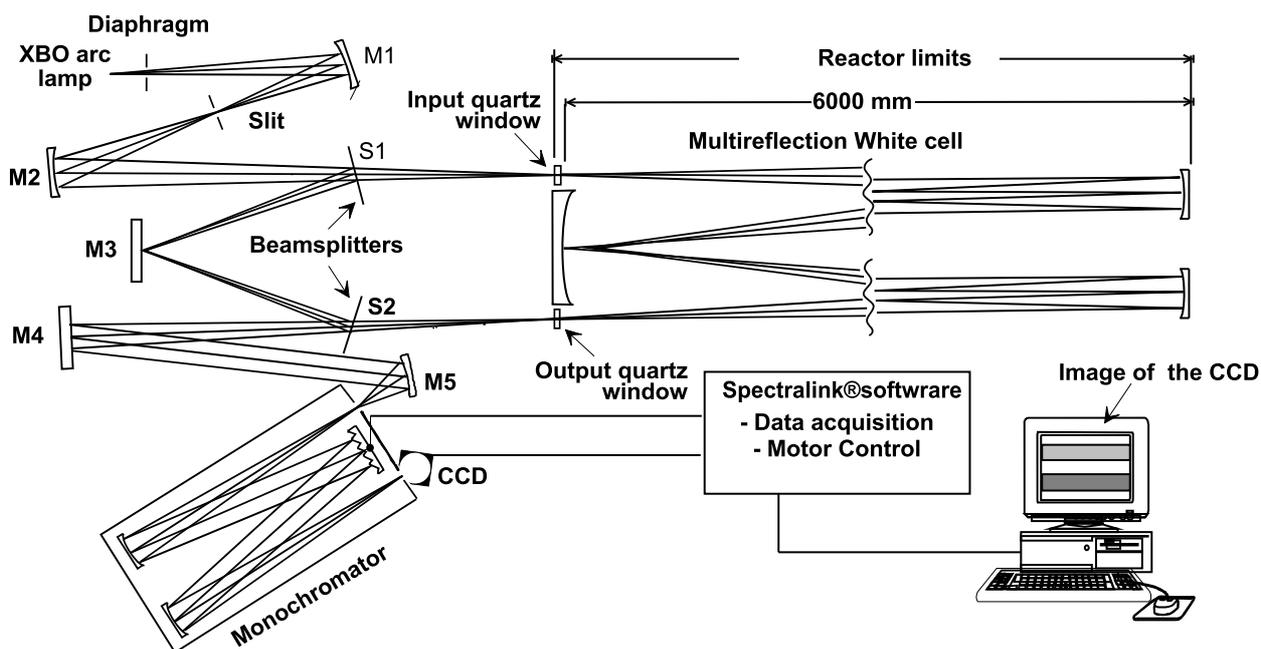


Figure 2. Optical system of the UV channel.

### 2.2.2. Correction for Sample Emission in the Infrared

[24] In order to detect possible systematic intensity errors caused by sample and window thermal emissions [Birk *et al.*, 1996; Ballard *et al.*, 1992], FTIR spectra with the infrared light source switched off were recorded both with and without formaldehyde in the cell. In all cases, no signal different from noise was detected indicating that thermal radiation does not lead to systematic infrared absorption errors in the present experimental setup covering the 1660–1820  $\text{cm}^{-1}$  spectral range.

## 3. Results

[25] Twelve intercomparison experiments using different formaldehyde concentrations were performed by simulta-

neously acquiring UV and IR spectra. Figures 3 and 4 show examples of these spectra acquired with UV and IR path lengths of  $l_{\text{UV}} = 72$  m and  $l_{\text{IR}} = 12$  m, respectively. The UV and IR spectra have spectral resolutions of 0.18 nm and 0.08  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Note that in the IR region, the Nyquist sampling theorem is respected, i.e., the formaldehyde line widths at atmospheric due to collisional broadening [Burkart and Schramm, 2003] are larger by more than two times the spectral resolution.

[26] As a first step the recorded UV and IR spectra were compared to those published in the literature in order to identify potential artifacts (impurities, saturation, polymerization, etc.). For the UV spectral range, because of small wavelength shifts and of the different spectral resolution compared to previous studies, we have used the following procedure to compare the UV formaldehyde cross sections:

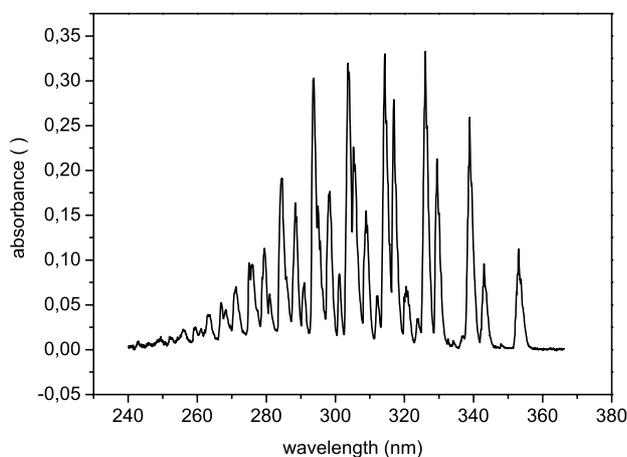


Figure 3. UV spectrum of formaldehyde (resolution: 0.18 nm).

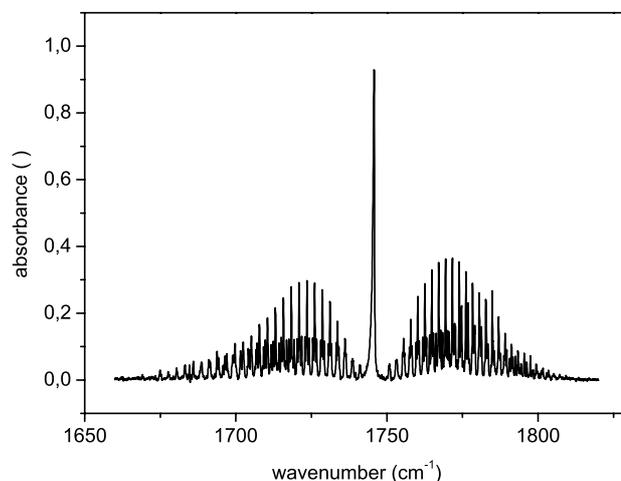
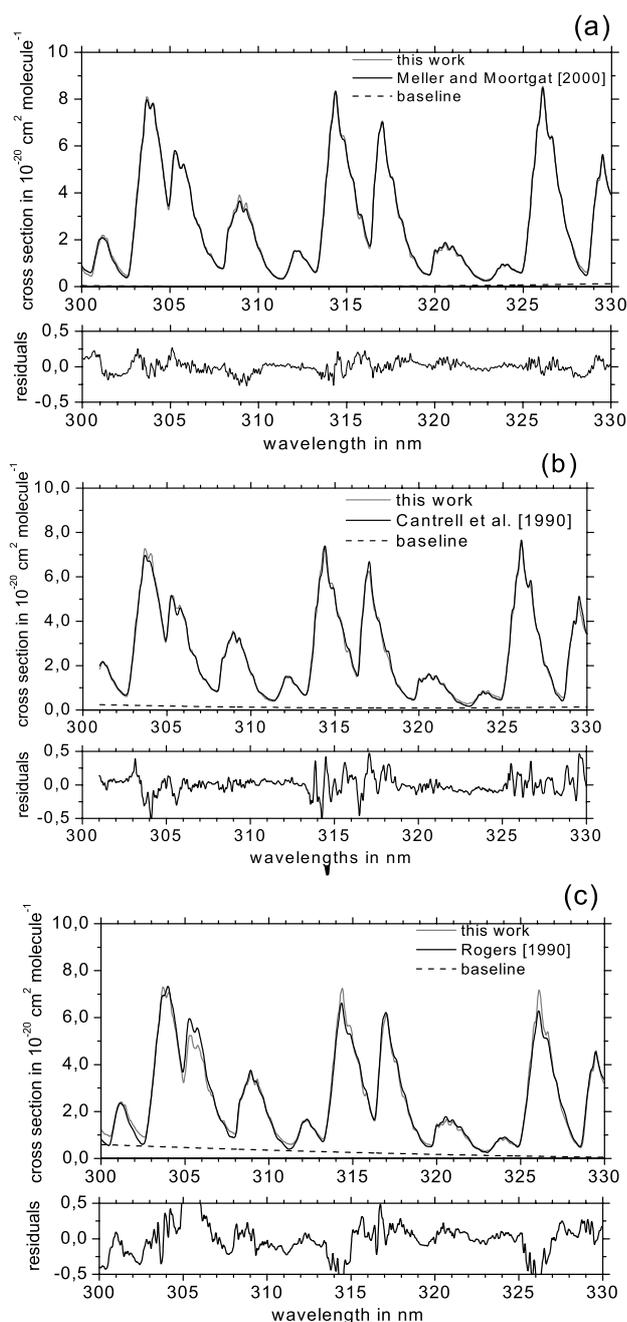


Figure 4. IR spectrum of formaldehyde (resolution: 0.08  $\text{cm}^{-1}$ ).



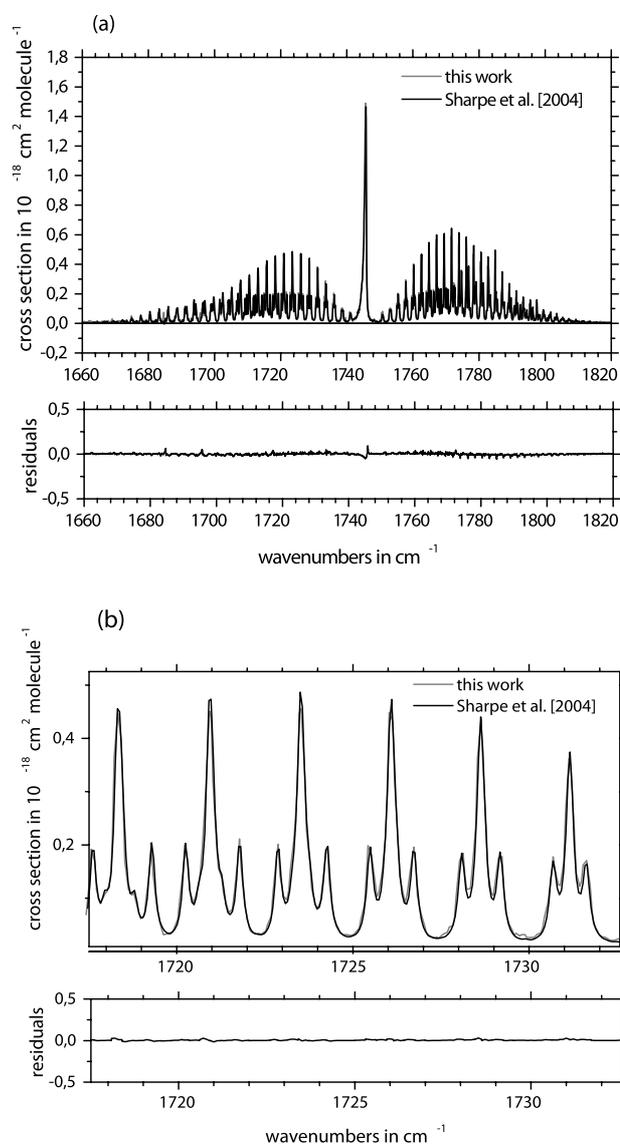
**Figure 5.** Comparison of convoluted literature UV absorption spectra ((a) *Meller and Moortgat* [2000], (b) *Cantrell et al.* [1990], and (c) *Rogers* [1990]) with the spectra recorded in this study.

[27] 1. The high-resolution UV spectra from the literature were convoluted by the apparatus function of the present set up so that all spectra have the same resolution. It is indeed necessary to convolute the high-resolution spectrum with the instrumental line shape (ILS) corresponding to the spectrum recorded at lower spectral resolution, in order to compare properly experimental spectra exhibiting sharp features and recorded at different spectral resolutions. In the UV region, the ILS of our setup is a Gaussian function

of 0.092 nm half-width at half-maximum (HWHM), as validated by measurements of atomic emission lines (Hg, Cd) in the relevant spectral range.

[28] 2. Then, the spectra obtained in this study and those derived after convolution of the published spectra were compared using a program with five fitting parameters [*Orphal*, 2003]: a quadratic baseline polynomial (three parameters), a scaling coefficient for the magnitude of the cross sections (one parameter) and a linear wavelength-shift coefficient (one parameter). This nonlinear least squares fitting program allows one to minimize the influence of wavelength shifts and baseline drifts during the comparisons.

[29] These comparisons were performed in the UV using the three formaldehyde spectra [*Meller and Moortgat*, 2000; *Cantrell et al.*, 1990; *Rogers*, 1990] that were recorded at



**Figure 6.** Comparison of convoluted literature IR absorption spectra [*Sharpe et al.*, 2004] ((a) 1660–1820 cm<sup>-1</sup> and (b) 1717–1732 cm<sup>-1</sup>) with the spectra recorded in this study.

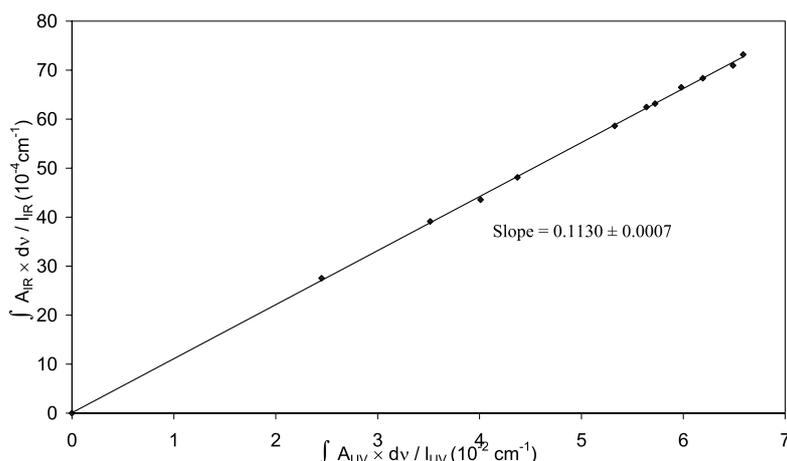


Figure 7. IR and UV integrated optical depths obtained in this study.

high spectral resolution (better than 0.025 nm) and over a large spectral range (300–360 nm). Comparisons in the spectral range 300–330 nm are presented in Figure 5. Analogous comparisons, which are not presented here, were performed in the 335–360 nm spectral region. The results for both regions are in good agreement and lead to similar conclusions. It can be seen that the relative band intensities in the spectra from this study are in excellent agreement with those published by *Meller and Moortgat* [2000]. Our spectrum is also in good agreement with the one published by *Cantrell et al.* [1990] even though small differences are observed for some portions of the spectrum. Finally, significant differences are observed with the spectrum published by *Rogers* [1990], which reach 20% for some wavelengths. Also a strong baseline correction was needed to bring the two spectra into better agreement.

[30] In the IR region, the spectrum of our study (resolution of 0.08 cm<sup>-1</sup>) was compared to the one published by *Sharpe et al.* [2004] which was acquired at a resolution of 0.11 cm<sup>-1</sup>. To this purpose, the spectrum of our study was convoluted by a Gaussian function of 0.11 cm<sup>-1</sup> full width at half maximum. The comparison is presented in Figure 6 and good agreement between the two spectra, in particular absence of any other absorber in this spectral range, is observed.

[31] Having thus verified our UV and infrared spectra one can now compare the UV and IR integrated band intensities (IBI) which are derived from the Beer-Lambert law. The ultraviolet integrated band intensities (IBI<sub>UV</sub>) are defined by:

$$\int A_{UV} \times d\bar{\nu} = \int \sigma_{UV} \times d\bar{\nu} \times l_{UV} \times C$$

$$\text{with } \int \sigma_{UV} \times d\bar{\nu} = \text{IBI}_{UV} \quad (7)$$

where  $A_{UV}$  is UV absorbance (base e) at each wave number  $\bar{\nu}$ ,  $\sigma_{UV}$  is the UV absorption cross section at wave number  $\bar{\nu}$  in cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>,  $l_{UV}$  is the UV optical path length in cm, and  $C$  is the formaldehyde concentration in the cell in units of molecule cm<sup>-3</sup>.

[32] In the same way, one defines the infrared integrated band intensities (IBI<sub>IR</sub>)

$$\int A_{IR} \times d\bar{\nu} = \int \sigma_{IR} \times d\bar{\nu} \times l_{IR} \times C \text{ with } \int \sigma_{IR} \times d\bar{\nu} = \text{IBI}_{IR} \quad (8)$$

where  $A_{IR}$  is IR absorbances (base e) at each wave number  $\bar{\nu}$ ,  $\sigma_{IR}$  is the IR absorption cross sections at wave number  $\bar{\nu}$  in cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>,  $l_{IR}$  is the IR optical path length in cm.

[33] The quantities  $\frac{\int A_{IR} \times d\bar{\nu}}{l_{IR}}$  and  $\frac{\int A_{UV} \times d\bar{\nu}}{l_{UV}}$  were calculated for the twelve intercomparison experiments. In the IR region, the measured absorbances were integrated between 1660 and 1820 cm<sup>-1</sup>. In the UV region, after having verified the good agreement on a relative basis of UV spectra in both the spectral regions 300–330 nm and 335–360 nm (see above), integrations were performed for the entire region from 300 to 360 nm (27778 to

33333 cm<sup>-1</sup>). These quantities  $\frac{\int_{1160 \text{ cm}^{-1}}^{1820 \text{ cm}^{-1}} A_{IR} \times d\bar{\nu}}{l_{IR}}$  are plotted

as a function of  $\frac{\int_{33333 \text{ cm}^{-1}}^{27778 \text{ cm}^{-1}} A_{UV} \times d\bar{\nu}}{l_{UV}}$  in Figure 7. According to the Beer-Lambert law, the slope of the straight line corresponds to the ratio IBI<sub>IR</sub>/IBI<sub>UV</sub>. The internal consistency of the data of the present study is very good, about 0.6%, showing that the linearity of absorption is clearly fulfilled.

[34] The ratio IBI<sub>IR</sub>/IBI<sub>UV</sub> obtained in this work is 0.1130 ± 0.0007 (without unit) where the error corresponds to the  $t \times$  standard deviation, with  $t$  being the Student parameter. Taking into account systematic errors (paths lengths, stray light) one gets finally IBI<sub>IR</sub>/IBI<sub>UV</sub> = 0.113 ± 0.003. This ratio can now be compared to the various ratios IBI<sub>IR</sub>/IBI<sub>UV</sub> one obtains when using the infrared and ultraviolet integrated band intensities published in the literature (see Table 4).

#### 4. Discussion

[35] From the results of Tables 2–4, one can make the following observations:

**Table 4.** Comparison of IR/UV Integrated Optical Depths of This Study With the Ratio IBI<sub>IR</sub>/IBI<sub>UV</sub> Derived From the Literature<sup>a</sup>

	This Work	IR Data Sources					Average <sup>b</sup>
		<i>Hisatsune and Eggers</i> [1955]	<i>Nakanaga et al.</i> [1982]	<i>Herndon et al.</i> [2005]	<i>Klotz et al.</i> [2004]	<i>Sharpe et al.</i> [2004]	
IBI <sub>IR</sub> /IBI <sub>UV</sub>	0.113 ± 0.003	0.087 ± 0.022	0.111 ± 0.009	Ratio Using UV Cross Sections of <i>Meller and Moortgat</i> [2000] 0.114 ± 0.013	0.112 ± 0.017	0.116 ± 0.012	0.113 ± 0.015
IBI <sub>IR</sub> /IBI <sub>UV</sub>	0.113 ± 0.003	0.101 ± 0.023	Ratio Using UV Cross Sections of <i>Rogers</i> [1990] 0.129 ± 0.007	0.133 ± 0.011	0.131 ± 0.016	0.135 ± 0.009	0.132 ± 0.011
IBI <sub>IR</sub> /IBI <sub>UV</sub>	0.113 ± 0.003	0.103 ± 0.032	Ratio Using UV Cross Sections of <i>Cantrell et al.</i> [1990] 0.132 ± 0.017	0.135 ± 0.022	0.134 ± 0.027	0.138 ± 0.021	0.135 ± 0.022

<sup>a</sup>Ratios IBI<sub>IR</sub>/IBI<sub>UV</sub> are without unit.<sup>b</sup>Average of the four consistent sets of infrared data [i.e., *Nakanaga et al.*, 1982; *Herndon et al.*, 2005; *Klotz et al.*, 2004; *Sharpe et al.*, 2004] (see text).

[36] 1. Four of the five available IR integrated band intensities at 5–6 μm, which are those published by *Nakanaga et al.* [1982], *Klotz et al.* [2004], *Herndon et al.* [2005] and *Sharpe et al.* [2004], are consistent to within about 5% which is somewhat surprising given the errors provided by the authors. On the contrary the fifth one [*Hisatsune and Eggers*, 1955] is about 26% lower. Consequently, one can conclude that there is an excellent consistency between the infrared data except for the one published by *Hisatsune and Eggers* [1955]. In the following we then discard the *Hisatsune* data.

[37] 2. There are systematic differences between the several laboratory UV studies [*Meller and Moortgat*, 2000; *Cantrell et al.*, 1990; *Rogers*, 1990] that are reflected in the different IR/UV ratios quoted in Table 4. Indeed, the cross sections published by *Meller and Moortgat* [2000] are about 20% higher than those published by *Cantrell et al.* [1990] and by *Rogers* [1990].

[38] From the results gathered in Table 4 it is possible to get the average ratios IBI<sub>IR</sub>/IBI<sub>UV</sub> which are given in the last column of Table 4. Compared to the ratio 0.113 ± 0.003 obtained in this study one can see that there is an excellent consistency between our value and the average ratio derived using for the UV cross sections the data of *Meller and Moortgat* [2000]. On the other hand a difference of about 20% is observed when using the UV cross sections published by *Cantrell et al.* [1990] and by *Rogers* [1990]. Then if one assumes that the infrared data as well as our results are correct one can conclude that the UV cross sections of *Cantrell et al.* [1990] and *Rogers* [1990] are underestimated by about 20%. Such a conclusion is also supported by recent results published by *Pope et al.* [2005] and *Co et al.* [2005]. These latter studies were not included in Table 4 to calculate IBI<sub>IR</sub>/IBI<sub>UV</sub> ratios since they were performed for very small spectral ranges only: 351.7–355.5 nm and 313.5–316.5 nm, and 316.5–319.7 nm, for the experiments of *Co et al.* [2005] and *Pope et al.* [2005] respectively (see Table 1). However, it can be seen in Table 2 that these last studies are in good agreement with the one of *Meller and Moortgat* [2000] (better than 4%) whereas differences up to 20% are observed with those of *Cantrell et al.* [1990] and *Rogers* [1990]. As a consequence, the present study shows that the most accurate UV cross sections are those of *Meller and Moortgat* [2000]. Although the latter spectra were not recorded using Fourier-transform spectroscopy (and therefore may have lower resolution and wavelength accuracy than the data of *Cantrell et al.* [1990]), their consistency with the different IR studies strongly support to use the cross sections of *Meller and Moortgat* [2000] for the analysis of atmospheric spectra and for photochemical models.

## 5. Atmospheric Implications

[39] The possible underestimation of the UV cross sections of *Cantrell et al.* [1990] has important consequences on atmospheric chemistry since these data are widely used for remote sensing experiments and for photolysis rate estimations.

[40] Indeed, these data are recommended to be used in the HITRAN [*Orphal and Chance*, 2003] and JPL 2002 databases [*Sander et al.*, 2002]. They are also currently used to

analyze the GOME and SCIAMACHY satellite measurements [Chance *et al.*, 2000] to determine atmospheric HCHO columns which are then included in atmospheric chemistry models. As a consequence, if our conclusions are right, these measurements of atmospheric formaldehyde columns tend to overestimate the real atmospheric concentrations by about 20%.

[41] Another important consequence is the underestimation of the atmospheric photolysis rates of formaldehyde in photochemical models, which frequently use the cross sections published by Cantrell *et al.* [1990]. For example, in the MOCAGE [Dufour *et al.*, 2005; Peuch *et al.*, 1999], LMDz-INCA [Haughustaine *et al.*, 2004] and CHIMERE [Vautard *et al.*, 2001] chemistry models, the photolysis rates are calculated using the Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model (TUV) version 4 [Madronich and Flocke, 1998] which uses the HCHO cross sections from Cantrell *et al.* [1990]. Hence these models tend to underestimate the photolysis rate of formaldehyde, which is a significant source of HOx radicals.

[42] On the other hand, IUPAC [Atkinson *et al.*, 2004] recommends to use the HCHO cross sections of Meller and Moortgat, so that in version 3 of the Master Chemical Mechanism (MCM v3) [Pinho *et al.*, 2005] the photolysis parameters were updated in line to the latest IUPAC recommendations [Atkinson *et al.*, 2004]. Our observation supports strongly the latest IUPAC recommendations, i.e., that the most accurate UV cross sections are those of Meller and Moortgat [2000].

## 6. Conclusion

[43] For the first time, a series of spectroscopic experiments comparing the absorption coefficients of formaldehyde in the UV (between 300 and 360 nm) and IR (between 1660 and 1820 cm<sup>-1</sup>) regions has been performed. This study shows that the UV absorption coefficients of Meller and Moortgat [2000] are in very good agreement with four independent sets of IR cross sections [Nakanaga *et al.*, 1982; Klotz *et al.*, 2004; Herndon *et al.*, 2005; Sharpe *et al.*, 2004] whereas the UV cross sections published by Cantrell *et al.* [1990] and Rogers [1990] which are about 20% lower do not agree with the infrared data. Assuming that the infrared data are correct, this study shows that the Cantrell *et al.* [1990] and Rogers [1990] cross sections, which are widely used for the detection of tropospheric formaldehyde by remote sensing experiments and for the calculation of formaldehyde photolysis rates in photochemical models, are underestimated by about 20%.

[44] **Acknowledgments.** The work presented in this paper was supported by the French National Program for Atmospheric Chemistry (PNCA, CHAT-LEFE). The authors wish to thank Agnès Perrin (LISA Créteil) for many helpful discussions.

## References

- Anderson, L. G., J. A. Lanning, R. Barrell, J. Miyagishima, R. H. Jones, and P. Wolfe (1996), Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: An analysis of Denver's ambient concentration data, *Atmos. Environ.*, **30**, 2113–2123.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, and J. Troe (1989), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 881–1097.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. J. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe (2004), Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Subcomm. for Gas Kinet. Data Eval., Int. Union of Pure and Appl. Chem., Research Triangle Park, N. C. (Available at <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>)
- Ballard, J., J. J. Remedios, and H. K. Roscoe (1992), The effect of sample emission on measurements of spectral parameters using a Fourier transform absorption spectrometer, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**, 733–741.
- Bass, A. M., L. C. Glasgow, C. Miller, J. P. Jesson, and D. L. Filkin (1980), Temperature dependent absorption cross-sections for formaldehyde (CH<sub>2</sub>O): The effect of formaldehyde on stratospheric chlorine chemistry, *Planet. Space Sci.*, **28**, 675–679.
- Beer, R., T. A. Glavich, and D. M. Rider (2001), Tropospheric emission spectrometer for the Earth Observing System's Aura satellite, *Appl. Opt.*, **40**, 2356–2367.
- Birk, M., D. Hausmann, G. Wagner, and J. W. Johns (1996), Determination of line strengths by Fourier-transform spectroscopy, *Appl. Opt.*, **35**, 2971–2983.
- Burkart, M., and B. Schramm (2003), Foreign gas broadening of an IR absorption line of formaldehyde, *J. Mol. Spectrosc.*, **217**, 153–156.
- Calvert, J. G., and J. N. Pitts Jr., (1966), *Photochemistry*, John Wiley, Hoboken, N. J.
- Calvert, J. G., J. A. Kerr, K. L. Demerjan, and R. D. McQuigg (1972), Photolysis of formaldehyde as a hydrogen atom source in the lower stratosphere, *Science*, **175**, 751–752.
- Cantrell, C. A., J. A. Davidson, A. H. McDaniel, R. E. Shetter, and J. G. Calvert (1990), Temperature-dependent formaldehyde cross-sections in the near-ultraviolet spectral region, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3902–3908.
- Cantrell, C. A., *et al.* (1992), Peroxy radicals in the ROSE experiment: Measurement and theory, *J. Geophys. Res.*, **97**, 20,671–20,686.
- Carlier, P., H. Hannachi, and G. Mouvier (1986), The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere: A review, *Atmos. Environ.*, **20**, 2079–2099.
- Chance, K., P. I. Palmer, R. J. D. Spurr, R. V. Martin, T. P. Kurosu, and D. J. Jacob (2000), Satellite observations of formaldehyde over North America from GOME, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 3461–3464.
- Chen, Y., and L. Zhu (2001), The wavelength dependence of the photodissociation of propionaldehyde in the 280–330 nm region, *J. Phys. Chem.*, **105**, 9689–9696.
- Chen, Y., and L. Zhu (2003), Wavelength-dependent photolysis of glyoxal in the 290–420 nm region, *J. Phys. Chem.*, **107**, 4643–4651.
- Chen, Y., L. Zhu, and J. S. Francisco (2002), Wavelength-dependent photolysis of n-butyraldehyde and i-butyraldehyde in the 280–330-nm region, *J. Phys. Chem.*, **106**, 7755–7763.
- Co, D. T., T. F. Haisico, J. G. Anderson, and F. N. Keutsch (2005), Rotationally resolved absorption cross-sections of formaldehyde in the 28100–28500 cm<sup>-1</sup> (351–356 nm) spectral region: Implications for in situ LIF measurements, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 10,675–10,682.
- Doussin, J. F., D. Ritz, R. Durand-Jolibois, A. Monod, and P. Carlier (1997), Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry: New developments in the analytical device, *Analysis*, **2**(25), 236–242.
- Dufour, A., M. Amodei, G. Ancellet, and V.-H. Peuch (2005), Observed and modelled chemical weather during ESCOMPTE, *Atmos. Res.*, **74**, 161–189.
- Fried, A., *et al.* (1997), Photochemistry of formaldehyde during the 1993 tropospheric OH photochemistry experiment, *J. Geophys. Res.*, **102**, 6283–6296.
- Fried, A., B. P. Wert, B. Henry, and J. R. Drummond (1999), Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde, *Spectrochim. Acta A*, **55**, 2097–2110.
- Grosjean, D., R. D. Swanson, and C. Ellis (1983), Carbonyls in Los Angeles air: Contribution of direct emissions and photochemistry, *Sci. Total Environ.*, **29**, 65–85.
- Grosjean, E., E. L. Williams III, and D. Grosjean (1993), Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **43**, 469–474.
- Grutter, M., E. Flores, G. Andraca-Ayala, and A. Baez (2005), Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003, *Atmos. Environ.*, **39**, 1027–1034.
- Hak, C., *et al.* (2005), Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2881–2900.
- Haughustaine, D. A., F. Hourdin, L. Jourdain, M.-A. Filiberti, S. Walters, J.-F. Lamarque, and E. A. Holland (2004), Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res.*, **109**, D04314, doi:10.1029/2003JD003957.
- Heckel, A., A. Richter, T. Tarsu, F. Wittrock, C. Hak, I. Pundt, W. Junkermann, and J. Burrows (2005), MAX-DOAS measurements of formaldehyde in the Po-Valley, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 909–918.

- Herdon, S. C., D. D. J. Nelson, Y. Li, and M. S. Zahniser (2005), Determination of line strengths for selected transitions in the  $\nu_2$  band relative to the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of H<sub>2</sub>CO, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, *90*, 207–216.
- Hisatsune, C., and D. F. Eggers (1955), Infrared intensities and bond moments in formaldehyde, *J. Chem. Phys.*, *23*, 487–492.
- Klotz, B., I. Barnes, and T. Imamura (2004), Product study of the gas-phase reactions of O<sub>3</sub>, OH and NO<sub>3</sub> radicals with methyl vinyl ether, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *6*, 1725–1734.
- Lee, C., et al. (2005), Measurement of atmospheric formaldehyde and monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy during winter and summer intensive periods in Seoul, Korea, *Water Air Soil Pollut.*, *166*, 181–195.
- Madronich, S., and S. Flocke (1998), The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in *Handbook of Environmental Chemistry*, edited by P. Boule, pp. 1–26, Springer, New York.
- McConnell, J. C., M. B. McElroy, and S. C. Wofsy (1971), Natural sources of atmospheric CO, *Nature*, *233*, 187–188.
- McQuigg, R. D., and J. G. Calvert (1969), The photodecomposition of CH<sub>2</sub>O, CD<sub>2</sub>O CHDO, and CH<sub>2</sub>O-CD<sub>2</sub>O, *J. Am. Chem. Soc.*, *91*, 1590–1599.
- Meller, R., and G. K. Moortgat (2000), Temperature dependence of the absorption cross-sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm, *J. Geophys. Res.*, *105*, 7089–7101.
- Moortgat, G. K., and P. Warneck (1979), CO and H<sub>2</sub> quantum yields in the photodecomposition of formaldehyde in air, *J. Chem. Phys.*, *70*, 3639–3651.
- Moortgat, G. K., W. Klippel, K. H. Möbus, W. Seiler, and P. Warneck (1980), Laboratory measurements of photolytic parameters for formaldehyde, Fed. Aviation Admin., Washington, D. C.
- Moortgat, G. K., W. Seiler, and P. Warneck (1983), Photodissociation of HCHO in air: CO and H<sub>2</sub> quantum yields at 220 and 300 K, *J. Chem. Phys.*, *78*, 1185–1190.
- Nakanaga, T., S. Kondo, and S. Saeki (1982), Infrared band intensities of formaldehyde and formaldehyde-d<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.*, *76*, 3860–3865.
- Orphal, J. (2003), A critical review of the absorption cross-sections of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the 240–790 nm region, *J. Photochem. Photobiol. A*, *157*, 185–209.
- Orphal, J., and K. Chance (2003), Ultraviolet and visible absorption cross-section for HITRAN, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, *82*, 491–504.
- Paulson, S. E., R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1992a), Atmospheric photooxidation of isoprene, I, The hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions, *Int. J. Chem. Kinet.*, *24*, 79–101.
- Paulson, S. E., R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1992b), Atmospheric photooxidation of isoprene, II, the ozone-isoprene reaction, *Int. J. Chem. Kinet.*, *24*, 103–125.
- Peuch, V.-H., M. Amodei, T. Barthet, M.-L. Cathala, B. Josse, M. Michou, and P. Simon (1999), MOCAGE: Modèle de Chimie Atmosphérique A Grande Echelle, paper presented at Atelier de Modélisation de l'Atmosphère, Cent. Natl. de Rech. Météorol., Météo-France, Toulouse, France.
- Picquet-Varrault, B., J. Orphal, J. F. Doussin, P. Carlier, and J.-M. Flaud (2005), Laboratory intercomparison of the ozone absorption coefficients in the mid-infrared (10  $\mu$ m) and ultraviolet (300–350 nm) spectral regions, *J. Atmos. Chem. A*, *109*, 1008–1014.
- Pinho, P. G., C. A. Pio, and M. E. Jenkin (2005), Evaluation of isoprene degradation in the detailed tropospheric chemical mechanism, MCM v3, using environmental chamber data, *Atmos. Environ.*, *39*, 1303–1322.
- Platt, U., and D. Perner (1980), Direct measurements of atmospheric CH<sub>2</sub>O, HNO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> by differential optical absorption in the near UV, *J. Geophys. Res.*, *85*, 7453–7458.
- Pope, F. D., C. A. Smith, M. N. R. Ashfold, and A. J. Orr-Ewing (2005), High-resolution absorption cross-sections of formaldehyde at wavelengths from 313 to 320 nm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *7*, 79–84.
- Process Control and Data Acquisition (1999), PCDA software user's guide, ABB Bomem, Inc. Québec, Que., Canada.
- Ridolfi, M., et al. (2000), Optimised forward model and retrieval scheme for MIPAS near-real-time data processing, *Appl. Opt.*, *39*, 1323–1340.
- Rogers, J. D. (1990), Ultraviolet absorption cross-sections and atmospheric photodissociation rate constants of formaldehyde, *J. Phys. Chem.*, *94*, 4011–4015.
- Sander, S. P., et al. (2002), Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, evaluation 14, *JPL Publ. 02-25*, NASA Jet Propul. Lab., Pasadena, Calif.
- Sharpe, S. W., T. J. Johnson, R. L. Sams, P. M. Chu, G. C. Rhoderick, and P. A. Johnson (2004), Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, *58*, 1452–1461.
- Vautard, R., M. Beekmann, J. Roux, and D. Gombert (2001), Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area, *Atmos. Environ.*, *35*, 2449–2461.
- Wagner, G., C. Schiller, and H. Fischer (2001), Formaldehyde measurements in the marine boundary layer of the Indian Ocean during the 1999 INDOEX cruise of the R/V Ronald H. Brown, *J. Geophys. Res.*, *106*, 28,529–28,538.
- Yokelson, R. J., J. G. Goode, D. E. Ward, R. A. Susott, R. E. Babbitt, D. D. Wade, I. Bertsch, D. W. T. Griffith, and W. M. Hao (1999), Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, *104*, 30,109–30,125.

J.-F. Doussin, J.-M. Flaud, A. Gratién, J. Orphal, E. Perraudin, and B. Picquet-Varrault, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR-CNRS 7583, Universities of Paris 7 and Paris 12, F-94010 Créteil, France. (picquet@lisa.univ-paris12.fr)

## UV and IR Absorption Cross-sections of HCHO, HCDO, and DCDO

Aline Gratien,<sup>†</sup> Elna Nilsson,<sup>‡</sup> Jean-Francois Doussin,<sup>†</sup> Matthew S. Johnson,<sup>‡</sup>  
Claus J. Nielsen,<sup>\*,§</sup> Yngve Stenström,<sup>||</sup> and Bénédicte Picquet-Varrault<sup>†</sup>

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR 7583, University of Paris 7 and Paris 12, Créteil, France, Copenhagen Center for Atmospheric Research, Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5 DK-2100 Copenhagen OE, Denmark, Centre for Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Oslo, Pb. 1033 – Blindern 0315 Oslo, Norway, and Norwegian University of Life Sciences, Department of Chemistry, Biotechnology and Food Science, Chemistry Section, P.O. Box 5003, N-1432 Aas, Norway

Received: June 3, 2007; In Final Form: September 5, 2007

UV (240–370 nm) and IR (3200–1500 cm<sup>-1</sup>) absorption cross-sections of HCHO, HCDO, and DCDO in a bath gas of N<sub>2</sub> at atmospheric pressure and 296 K are reported from simultaneous measurements in the two spectral regions. Cross-sections were placed on an absolute scale through quantitative conversion of formaldehyde to CO and HCOOH by titration with Br atoms, also monitored by FTIR. The integrated UV absorption cross-sections of HCHO, HCDO, and DCDO are equal to within the experimental uncertainty.

## 1. Introduction

Formaldehyde is a key atmospheric trace gas which is formed in the photochemical oxidation of methane and higher hydrocarbons of both natural and anthropogenic origins.<sup>1</sup> Formaldehyde is also emitted by fossil fuel combustion and biomass burning.<sup>2</sup> It plays a key role in atmospheric photochemistry: its photolysis proceeds via two pathways at atmospherically relevant wavelengths and constitutes an important source of HO<sub>x</sub> and molecular hydrogen.<sup>3–6</sup>



The quantum yield of the two pathways depends on wavelength and thus varies throughout the atmosphere. Under average tropospheric conditions, the two photolysis pathways are of roughly equal importance.<sup>7,8</sup> Formaldehyde therefore plays a significant role in the oxidative capacity of the atmosphere, since it is responsible for a significant fraction of the total HO<sub>x</sub> production, particularly in the late morning and afternoon hours.<sup>9</sup> Accurate atmospheric photolysis rates of formaldehyde are required in order to properly model HO<sub>x</sub> chemistry.

H<sub>2</sub> is an indirect greenhouse gas, since its addition to the atmosphere results in a decrease in the primary atmospheric oxidant OH and a corresponding increase in the greenhouse gas CH<sub>4</sub>.<sup>10</sup> Several groups have investigated the environmental impact of H<sub>2</sub> in the recent past, in part because of the anticipated increase in the use of hydrogen fuel.<sup>11–15</sup> A conversion from a carbon-based to a hydrogen-based economy would have several consequences, including reduced emissions of NO<sub>x</sub>, VOC, and CO<sub>2</sub>, lower concentrations of tropospheric ozone, and an increase in stratospheric water vapor.<sup>13</sup> The in situ photolysis

of formaldehyde produces over half of the atmosphere's molecular hydrogen. The remaining H<sub>2</sub> is due to emissions including biomass burning and fossil fuel combustion.

Analysis of the distribution of stable isotopes in atmospheric species is a promising method for tracking sources and sinks of atmospheric gaseous species.<sup>16–18</sup> Different sources often have different distinguishable isotopic signatures, and the removal processes are likewise associated with distinct fractionations for stable isotopes. In the case of formaldehyde, the loss processes (uptake into droplets, deposition, photolysis, and reaction with radicals) are highly variable, depending on local conditions—the rates of the photolysis and OH processes being approximately equal. We have previously shown that the formaldehyde reactions with OH, Br, Cl, and NO<sub>3</sub> radicals exhibit large hydrogen/deuterium kinetic isotope effects (KIEs) ranging from 300‰ for Cl to 7500‰ for Br, whereas the <sup>13</sup>C KIEs are of the order of –48 (for the OH reaction) to +130‰ (for the Br reaction).<sup>19–21</sup> The deuterium isotope effects in the formation of formaldehyde from methane have been addressed,<sup>22</sup> in addition to the photolytic isotope effects.<sup>23,24</sup> Likewise, the UV spectrum of formaldehyde is modified by isotopic substitution<sup>25</sup> and significant isotope effects in the tropospheric photolysis rates have been demonstrated.<sup>23,26</sup> HCHO photolysis is about 3 times faster than that of DCDO<sup>26</sup> and 1.5 times faster than that of HCDO under tropospheric conditions.<sup>23</sup> Such large isotope effects in photolytic processes immediately raises the question: Are the differences in photolysis rates related to differences in the absorption cross-sections? To answer this, accurate UV cross sections of formaldehyde isotopologues are needed.

In addition to improving our knowledge of its loss processes, accurate measurements of atmospheric HCHO concentrations are required to evaluate its role in HO<sub>x</sub> and H<sub>2</sub> formation. For this reason, ground-based, air-borne, and balloon-borne or satellite measurements are performed routinely using spectrometers working in the UV and infrared spectral ranges. For example, Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) employing the UV spectral region (300–360 nm) is widely used

\* To whom correspondence should be addressed: E-Mail: c.j.nielsen@kjemi.uio.no.

<sup>†</sup> Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques.

<sup>‡</sup> University of Copenhagen.

<sup>§</sup> University of Oslo.

<sup>||</sup> Norwegian University of Life Sciences.

in ground-based field measurement of formaldehyde.<sup>27–29</sup> and Chance et al. reported satellite observations of HCHO over North America measured by the GOME instrument aboard the ERS-2 satellite.<sup>30</sup> In the infrared spectral region, formaldehyde concentrations are monitored using the 3.5  $\mu\text{m}$  (2550–3150  $\text{cm}^{-1}$ ) and the 5–6  $\mu\text{m}$  (1660–1820  $\text{cm}^{-1}$ ) bands with both Fourier-Transform spectrometers (FTS)<sup>31</sup> and tuneable diode-laser absorption spectrometers (TDLAS).<sup>32,33</sup> In order to obtain accurate concentration profiles, knowledge of the IR and UV absorption cross sections of formaldehyde is therefore of the utmost importance.

The UV absorption cross sections of HCHO have been studied numerous times and critically reviewed.<sup>7</sup> Systematic differences which can reach 20% are observed between several laboratory UV studies commonly used in remote-sensing experiments and photolysis rate calculations.<sup>34–36</sup>

Infrared cross-sections of HCHO are also available for the two bands used to monitor its tropospheric concentrations<sup>37–41</sup> and an IR line list has been deposited in the HITRAN database.<sup>42</sup> However, this list is incomplete and should be used with caution. Moreover, the 5–6  $\mu\text{m}$  bands (1660–1820  $\text{cm}^{-1}$ ) have been subject to five quantitative spectroscopic studies. Four of the experimental data sets (Nakanaga et al.,<sup>38</sup> Klotz et al.,<sup>39</sup> Sharpe et al.,<sup>40</sup> Herndon et al.<sup>41</sup>) agree with each other to within 5% whereas the very early data of integrated cross-sections by Hisatsune and Eggers<sup>37</sup> are consistently 25% lower.

Concerning DCDO, a quantitative infrared study has been published<sup>38</sup> but no quantitative UV study has been presented. For HCDO there are no equivalent data available.

Recently, we have published an intercomparison of UV (300–360 nm) and infrared (1660–1820  $\text{cm}^{-1}$ ) absorption coefficients of formaldehyde (without determination of absolute absorption coefficients) using simultaneous measurements in both spectral regions.<sup>43</sup> The intercomparison showed good agreement between the UV data published by Meller and Moortgat<sup>34</sup> and a set of four infrared data. In contrast, a rather large discrepancy (about 20%) was observed when using the UV data of Cantrell et al.<sup>35</sup> and Rogers,<sup>36</sup> which are those currently recommended by the HITRAN 2004 database.<sup>42</sup> An absolute intercalibration of UV and IR cross sections is therefore needed to confirm these results. In the present work, we have undertaken a quantitative study of the UV and infrared spectra of formaldehyde isotopologues.

## 2. Experimental Section

The concentration of formaldehyde in spectroscopic cells is inherently difficult to determine accurately by manometric methods because formaldehyde polymerizes and adsorbs on surfaces. Therefore, the determination of UV and infrared cross-sections was performed in two steps: First, infrared cross-sections were determined in the photoreactor in Oslo by quantifying the formaldehyde isotopologue in the cell using titration by bromine atoms (see section 2.1). Second, UV/IR spectra were simultaneously recorded in the LISA photoreactor, and UV cross-sections were deduced from infrared absorption coefficients (section 2.2).

**2.1. Infrared High-Resolution Reference Spectra and Absorption Cross-sections.** The infrared absorption cross-sections were obtained from experiments carried out in a 250 L electropolished stainless steel smog chamber equipped with a White-type multiple reflection mirror system with a 120 m optical path length. The chamber was equipped with UV photolysis lamps mounted in a quartz tube inside the chamber and flushed with air to remove the heat generated. The temperature, monitored on the chamber wall, remained constant

for the duration of the experiments. All experiments were carried out in nitrogen atmosphere (AGA, 99.99%) at  $296 \pm 2$  K and  $1013 \pm 10$  hPa. The infrared spectra were recorded with a Bruker IFS 66v FTIR equipped with a liquid nitrogen cooled MCT detector covering the 550–6000  $\text{cm}^{-1}$  region. A total of 512 interferograms were co-added, each with a nominal resolution of 0.125  $\text{cm}^{-1}$ , and transformed using boxcar apodization. The sample was introduced into the chamber by sublimating the respective formaldehyde polymer at 160 °C into a small reservoir on a vacuum line and flushing the gas into the chamber by a stream of nitrogen. The IR and UV spectra did not show evidence for the formation of DCDO or HCHO when the HCDO polymer was heated.

**2.1.1. Titration Procedure.** Before the titration experiments, the cell was cleansed by repeated photolysis of small amounts ozone in 1 atm of air until no formation of CO/CO<sub>2</sub> was observed. In the titration experiments, a formaldehyde isotopologue was sublimated and isolated in a bulb on a vacuum line and subsequently flushed into the chamber with nitrogen to a total pressure of 1 atm and a volume fraction of 2–4 ppm. IR spectra were recorded immediately and again after  $\sim 10$  min to check that the sample did not adsorb on the cell walls. Around 10% of the gas mixture was then pumped out and 10–15 ppm of Br<sub>2</sub> was added in a turbulent stream of air to a final pressure of 1 atm, when a new spectrum of the sample mixture was recorded. Bromine atoms were then generated by photolysis using Philips TLD-08 fluorescence lamps (340–410 nm,  $\lambda_{\text{max}} \sim 370$  nm) resulting in both ground state, Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), and excited state, Br(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (+3685  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>44</sup> atoms.<sup>7</sup> The titration was automated, each cycle consisting of: (1) UV-A photolysis for 15 s and increasing by 15 s each cycle, (2) a waiting period of 30 min, and (3) the recording of two IR spectra.

The experimental infrared spectra were analyzed using a global FTIR nonlinear least-squares spectral fitting procedure, MALT, developed by Griffith.<sup>45</sup> This method simulates the experimental spectrum of the mixture of absorbing species from a set of initial concentrations and reference spectra and then varies the absorber concentrations, the continuum level, and the instrument line-shape parameters, iteratively to minimize the residual between the measured and simulated spectrum. In the spectrum calculation, line parameters from the HITRAN database<sup>42</sup> are used if available, otherwise high-resolution spectra are used.

**2.1.2. High-Resolution Spectra.** High-resolution spectra of the CHDO isotopologue were recorded using a Bruker HR-120 vacuum interferometer and gas cell located at the Maxlab electron storage ring in Lund, Sweden. The experimental system has been described previously<sup>46</sup> and consists of a temperature controlled stainless steel chamber with a volume of 200 L and White-type multipass optics. The distance between the mirrors is 2.85 m, and for these experiments, the system was aligned to give a path length of 11.4 m. A sample of the CHDO polymer was heated to produce the monomer at a pressure of about 6 mbar in a volume of 1.4 L. This sample was flushed into the cell with a small amount of high-purity nitrogen to give a sample pressure in the cell of around 40  $\mu\text{bar}$ . Depending on the band being examined either an MCT or InSb detector was used, in combination with an appropriate bandpass filter and a global light source. The CH stretching region of CHDO was recorded at a resolution of 0.0025  $\text{cm}^{-1}$ , and the CD and CO regions at a resolution of 0.08  $\text{cm}^{-1}$ . Examples of the obtained data are presented in Figures S1–S3 (see the Supporting Information). The complete spectra are available from the authors upon request.

## 2.2. Simultaneous Recording of UV and FTIR Spectra.

The experiments were performed in an evacuable Pyrex photoreactor (6-m long, volume 977 L) at room temperature and atmospheric pressure. A detailed description of this setup is given in Doussin et al.<sup>47</sup> The reactor contains two White-type multiple reflection optical systems interfaced to a Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer and to an UV-vis grating spectrometer.

**2.2.1. UV-vis Measurements.** The system consists of a light source, a beam-splitter, multipass optics inside the reactor, a monochromator, and a CCD camera as detector. The source, the optical parts, and the detector are set on an optical table fixed to the reactor framework and stabilized with rubber shock absorbers. A high-pressure xenon arc lamp (Osram XBO, 450W Xe UV) is used as source in the ultraviolet and visible regions. To reduce stray light in the spectrometer due to the very high intensity of the source in the visible region, a UG5 bandpass filter (Oriel) of 3-mm thickness is permanently placed in the light beam. The UV spectrometer is a Czerny-Turner monochromator with 0.32 m focal length (HR 320, Jobin-Yvon) equipped with a 1200 g mm<sup>-1</sup> grating and a 1024 × 58 pixel CCD camera (CCD 3000, Jobin-Yvon) as detector. In this configuration, the CCD covers a spectral range of ~60 nm, and the instrument has a maximum resolution of 0.15 nm. As the formaldehyde absorption covers a rather broad region in the UV (230–360 nm), the experiments were made with three monochromator positions: 240–300 nm, 270–330 nm, and 310–370 nm.

The UV beam is split into two parts: one part enters the optical cell for the measurement, whereas the other one remains outside and is directed to the monochromator to monitor variations in the XBO lamp intensity during the experiment. The absorbance in the UV region is then determined as described in more detail elsewhere.<sup>48</sup>

The wavelength scale of the UV-vis spectrometer was calibrated with reference to 30 emission lines of mercury, zinc, cesium, and cadmium between 240 and 370 nm. The calibration was made in the three regions (240–300, 270–330, and 310–370 nm) used for the acquisition of the spectrum. The UV-vis mirrors of the White cell have aluminum coatings covered with a layer of AlMgF<sub>2</sub>. The average reflectivity is 83% in the UV region enabling an optimal maximum optical path length of 72 m (base length: 600 ± 1.0 cm). For this study, the optical path length was set to 72.0 m.

**2.2.2. Infrared Measurements.** The infrared spectra were recorded with a Fourier transform spectrometer (BOMEM DA8-ME). The experimental setup comprises a globar light source, a KBr beam splitter, and a liquid nitrogen-cooled MCT detector. This spectrometer allows measurements between 500 and 4000 cm<sup>-1</sup> with a maximum resolution of 0.013 cm<sup>-1</sup> (unapodised). The spectrometer is coupled to the reactor multi-reflection White-cell via 0.6° wedged 5-mm thick KBr windows. The mirrors of the cell are "hard" gold-coated and have an average reflectivity of 97%. For the experiments performed in this study, the spectra were recorded with a resolution of 0.1 cm<sup>-1</sup> and using a boxcar apodization function. The optical path length was set to 12.0 m (base length: 599.7 ± 1.0 cm) to have compatible absorbances in the UV and infrared regions.

**2.2.3. Experimental Procedure.** The procedure followed in each experiment started by pumping the photoreactor to 5 × 10<sup>-3</sup> mbar with irradiation for 1 h. During the experiments, the reactor was filled with pure nitrogen (from liquid nitrogen evaporation, ≥99.995%, Linde) at atmospheric pressure and a temperature of 297 ± 2 K. After the acquisition of infrared and

UV reference spectra, HCHO (or DCDO or HCDO) was introduced into the reactor by sublimating approximately 40 mg (corresponding to about 30 ppm) of paraformaldehyde in a glass tube connected to the chamber and by flushing it into the chamber with dry N<sub>2</sub>. The UV and infrared absorption spectra of formaldehyde were simultaneously recorded. No impurities or formaldehyde polymers were recorded in either the infrared (IR) or ultraviolet (UV) spectra.

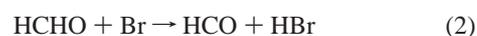
In order to detect possible systematic intensity errors caused by sample and window thermal emissions,<sup>49,50</sup> FTIR spectra with the infrared light source switched off were recorded both with and without formaldehyde in the cell. In all cases, no signal different from noise was detected, indicating that thermal radiation does not lead to systematic infrared absorption errors in the present experimental setup infrared spectral range.

**2.3. Chemicals and Synthesis.** The formaldehyde isotopologues used were in the form of paraformaldehyde, (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. The HCHO sample was a commercial product (Fluka, extra pure); DCDO (CDN, 99.8 D atom%); HCDO was prepared in ~50% yield by hydrolysis of [2H]-diethoxymethane, HDC(OEt)<sub>2</sub>, in 30% formic acid at 50 °C under reflux for 1 h using a short Vigreux column and subsequent removal of ethylformate by distillation. The aqueous solution of HDC(OH)<sub>2</sub> was then freeze-dried in vacuo to give (HCDO)<sub>n</sub>. HCOOH was a standard laboratory chemical (Fluka, 99%), DCOOH (Merck, >99 atom% D), was mixed with H<sub>2</sub>O to exchange the acidic proton and distilled in vacuo before use. Br<sub>2</sub> was a standard laboratory chemical (Fluka, >99%) and distilled in vacuo before use.

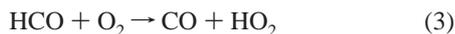
[2H]-Diethoxymethane was prepared using a slight modification of a literature procedure.<sup>51</sup> A two-necked round-bottom flask equipped with a condenser and an addition funnel was charged with 5.00 g (119.0 mmol) lithium aluminum deuteride (Fluka, 99.5 atom% D) suspended in 150 mL dry ether and kept under an inert atmosphere (N<sub>2</sub>). The mass of 11.90 g (80.3 mmol) triethylorthoformate dissolved in 12 mL dry ether was added dropwise to the magnetically stirred suspension over ~5 min at room temperature. The mixture was refluxed overnight and cooled to room temperature. Ether (25 mL) saturated with water was added dropwise to the vigorously stirred solution followed by 12 mL of 12 M aqueous NaOH. The solution was decanted from the solids thus formed, and the precipitate was washed with ether (3 × 15 mL). The organic phase was collected, dried using MgSO<sub>4</sub> and filtered. Ether was carefully distilled using a Vigreux column. Sodium cut in small pieces (1.7 g = 74 mmol) was added to the concentrated solution. The mixture was refluxed for another 3–4 h to remove residual ethanol. Simple distillation gave a crude distillate that was redistilled using a short Vigreux column to give 4.95 g (59%) of the product with a boiling point of 88 °C. NMR spectra of the samples were in accord with the literature.<sup>51</sup>

## 3. Results

**3.1. Infrared Absorption Cross-sections.** The concentrations of formaldehyde in the Oslo photoreactor were determined indirectly by titration with Br atoms—the advantage of using Br instead of Cl atoms is that most other Br atom reactions with organics are endothermic thereby reducing possible systematic errors. For HCHO, the only exothermic reaction in the initial step is as follows:<sup>21</sup>



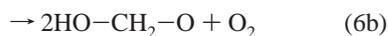
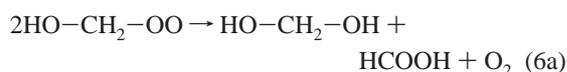
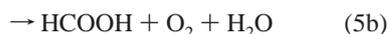
Under atmospheric conditions the formyl radical then reacts with molecular oxygen to give CO and the hydroperoxy radical



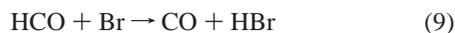
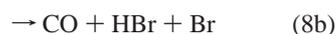
In a photochemical reactor with ppm concentrations of HCHO, the reversible adduct formation between formaldehyde and the hydroperoxy radical becomes important and cannot be neglected:<sup>52–57</sup>



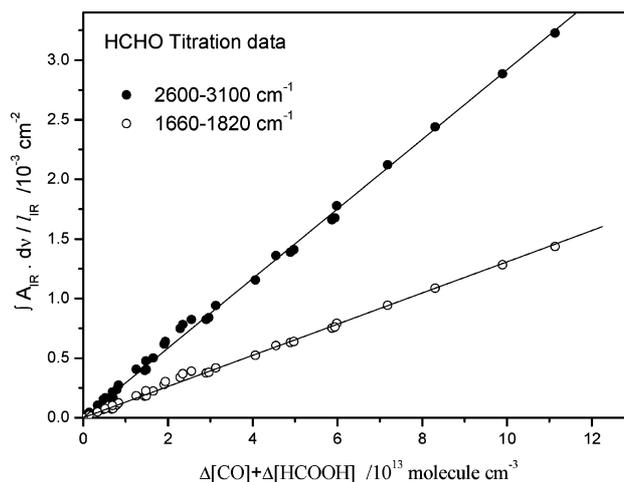
This adduct can react irreversibly in several ways, of which the more important under the present experimental conditions are as follows:<sup>52,54</sup>



In an “oxygen-free” atmosphere, however, the dominating processes following the initial hydrogen abstraction will be as follows:<sup>7,58–63</sup>



Glyoxal, should it be formed, will either photolyze very quickly during the photolytic generation of Br atoms, or react very quickly with Br atoms and eventually end up as CO. Formylbromide is thermally unstable and, with a lifetime of  $\sim 10$  min in our reactor, it dissociates into CO and HBr, although we cannot exclude that it also reacts with water on the cell walls to form HCOOH and HBr. Thus, in an ideal “oxygen-free” atmosphere, there will be a 1:1 correspondence between formaldehyde used and CO formed in a titration with Br atoms. However, because reaction 3 is quite fast ( $5.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>64</sup> even 10 ppm  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  will make this reaction the dominant loss process for the formyl radical. A FAC-SIMILE<sup>65</sup> model was written and run to evaluate the importance of reactions 3–11; the rate constants of these reactions are collected in Table S1 (see the Supporting Information). The  $\text{O}_2$  volume fraction during the titration experiment was estimated from the leakage rate during filling of the reactor to be 10 ppm. Simulations of the HCHO and CO concentrations reproduce the experimental data well. However, it was observed that the HCOOH concentration profiles were very sensitive to  $k_{-4}$  ( $\text{HO-CH}_2\text{-OO} \rightarrow \text{HOO-CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$ ). The literature values for  $k_9$ <sup>55,57,64,66</sup> span a rather wide range from  $23 \text{ s}^{-1}$ <sup>57</sup> to  $150 \text{ s}^{-1}$ .<sup>55,66</sup> The best fit to our experimental data was obtained with  $k_{-9} = 20 \text{ s}^{-1}$ , which is close to the one determined by Zabel et al.,<sup>57</sup> whereas IUPAC<sup>64</sup> recommends the value of Barnes et al.<sup>66</sup> and Veyret et al.<sup>55</sup> Moreover, the

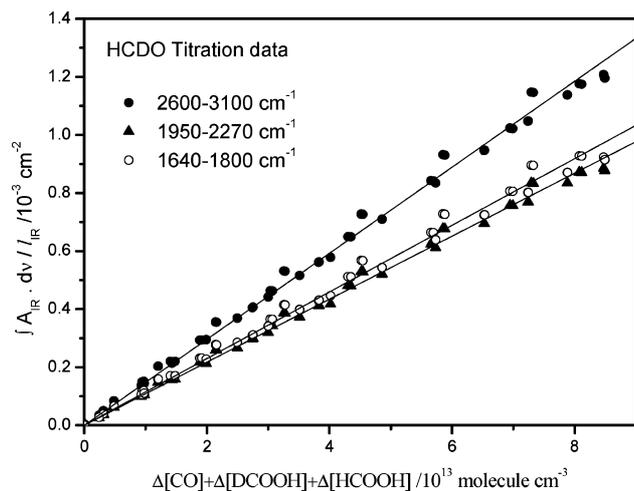


**Figure 1.** Integrated optical depth of HCHO bands during titration with Br atoms. 35 data points from 5 independent experiments give the integrated band intensities  $\text{IBI}_{(2600-3100\text{cm}^{-1})} = (2.92 \pm 0.10) \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$  and  $\text{IBI}_{(1660-1820\text{cm}^{-1})} = (1.31 \pm 0.04) \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$ . The errors quoted take into account the uncertainties in the slopes ( $2\sigma$ ) and those of the CO and HCOOH infrared cross sections.

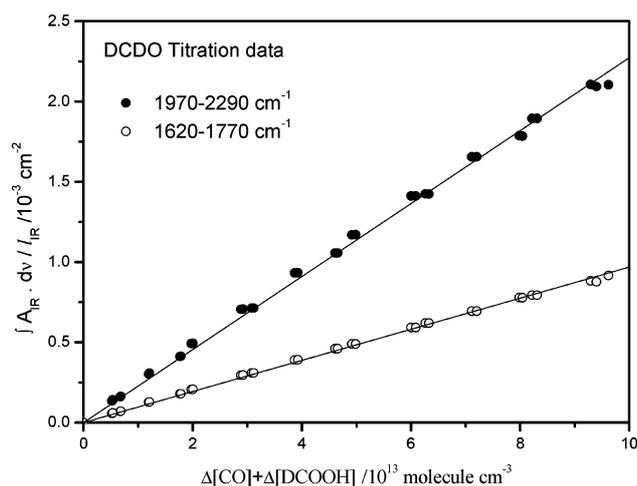
simulation confirmed that glyoxal formation (reaction 11a) was a minor process in our conditions, corresponding to approximately 0.01% of reacted formaldehyde.

The spectral features used in the analysis of the formaldehyde removal from the chamber were the C–H stretching bands of HCHO and HCDO in the  $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$  region and the C–D stretching bands of DCDO in the  $2300\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$  region. Experimental high-resolution IR spectra of HCHO, HCDO, and DCDO were used in the analyses. Formic acid was quantified from its strongest band—the  $\nu_6(\text{A}')$  band at  $1105 \text{ cm}^{-1}$  (HCOOH) and the  $\nu_5(\text{A}')$  band at  $1142 \text{ cm}^{-1}$  (DCOOH); any DCOOD and HCOOD formed from DCDO and HCDO in the titration reactions quickly exchanges the acidic deuterium with water on the reactor surface to end up as DCOOH and HCOOH, respectively. The spectral data needed in the fitting procedure were taken from the HITRAN 2004 database for  $\text{H}_2\text{O}$ , CO, and  $\text{CO}_2$ .<sup>42</sup> For HCOOH, the HITRAN 2004 data are incomplete and the cross-section for the  $\nu_6(\text{A}')$  band is significantly lower than most experimental cross sections.<sup>67–70</sup> In particular, a recent study has shown that HCOOH cross-sections deduced from HITRAN are underestimated by a factor of 2.<sup>71</sup> This new determination, which is in good agreement with most previous experimental ones, was used to quantify formic acid in the present experiments. Reference spectra ( $4000\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ ) of  $\sim 1$  ppm HCOOH and DCOOH, respectively, in 1 atm purified air are shown as in transmittance in Figures S4 and S5, respectively (see the Supporting Information). The HCOOH spectrum was quantified from the integrated band intensity of the  $\nu_6(\text{A}')$  band,  $\text{IBI}_{(1045-1150 \text{ cm}^{-1})} = 39.2 \times 10^{-18} \text{ cm molecule}^{-1}$ .<sup>71</sup> The DCOOH spectrum was then placed on an absolute scale by comparing the experimental integrated band intensities of the  $\nu_1(\text{A}')$  bands (the O–H stretching vibrations) in HCOOH and DCOOH spectra with quantum chemical predictions, see Section 3.3.

Table S2 (see the Supporting Information) exemplifies the results from an analysis of the infrared spectra recorded during a titration of HCHO + Br in nitrogen; 90 to 95% of the titrated formaldehyde is converted into CO, whereas 5 to 10% ends up as HCOOH. The infrared spectra, Figure S6 (see the Supporting Information) show that HCOBr—identified by its strongest band,  $\nu_2(\text{A}')$ , at  $1798 \text{ cm}^{-1}$  and the Fermi-resonance-enhanced  $2\nu_6(\text{A}')$  overtone band at  $1774 \text{ cm}^{-1}$ —is being formed during the



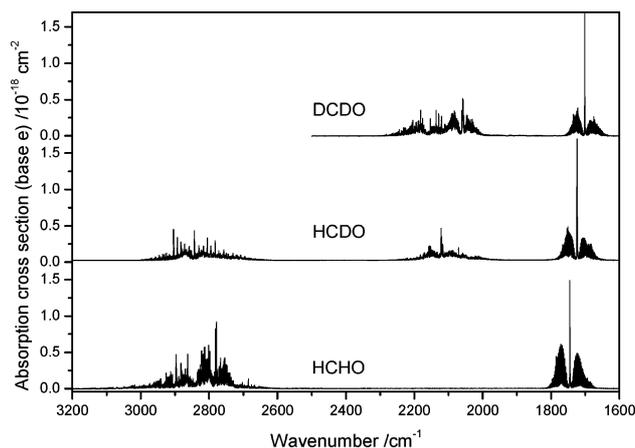
**Figure 2.** Integrated optical depth of HCDO bands during titration with Br atoms. 68 data points from 4 independent experiments give the integrated band intensities  $IBI_{(2600-3100\text{cm}^{-1})} = (1.48 \pm 0.04) \times 10^{-17}$  cm molecule $^{-1}$ ,  $IBI_{(1950-2270\text{cm}^{-1})} = (1.09 \pm 0.04) \times 10^{-17}$  cm molecule $^{-1}$  and  $IBI_{(1640-1800\text{cm}^{-1})} = (1.15 \pm 0.04) \times 10^{-17}$  cm molecule $^{-1}$ . The errors quoted take into account the uncertainties in the slopes ( $2\sigma$ ) and those of CO, HCOOH, and DCOOH infrared cross sections.



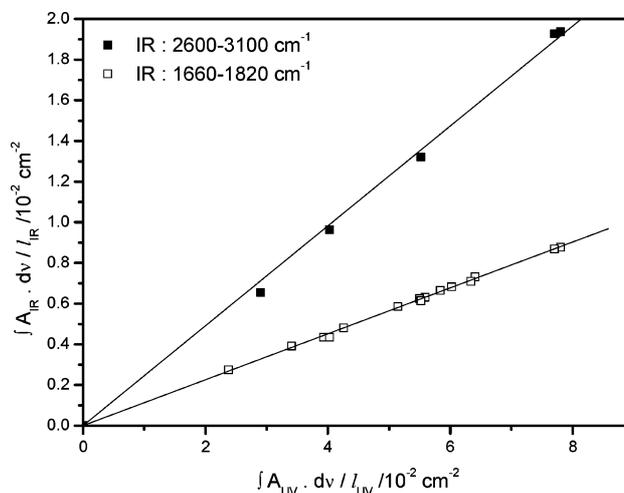
**Figure 3.** Integrated optical depth of DCDO bands during titration with Br atoms. 35 data points from 2 independent experiments give the integrated band intensities  $IBI_{(1970-2290\text{cm}^{-1})} = (2.27 \pm 0.07) \times 10^{-17}$  cm molecule $^{-1}$  and  $IBI_{(1620-1770\text{cm}^{-1})} = (0.97 \pm 0.03) \times 10^{-18}$  cm molecule $^{-1}$ . The errors quoted take into account the uncertainties in the slopes ( $2\sigma$ ) and those of CO and DCOOH infrared cross sections.

titration.<sup>72</sup> Table S2 also illustrates that small amounts of both CO and HCOOH are formed in the reactor as the bands of HCOBr diminish. A series of 5 titration experiments were carried out for HCHO, whereas 4 experiments were carried out for HCDO and 2 for DCDO. The titration curves are presented in Figures 1–3 from which one may extract the various IBI of HCHO as the slope according to the Beer–Lambert law. The derived average absorption cross sections (base e) are collected in Figure 4, whereas Table 1 compares the IBIs obtained for the three formaldehyde isotopologues with values available in the literature. We note that, at atmospheric pressure, the formaldehyde line-widths in the IR region are about twice the spectral resolution employed.<sup>73</sup> Indicated errors take into account the uncertainties in the slopes ( $2\sigma$ ) and the uncertainties on CO<sup>42</sup> and HCOOH<sup>67–71</sup> infrared cross sections.

**3.2. UV Absorption Cross-sections.** For each formaldehyde isotopomer, several simultaneous recordings of UV (300–360



**Figure 4.** Infrared absorption cross sections of DCDO, HCDO, and HCHO. All spectra were obtained of the samples in nitrogen atmosphere at  $296 \pm 2$  K and  $1013 \pm 10$  hPa.

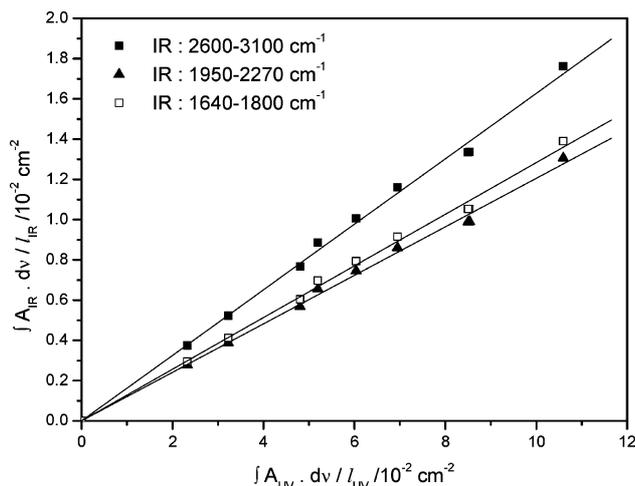


**Figure 5.** IR versus UV integrated optical depths of HCHO. 6 intercomparison experiments give the ratios  $IBI_{(2600-3100\text{cm}^{-1})}/IBI_{(300-360\text{nm})} = 0.246 \pm 0.006$ . The errors quoted take into account the uncertainties in the slopes ( $2\sigma$ ). Data from ref 43 give  $IBI_{(1660-1820\text{cm}^{-1})}/IBI_{(300-360\text{nm})} = 0.113 \pm 0.003$ .

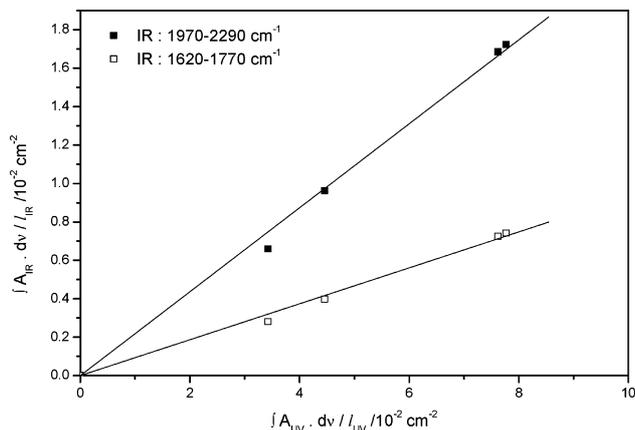
**TABLE 1: Integrated Band Intensities, IBI, of HCHO, HCDO, and DCDO in the Infrared Region**

molecule	spectral range /cm $^{-1}$	this work / $10^{-17}$ cm $^{-1}$	literature values / $10^{-17}$ cm $^{-1}$
HCHO	2600–3100	$2.92 \pm 0.10$	$2.126 \pm 0.914$ <sup>37</sup>
			$2.708 \pm 0.099$ <sup>38</sup>
	1660–1820	$1.31 \pm 0.04$	$2.800 \pm 0.140$ <sup>40</sup>
			$0.963 \pm 0.199$ <sup>37</sup>
HCDO	2600–3100	$1.48 \pm 0.04$	$1.229 \pm 0.040$ <sup>38</sup>
	1950–2270	$1.09 \pm 0.04$	$1.262 \pm 0.083$ <sup>41</sup>
	1640–1800	$1.15 \pm 0.04$	$1.248 \pm 0.126$ <sup>39</sup>
DCDO	1970–2290	$2.27 \pm 0.07$	$2.138 \pm 0.068$ <sup>38</sup>
	1620–1770	$0.97 \pm 0.03$	$0.882 \pm 0.028$ <sup>38</sup>

nm) and IR spectra (900–3300 cm $^{-1}$ ) were carried out with different formaldehyde concentrations. Infrared spectra were compared to high-resolution spectra acquired in this study to identify potential artifacts (impurities, saturation, and polymerization). Good agreement was observed between the spectra. The quality of the HCHO–UV spectra was checked in our



**Figure 6.** IR and UV integrated optical depths of HCDO. 10 intercomparison experiments were performed by simultaneously acquiring UV and IR spectra and give the ratios.  $IBI_{(2600-3100\text{cm}^{-1})}/IBI_{(300-360\text{nm})} = 0.163 \pm 0.003$ ,  $IBI_{(1950-2270\text{cm}^{-1})}/IBI_{(300-360\text{nm})} = 0.120 \pm 0.002$  and  $IBI_{(1640-1800\text{cm}^{-1})}/IBI_{(300-360\text{nm})} = 0.128 \pm 0.002$ . The errors quoted take into account the uncertainties in the slopes ( $2\sigma$ ).

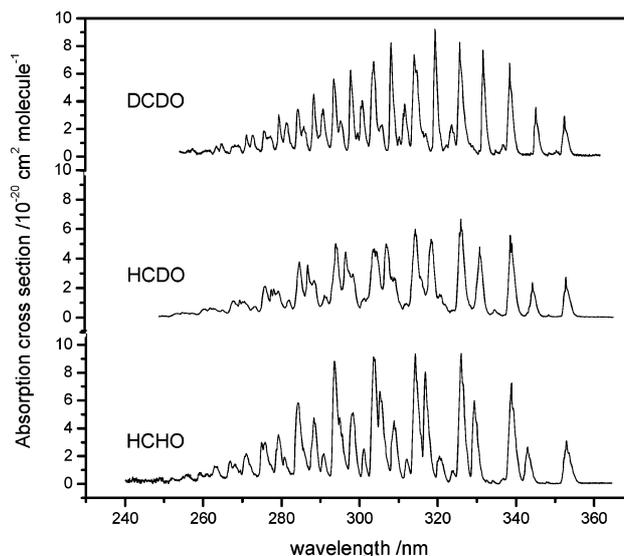


**Figure 7.** IR and UV integrated optical depths of DCDO. 5 intercomparison experiments were performed by simultaneously acquiring UV and IR spectra and give the ratios.  $IBI_{(1970-2290\text{cm}^{-1})}/IBI_{(300-360\text{nm})} = 0.218 \pm 0.011$  and  $IBI_{(1620-1770\text{cm}^{-1})}/IBI_{(300-360\text{nm})} = 0.093 \pm 0.006$ . The errors quoted take into account the uncertainties in the slopes ( $2\sigma$ ).

previous study;<sup>43</sup> we expect a similar quality of the DCDO and HCDO UV spectra.

The quantities  $fA_{\text{IR}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}/l_{\text{IR}}$  and  $fA_{\text{UV}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}/l_{\text{UV}}$ , in which  $l_{\text{IR}}$  and  $l_{\text{UV}}$  are the optical path lengths of the IR and UV beams, respectively, were calculated for the various experiments. In the IR region, the measured absorbance of HCHO was integrated over the regions 1660–1820 and 2600–3100  $\text{cm}^{-1}$ ; for DCDO, the integration regions were 1970–2290 and 1620–1770  $\text{cm}^{-1}$ ; and for HCDO, the regions 1640–1800, 1950–2270, and 2600–3100  $\text{cm}^{-1}$  were employed. In the UV region, integrations were performed over the region from 300 to 360 nm (27778 to 33333  $\text{cm}^{-1}$ ) for the three isotopologues. Figures 5–7 show plots of  $fA_{\text{IR}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}/l_{\text{IR}}$  for various bands versus  $fA_{\text{UV}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}/l_{\text{UV}}$  for HCHO, HCDO and DCDO, respectively. According to the Beer–Lambert law, the slopes of the straight lines fitted to the data correspond to the ratios  $IBI_{\text{IR}}/IBI_{\text{UV}}$ . The internal consistency of the data of the present study is very good, showing that the linearity of absorption is clearly fulfilled.

The ratios of  $IBI_{\text{IR}}/IBI_{\text{UV}}$  obtained in this work are presented in Table 2. The errors given take into account the uncertainties in the slopes ( $2\sigma$ ) as well as systematic errors (paths lengths,



**Figure 8.** Ultraviolet absorption-cross sections of DCDO, HCDO, and HCHO (resolution: 0.18 nm).

**TABLE 2: Ratios  $IBI_{\text{IR}}/IBI_{\text{UV}(300-360\text{nm})}$  of HCHO, HCDO, and DCDO Deduced from IR/UV Intercomparison Experiments**

IR spectral range ( $\text{cm}^{-1}$ )	HCHO	HCDO	DCDO
2600–3100	$0.246 \pm 0.006$	$0.163 \pm 0.003$	
1640–1800	$0.113 \pm 0.003^a$	$0.128 \pm 0.002$	
1950–2270		$0.120 \pm 0.002$	
1620–1770			$0.093 \pm 0.006$
1970–2290			$0.218 \pm 0.011$

<sup>a</sup> Data for the 1660–1820  $\text{cm}^{-1}$  region from ref 43.

**TABLE 3: Integrated Band Intensities ( $/10^{-16} \text{cm molecule}^{-1}$ ) in the 300–360 nm UV-region of HCHO, HCDO, and DCDO**

	this work	Meller and Moortgat <sup>34</sup>	Cantrell et al. <sup>35</sup>	Rogers <sup>36</sup>
HCHO	$1.172 \pm 0.066$	$1.110 \pm 0.055$	$0.934 \pm 0.093$	$0.950 \pm 0.019$
HCDO	$0.932 \pm 0.051$			
DCDO	$1.042 \pm 0.089$			

stray light). The UV absorption cross-sections of the formaldehyde isotopologues shown in Figure 8 were then derived from these ratios and from the infrared cross sections obtained in section 3.2. Table S3 (see the Supporting Information) lists the absorption cross-sections averaged over 1-nm intervals. The UV spectra were obtained with a spectral resolution of 0.18 nm. Consequently, true peak absorption cross-sections are underestimated because the spectrometer resolution is much less than the rotational line widths, and only the integrated absorption cross-sections of HCHO, HCDO, and DCDO in the 300–360 nm region are compared with previous results in Table 3. The errors quoted take into account the uncertainties from the ratios  $IBI_{\text{IR}}/IBI_{\text{UV}}$  and from the infrared cross sections. To compare the spectra of HCHO from the present study with the recent quantitative high-resolution UV data,<sup>74–76</sup> a band-by-band comparison of integrated intensities for the main vibronic bands in the 300–360 nm regions of HCHO is presented in Table 4.

**3.3. Quantum Chemical Calculations.** Quantum chemical DFT (B3LYP) calculations were performed with Gaussian 03<sup>77</sup> employing the cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVQZ, and cc-pV5Z basis sets. The equilibrium geometries and the normal modes of HCOOH and DCOOH, including infrared intensities, were calculated with all four basis sets. In addition, the anharmonic

**TABLE 4: Integrated Band Intensities ( $10^{-17}$  cm molecule $^{-1}$ ) for the Main Vibronic Bands in the 300–360 nm UV-Region of HCHO**

UV spectral range (nm)	this work	Meller and Moortgat <sup>34</sup>	Cantrell et al. <sup>35</sup>	Rogers <sup>36</sup>	Smith et al. <sup>76</sup>	Pope et al. <sup>74</sup>	Co et al. <sup>75</sup>
302.8–305.1	1.38 ± 0.04	1.308	1.227	1.22	1.359 ± 0.022		
305.1–308.2	1.08 ± 0.07	1.000	0.918	0.93	1.140 ± 0.028		
308.2–311.3	0.70 ± 0.04	0.655	0.649	0.65	0.724 ± 0.004		
313.5–316.5	1.40 ± 0.09	1.371	1.324	1.28	1.396 ± 0.010	1.43	
316.5–319.7	1.14 ± 0.06	1.022	0.976	0.94	1.122 ± 0.053	1.15	
325.2–328.7	1.27 ± 0.08	1.278	1.291	1.25	1.285 ± 0.010		
328.7–332.8	0.82 ± 0.05	0.804	0.791	0.75	0.842 ± 0.006		
337.7–340.1	0.79 ± 0.04	0.803	0.821	0.80	0.756 ± 0.094		
351.7–355.5	0.44 ± 0.03	0.424	0.367	0.37			0.411

force field of formic acid was calculated at the B3LYP/cc-pVTZ level. The calculated normal modes of vibration including their infrared intensities are summarized in Table S4 (see the Supporting Information). The main result pertaining to the present work concerns the infrared intensities of the two isotopologues. The calculations show that the OH-stretching modes in HCOOH and DCOOH essentially have the same integrated band intensity. This result can be used to place the infrared absorption cross-sections of DCOOH on an absolute scale once the infrared absorption cross-sections of HCOOH are known.

#### 4. Discussion

The following conclusions can be made based on the results shown in Table 1: The present integrated infrared band intensities of HCHO are in agreement with the literature<sup>38–41</sup> when the appropriate experimental uncertainties are taken into account. We note that the recommended intensities found in HITRAN 2004 are not in agreement with the available body of measurements. The infrared integrated band intensities of DCDO are in agreement with the literature by considering the uncertainties for the regions 1970–2290 cm $^{-1}$  but are in disagreement by about 9% for the 1950–2290 cm $^{-1}$  region.

In the UV region, the present IBIs for the region 300–360 nm compare well (about 5% difference) with the data of Meller and Moortgat.<sup>34</sup> Looking at the band by band IBIs collected in Table 4, the discrepancy varies from 2% to 11% depending on the band considered. Furthermore, it can be seen from Table 4 that our results are in excellent agreement (better than 2%) with the high-resolution data published by Smith et al.<sup>76</sup> and Pope et al.<sup>74</sup> The data of Co et al.<sup>75</sup> are about 7% lower for the band 351.7–355.5 nm than our results, but consistent when taking into account the uncertainties. Finally, the consistency between the data of Smith et al.<sup>76</sup> and the present ones suggest that the Meller and Moortgat<sup>34</sup> data are slightly too low by about 5%.

In contrast, a difference of about 20% is observed when comparing with the UV cross-sections published by Cantrell et al.<sup>35</sup> and by Rogers.<sup>36</sup> This is also in agreement with our recent study on formaldehyde.<sup>43</sup> In summary, all recent studies on the UV cross sections of HCHO suggest that the data in the HITRAN database,<sup>78</sup> which are based on the data of Cantrell et al.,<sup>35</sup> are too low by around 20%.

The improved cross-sections calibrated using quantitative conversion to CO and HCOOH combined with simultaneous measurement of the IR and UV cross sections of the formaldehyde isotopomers will help in experiments using spectroscopic data, including remote sensing and laboratory kinetics. Formaldehyde is a key reactive intermediate and its deuterium enrichment has recently been shown to vary from –296 to +210 per mil in atmospheric samples.<sup>79</sup> Further study is needed in order to associate these variations with atmospheric photochemistry and specific emissions sources.

The experiments demonstrate that the integrated UV absorption cross-sections of HCHO, HCDO, and DCDO are equal to within the experimental uncertainty. Therefore, the differences in photolysis rates and branching ratios for the molecular and radical channels for the H isotopologues<sup>23,24</sup> must be due to dynamics,<sup>80</sup> and not differing absorption rates.

**Acknowledgment.** This work is part of the ACTION project supported by the Norwegian Research Council under contracts 155959/S30 and 160270/V30. The Norwegian High Performance Computing Consortium is acknowledged for grants of computing time. M.S.J. and E.N. thank the Copenhagen Center for Atmospheric Research supported by the Danish Natural Science Research Council and the Villum Kahn Rasmussen Fund. Financial support from the French National Program of Atmospheric Chemistry is acknowledged.

**Supporting Information Available:** Reactions and rate coefficients used in FACSIMILE modeling of the Br-titration of formaldehyde (Table S1). Example of results from HCHO + Br titration monitored by FTIR (Table S2). UV absorption cross sections of HCHO, DCDO, and HCDO averaged over 1 nm intervals (Table S3). Vibrational frequencies and infrared intensities of HCOOH and DCOOH from quantum chemical calculations (Table S4). Cut of the high-resolution CH stretching band of HCDO (Figure S1). Cut of the high-resolution CO stretching of HCDO (Figure S2). Cut of the high-resolution CD stretching band of HCDO (Figure S3). Infrared vapor-phase spectrum of HCOOH (Figure S4). Infrared vapor-phase spectrum of DCOOH (Figure S5). Infrared spectra of the carbonyl stretching region during a HCHO + Br titration (Figure S6). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

#### References and Notes

- (1) Anderson, L. G.; Lanning, J. A.; Barrell, R.; Miyagishima, J.; Jones, R. H.; Wolfe, P. *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 2113.
- (2) Carlier, P.; Hannachi, H.; Mouvrier, G. *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 2079.
- (3) Novelli, P. C.; Lang, P. M.; Masarie, K. A.; Hurst, D. F.; Myers, R.; Elkins, J. W. *J. Geophys. Res.—Atmos.* **1999**, *104*, 30427.
- (4) Sanderson, M. G.; Collins, W. J.; Derwent, R. G.; Johnson, C. E. *J. Atmos. Chem.* **2003**, *46*, 15.
- (5) Seiler, W.; Conrad, R. Contribution of tropical ecosystems to the global budgets of trace gases, especially CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, and N<sub>2</sub>O. In *The Geophysiology of Amazonia*; Dickinson, R. E., Ed.; John Wiley and Sons: New York 1987; pp 133.
- (6) Warneck, P. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, 2nd ed.; Academic Press: New York 1999.
- (7) Sander, S. P.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Wine, P. H.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L. "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 15," National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 2006.
- (8) Smith, G. D.; Molina, L. T.; Molina, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1233.

- (9) Fried, A.; McKeen, S.; Sewell, S.; Harder, J.; Henry, B.; Goldan, P.; Kuster, W.; Williams, E.; Baumann, K.; Shetter, R.; Cantrell, C. J. *Geophys. Res.* **1997**, *102*, 6283.
- (10) IPCC "Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," Cambridge University Press, 2001.
- (11) Hauglustaine, D. A.; Ehhalt, D. H. *J. Geophys. Res.—Atmos.* **2002**, *107*.
- (12) Rahn, T.; Eiler, J. M.; Kitchen, N.; Fessenden, J. E.; Randerson, J. T. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, *29*.
- (13) Schultz, M. G.; Diehl, T.; Brasseur, G. P.; Zittel, W. *Science* **2003**, *302*, 624.
- (14) Tromp, T. K.; Shia, R. L.; Allen, M.; Eiler, J. M.; Yung, Y. L. *Science* **2003**, *300*, 1740.
- (15) Warwick, N. J.; Bekki, S.; Nisbet, E. G.; Pyle, J. A. *Geophys. Res. Lett.* **2004**, *31*.
- (16) Brenninkmeijer, C. A. M.; Janssen, C.; Kaiser, J.; Röckmann, T.; Rhee, T. S.; Assonov, S. S. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 5125.
- (17) Goldstein, A. H.; Shaw, S. L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 5025.
- (18) Johnson, M. S.; Feilberg, K. L.; von Hessberg, P.; Nielsen, O. J. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 313.
- (19) Feilberg, K. L.; Johnson, M. S.; Nielsen, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7393.
- (20) D'Anna, B.; Bakken, V.; Beukes, J. A.; Nielsen, C. J.; Brudnik, K.; Jodkowski, J. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1790.
- (21) Beukes, J. A.; D'Anna, B.; Bakken, V.; Nielsen, C. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4049.
- (22) Nilsson, E.; Johnson, M. S.; Taketani, F.; Matsumi, Y.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2007**, *7*, 10019.
- (23) Feilberg, K. L.; Johnson, M. S.; Bacak, A.; Röckmann, T.; Nielsen, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 9034.
- (24) Rhee, T. S.; Brenninkmeijer, C. A. M.; Röckmann, T. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2007**, *7*, 12715.
- (25) Miller, R. G. Photophysics of single vibronic levels in the  $\tilde{A}^1A_2$  state of  $H_2CO$ ,  $HD_2CO$ , and  $D_2CO$ , Dissertation, University of California, Irvine, 1975.
- (26) Feilberg, K. L.; D'Anna, B.; Johnson, M. S.; Nielsen, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8314.
- (27) Grutter, M.; Flores, E.; Andraca-Ayala, G.; Baez, A. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 1027–1034.
- (28) Heckel, A.; Richter, A.; Tarsu, T.; Wittrock, F.; Hak, C.; Pundt, I.; Junkermann, W.; Burrows, J. P. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 909.
- (29) Platt, U.; Perner, D. *J. Geophys. Res.* **1980**, *85*, 7453.
- (30) Chance, K.; Palmer, P. I.; Spurr, R. J. D.; Martin, R. V.; Kurosu, T. P.; Jacob, D. J. *Geophys. Res. Lett.* **2000**, *27*, 3461.
- (31) Yokelson, R. J.; Goode, J. G.; Ward, D. E.; Susott, R. A.; Babbitt, R. E.; Wade, D. D.; Bertschi, I.; Griffith, D. W. T.; Hao, W. M. *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*, 30109.
- (32) Fried, A.; Wert, B. P.; Henry, B.; Drummond, J. R. *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, *55*, 2097.
- (33) Wagner, G.; Schiller, C.; Fischer, H. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106*, 28529.
- (34) Meller, R.; Moortgat, G. K. *J. Geophys. Res.* **2000**, *105*, 7089.
- (35) Cantrell, C. A.; Davidson, J. A.; McDaniel, A. H.; Shetter, R. E.; Calvert, J. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3902.
- (36) Rogers, J. D. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4011.
- (37) Hisatsune, C.; Eggers, D. F. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 487.
- (38) Nakanaga, T.; Kondo, S.; Saeki, S. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3860.
- (39) Klotz, B.; Barnes, I.; Imamura, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1725.
- (40) Sharpe, S. W.; Johnson, T. J.; Sams, R. L.; Chu, P. M.; Roderick, G. C.; Johnson, P. A. *Appl. Spectrosc.* **2004**, *58*, 1452.
- (41) Herndon, S. C.; Nelson, D. D. J.; Li, Y.; Zahniser, M. S. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2005**, *90*, 207.
- (42) Rothman, L. S.; Jacquemart, D.; Barbe, A.; Benner, D. C.; Birk, M.; Brown, L. R.; Carleer, M. R.; Chackerian, C.; Chance, K.; Coudert, L. H.; Dana, V.; Devi, V. M.; Flaud, J. M.; Gamache, R. R.; Goldman, A.; Hartmann, J. M.; Jucks, K. W.; Maki, A. G.; Mandin, J. Y.; Massie, S. T.; Orphal, J.; Perrin, A.; Rinsland, C. P.; Smith, M. A. H.; Tennyson, J.; Tolchenov, R. N.; Toth, R. A.; Vander Auwera, J.; Varanasi, P.; Wagner, G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2005**, *96*, 139.
- (43) Gratien, A.; Picquet-Varrault, B.; Orphal, J.; Perraudin, E.; Doussin, J. F.; Flaud, J.-M. *J. Geophys. Res.* **2007**, *112*, D05305, doi:10.1029/2006JD007201.
- (44) Kelly, R. L. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Supplement **1987**, *16*, 1371.
- (45) Griffith, D. W. T. *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 59.
- (46) Johnson, M. S.; Hegelund, F.; Nelander, B. *J. Mol. Spectrosc.* **1998**, *190*, 269.
- (47) Doussin, J. F.; Ritz, D.; Durand-Jolibois, R.; Monod, A.; Carlier, P. *Analysis* **2** **1997**, *25*, 236.
- (48) Picquet-Varrault, B.; Orphal, J.; Doussin, J. F.; Carlier, P.; Flaud, J.-M. *J. Atmos. Chem. A* **2005**, *109*, 1008.
- (49) Birk, M.; Hausamann, D.; Wagner, G.; Johns, J. W. *Appl. Phys. B* **1996**, *35*, 2971.
- (50) Ballard, J.; Remedios, J. J.; Roscoe, H. K. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1992**, *48*, 733.
- (51) Hanley, J. A.; Forsyth, D. A. *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1990**, *28*, 307.
- (52) Su, F.; Calvert, J. G.; Shaw, J. H. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3185.
- (53) Su, F.; Calvert, J. G.; Shaw, J. H.; Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. D. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65*, 221.
- (54) Burrows, J. P.; Moortgat, G. K.; Tyndall, G. S.; Cox, R. A.; Jenkin, M. E.; Hayman, G. D.; Veyret, B. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2375.
- (55) Veyret, B.; Lesclaux, R.; Rayez, M. T.; Rayez, J. C.; Cox, R. A.; Moortgat, G. K. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2368.
- (56) Veyret, B.; Rayez, J. C.; Lesclaux, R. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3424.
- (57) Zabel, F.; Sahetchian, K. A.; Chachaty, C. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 433.
- (58) Poulet, G.; Laverdet, G.; Lebras, G. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1922.
- (59) Becerra, R.; Carpenter, I. W.; Walsh, R. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4185.
- (60) Timonen, R. S.; Ratajczak, E.; Gutman, D. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 651.
- (61) Quee, M. J. Y.; Thynne, J. C. *J. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 211.
- (62) Stoeckel, F.; Schuh, M. D.; Goldstein, N.; Atkinson, G. H. *Chem. Phys.* **1985**, *95*, 135.
- (63) Friedrichs, G.; Herbon, J. T.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5778.
- (64) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F., Jr.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry; IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry; Vol. Web Version June 2006.
- (65) FACSIMILE for Windows, Version 4.0.31; MCPA Software Ltd.
- (66) Barnes, I.; Becker, K. H.; Fink, E. H.; Reimer, A.; Zabel, F.; Niki, H. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 1.
- (67) Marechal, Y. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6344.
- (68) Hjorth, J.; Ottobri, G.; Restelli, G. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2669.
- (69) Notholt, J.; Cappellani, F.; Roesdahl, H.; Restelli, G. *Spectrochim. Acta, Part A* **1991**, *47A*, 477.
- (70) Shiau, B.-R.; Tso, T.-L. *Huaxue* **1994**, *52*, 133.
- (71) Vander Auwera, J. V.; Didriche, K.; Perrin, A.; Keller, F., submitted 2007.
- (72) Yarwood, G.; Niki, H.; Maker, P. D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4773.
- (73) Burkart, M.; Schramm, B. *J. Mol. Spectrosc.* **2003**, *217*, 153.
- (74) Pope, F. D.; Smith, C. A.; Ashfold, M. N. R.; Orr-Ewing, A. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 79.
- (75) Co, D. T.; Hanišo, T. F.; Anderson, J. G.; Keutsch, F. N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10675.
- (76) Smith, C. A.; Pope, F. D.; Cronin, B.; Parkes, C. B.; Orr-Ewing, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11645.
- (77) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision B.03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (78) Orphal, J.; Chance, K. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2003**, *82*, 491.
- (79) Rice, A. L.; Quay, P. D. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 6320.
- (80) Yin, H. M.; Kable, S. H.; Zhang, X.; Bowman, J. M. *Science* **2006**, *311*, 1443.

**Experimental intercomparison of the absorption cross-sections of nitrous acid (HONO)  
in the ultraviolet and mid-infrared spectral regions**

**A. Gratien<sup>\*</sup>, M. Lefort, B. Picquet-Varrault, J. Orphal, J-F. Doussin and J-M. Flaud**

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA),  
UMR CNRS 7583, Universities Paris 12 (Paris-Est) and Paris 7,  
61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil, France.

**Abstract**

Nitrous acid, HONO, is an important trace gas in tropospheric photochemistry, because it is a source of OH radicals. In order to obtain HONO concentrations from spectroscopic measurements, the knowledge of accurate absorption cross-sections is essential. Furthermore, the ultraviolet absorption cross-sections of HONO determine its atmospheric photolysis rates, which are still being debated. In particular, in a recent field study focusing on the photolysis frequency of HONO, the absolute values of the ultraviolet absorption cross-sections have been proposed as a potential source for systematic errors. For these reasons, we have compared the absorption cross-sections for HONO in the infrared (IR) and ultraviolet (UV) by performing simultaneous measurements in both spectral regions. Assuming that the IR cross-sections (that show good agreement between different studies) are correct, our study shows a good agreement between the consistent infrared studies and some selected accurate UV spectra published previously (about 6%) while a rather large disagreement (about 22%) is observed when using other UV data sets.

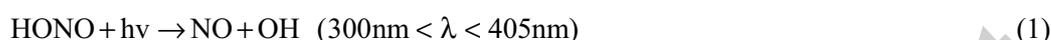
**Keywords:** absorption cross-sections; infrared; ultraviolet; nitrous acid; HONO

---

<sup>\*</sup> corresponding author. Tel: 33 (0)1 45 17 15 88 - Fax: 33 (0)1 45 17 15 64.  
E-mail address : [aline.gratien@lisa.univ-paris12.fr](mailto:aline.gratien@lisa.univ-paris12.fr)

## Introduction

Nitrous acid, HONO, is an important trace gas in tropospheric photochemistry. HONO has been observed to accumulate through the night, with concentrations occasionally as high as 15 ppb, and its photolysis (Eq. 1) enhances photooxidation processes in the morning due to the production of OH radicals, at a time of the day when other sources of OH (e.g. photolysis of O<sub>3</sub> and HCHO) are still small [1-3].



Recently, field studies have demonstrated the important role of HONO as OH radical source in the morning, when photolysis starts, but also throughout the entire day indicating the existence of a strong daytime source [4, 5].

Rural concentrations of HONO are on average around 0.6 ppb, but with daily maxima in winter up to 8 ppb [6]. The highest HONO concentrations are generally observed in polluted areas due to high concentrations of the precursor species NO<sub>2</sub>. For example, HONO concentrations of up to 10 ppb have been observed in Milan, Italy [7], and in the Los Angeles area [8]. Inside vehicles, HONO concentrations can even attain values as high as 40 ppb [9].

Despite the importance of HONO in atmospheric chemistry, the sources of tropospheric HONO and the detailed chemical mechanisms for its production are still not well understood [9-11]. In particular, modelled HONO concentrations taking into account only the gas-phase chemistry do not reproduce the observed values [12]. Thus, HONO is suggested to be formed by both homogeneous [13-14] and heterogeneous processes [9, 15-18]. For example, heterogeneous reactions on soot [19, 20], on secondary organic aerosol [21] have been studied. In these studies, HONO formation on organic aerosols [21] and on soot [20] was also excluded. In addition, the photo-sensitized formation of HONO on humic acid aerosol [22, 23] and the photochemical formation by the nitrate photolysis [24] has been proposed. The heterogeneous formation between NO<sub>2</sub> and the aromatics has been also investigated to

explain the source of HONO during the day [25, 26]. Very recently, the gas-phase reaction of electronically excited  $\text{NO}_2$  with  $\text{H}_2\text{O}$  was proposed as significant gas-phase source of HONO during the day [27, 28].

In this context, accurate measurements of tropospheric HONO concentrations are particularly important. Atmospheric HONO concentrations have been measured with various spectroscopic and chemical techniques. HONO was observed for the first time in the atmosphere in the late 1970s using Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) [8, 29, 30]. Note that atmospheric HONO concentrations can also be measured with other spectroscopic techniques, including cavity ring down spectroscopy (CRDS) and cavity-enhanced absorption spectroscopy (CEAS) [31, 32], Fourier transform spectroscopy (FTS) [33, 34], tuneable diode laser spectroscopy (TDLS) [35] and photofragmentation followed by laser-induced fluorescence (PF/LIF) detection [36]. Among the spectroscopic techniques, DOAS is the most usually employed [8, 17, 29, 30, 37]. On the other hand, nitrous acid has also been measured by chemistry techniques: denuder methods [7, 9, 38-42], diffusion scrubber [1, 43-46]. More recently, a new sensitive measurement technique (Long-Path Absorption Photometer) "LOPAP" [47, 48] has been developed that uses wet chemical sampling and photometric detection. While chemical instruments can be affected quite significantly by interferences and sampling artefacts, spectroscopic techniques are generally free of sampling artefacts and of chemical interferences, but often less sensitive than the chemical instruments, and have to deal with overlapping spectra of interfering species.

To validate atmospheric HONO measurements, several intercomparisons of different *in-situ* techniques have been performed in field campaigns, in particular between the two most commonly used methods, i.e. the DOAS and the chemical denuder techniques [7, 42, 49]. Moreover, the LOPAP technique was validated against the DOAS technique [47, 48]. The

results show good agreement [48] or significant differences [47] which are however explained by an NO<sub>2</sub> artefact of the DOAS instrument [44].

Since DOAS is the technique most usually employed to measure atmospheric HONO using its electronic bands (300-400 nm), accurate knowledge of its UV absorption cross-sections is of the utmost importance. The UV absorption cross-sections of HONO have been measured by different authors, however systematic differences of up to 26% are observed between different recent studies [50-53].

On the other hand, the first IR/UV intercomparison of Barney et al. [54, 55] has shown a good agreement between i) the different published IR absorption cross-sections [56-58] except for the study of Chan et al. [14] (cf. **Table 1**) and ii) these IR cross sections and the UV data of Bongartz et al. [51].

In addition to their importance for atmospheric measurements of HONO, the UV absorption cross-sections also determine the production of OH from HONO photolysis. The HONO photolysis frequency is indeed defined by:

$$J_{\text{HONO}} = \int \sigma_{\text{HONO}}(\lambda) \phi_{\text{HONO}}(\lambda) \psi(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

where  $\psi(\lambda)$  is the spectral actinic flux,  $\sigma(\lambda)$  and  $\phi(\lambda)$  are, respectively, the UV absorption cross-sections and the photodissociation quantum yields of nitrous acid.

As a consequence a recent field study on the HONO photolysis frequencies [59] points out that the absolute values of the UV absorption cross-sections are to be considered as a potential source for systematic errors in the photolysis frequencies.

The objective of the present study is to assess the accuracy of the different HONO absorption cross-sections in the UV (300-400 nm) that have been published previously, using the available IR cross-sections of HONO in the 740-1300 cm<sup>-1</sup> region as references and acquiring simultaneously UV and IR spectra using one single absorption cell.

## Experimental

UV and IR absorption spectra were recorded simultaneously in the same absorption cell which is an evacuable Pyrex reactor (length 6 meters, volume 977 liters) at a temperature of  $297 \pm 2$  K and in a pure nitrogen ( $N_2$ ) atmosphere at atmospheric pressure ( $1013 \pm 15$  mbar). A detailed description of this set-up is given in Doussin et al. [60]. The reactor contains two White-type multiple reflection optical systems interfaced to a Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer and to a UV-visible grating spectrometer.

### *UV-visible measurements*

The UV system consists of a light source (high-pressure xenon arc lamp Osram XBO, 450W Xe UV), a “divided-beam” system allowing correction of the intensity variations of the XBO lamp during the experiments by recording simultaneously the lamp spectrum outside of the absorption cell [61], a multi-pass White optics inside the reactor, a monochromator (HR 320, Jobin-Yvon) and a CCD array (CCD 3000, Jobin-Yvon) as detector. To reduce stray light in the spectrometer due to the very high intensity of the source in the visible region, a UG5 bandpass filter (Oriel) of 3 mm thickness is permanently placed in the light beam. Spectra were acquired between 300 and 400 nm with a spectral resolution of 0.18 nm. The wavelength scale of the UV-visible spectrometer was calibrated with reference to 30 emission lines of mercury, zinc, cesium and cadmium. For this study, the optical path length was set to 72 m (base length:  $600 \pm 1$  cm).

### *Infrared measurements*

The infrared spectra were recorded with a Fourier transform spectrometer (Bomem DA8-ME), equipped with a globar light source, a KBr beam splitter and a liquid nitrogen cooled MCT detector. The transfer optics between the FTS and the White cell were purged

with pure nitrogen to reduce atmospheric absorption by H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. Spectra were acquired between 740 and 1300 cm<sup>-1</sup> with a spectral resolution of 0.08 cm<sup>-1</sup>. The optical path length was set to 60.0 m (base length: 599.7 ± 1.0 cm) to achieve similar HONO optical depths in both the UV and IR regions.

### *Experimental procedure*

The procedure followed in each experiment started by pumping the photoreactor to 8×10<sup>-3</sup> mbar with simultaneous irradiation using UV fluorescent tubes around the cell for one hour. After the acquisition of infrared and UV reference spectra, HONO was synthesized and directly introduced into the chamber. Then, UV and IR absorption spectra of nitrous acid were simultaneously recorded. Nitrous acid samples were prepared according to a method previously described in the literature [62]. The synthesis consists in adding 50 mL (drop by drop) of a 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution to 50 mL of a 0.1 M NaNO<sub>2</sub> solution. During the synthesis, the nitrous acid was flushed into the chamber using a flow of dry nitrogen. The HONO synthesis is carried out in the dark to avoid photolysis. Although this synthesis does not produce only HONO, since it also forms NO, NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O by self-reactions [14], this is not a problem since the approach of the present study was to compare the UV and IR nitrous acid absorption coefficients by simultaneous measurements, which is independent of the absolute HONO concentrations.

### **Results**

A total of 10 intercomparison experiments using different nitrous acid concentrations were performed by simultaneously acquiring UV and IR spectra. **Figures 1 and 2** show examples of these spectra.

In the IR spectra, residual H<sub>2</sub>O bands interfere with the HONO absorption, particularly in the 1200-1300 cm<sup>-1</sup> region. The subtraction of the H<sub>2</sub>O absorption proved to be difficult even when using a reference spectrum of pure H<sub>2</sub>O recorded under similar conditions with our setup: the resulting spectrum still contains small residual water lines in the 1220-1300 cm<sup>-1</sup> region, as shown in **Figure 1**.

In the UV region, the main interference with the HONO absorption bands is caused by NO<sub>2</sub> which adsorbs in the same spectral range; the UV absorption coefficients of NO<sub>2</sub> are known with an accuracy of about 2% [63]. For the present study, the UV absorption coefficients of NO<sub>2</sub> recorded with the SCIAMACHY instrument were used as reference [64]. To solve the problem of overlapping UV absorbers, a numerical approach was employed using a script mode of the spectroscopic software DOASIS [65]. This software can separate spectra of chemical mixtures into spectral components (here NO<sub>2</sub> and HONO), and thus to extract from these spectra the concentrations of the two species using literature cross-sections [46-48, 59, 60], as shown in **Figure 2**. It is important to stress the absence of any other absorber in the spectral range considered here, as shown by the residuals. For example, in the spectrum presented in **Figure 2**, the observed concentration of NO<sub>2</sub> is  $(1.6 \pm 0.1) \times 10^{14}$  molecule cm<sup>-3</sup> using the reference cross-sections of Bogumil et al. [64]. It is important to mention that the NO<sub>2</sub> reference used here is free of HONO contaminations. Note that for HONO, the concentration (in the spectrum presented in **Figure 2**) is

- $(8.00 \pm 0.07) \times 10^{13}$  molecule.cm<sup>-3</sup> when the cross-sections of Bongartz et al. [51] are used,
- $(8.19 \pm 0.08) \times 10^{13}$  molecule.cm<sup>-3</sup> when the cross-sections of Stutz et al. [53] are used, and

- $(1.00 \pm 0.01) \times 10^{14}$  molecule.cm<sup>-3</sup> when the cross-sections of Brust et al. [52] are used.

Using the simultaneous measurements made in our experiments, one can compare the UV and IR integrated band intensities (IBI) which are derived from the Beer-Lambert law. The IR integrated band intensities (IBI<sub>IR</sub>) are calculated by

$$\int A_{\text{IR}} \cdot d\bar{\nu} = \int \sigma_{\text{IR}} \cdot d\bar{\nu} \cdot l_{\text{IR}} \times C \quad \text{with} \quad \int \sigma_{\text{IR}} \cdot d\bar{\nu} = \text{IBI}_{\text{IR}}$$

where  $A_{\text{IR}}$  is the IR absorbance (base e) at each wavenumber  $\bar{\nu}$ ,  $\sigma_{\text{IR}}$  is the IR absorption cross-section at each wavenumber  $\bar{\nu}$  (in cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>),  $l_{\text{IR}}$  is the IR optical path length (in cm), and  $C$  is the HONO concentration (in molecule cm<sup>-3</sup>).

The quantities  $\frac{\int A_{\text{IR}} \times d\bar{\nu}}{l_{\text{IR}}}$  were calculated for the ten intercomparison experiments carried out in this study. The measured absorbances were integrated over the spectral regions 740-820 cm<sup>-1</sup>, 820-900 cm<sup>-1</sup>, and 1220-1300 cm<sup>-1</sup>. In the UV region, the concentration of HONO was determined by the DOASIS software (see above) from each UV spectra recorded at the same time as the IR spectra. The average HONO concentrations multiplied by the average of the UV integrated band intensities (IBI<sub>325-390 nm</sub>) of Bongartz et al. [51], Stutz et al. [53] and Brust et al. [52] were calculated for the ten experiment. According to the Beer-Lambert law, the

average of [HONO]×IBI<sub>UV</sub> is equal as  $\frac{\int A_{\text{UV}} \times d\lambda}{l_{\text{UV}}}$  where  $A_{\text{uv}}$  is the UV absorbance (base e)

at each wavelength  $\lambda$  and  $l_{\text{UV}}$  is the UV optical path length (in cm). In **Figure 3**, the quantities

$\frac{\int A_{\text{IR}} \times d\bar{\nu}}{l_{\text{IR}}}$  are plotted as a function of  $\frac{\int A_{\text{UV}} \times d\lambda}{l_{\text{UV}}}$ . According to the Beer-Lambert law, the

slope of the straight line corresponds to the ratio IBI<sub>IR</sub>/IBI<sub>UV</sub> (in nm cm<sup>-1</sup>). The

intercomparison experiments give the ratios  $\text{IBI}_{740-820 \text{ cm}^{-1}} / \text{IBI}_{325-390 \text{ nm}} = 2.49 \pm 0.12 \text{ nm.cm}^{-1}$ ,

$IBI_{820-900\text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390\text{ nm}} = 2.27 \pm 0.10\text{ nm.cm}^{-1}$  and  $IBI_{1220-1300\text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390\text{ nm}} = 2.70 \pm 0.20$   
 $\text{nm.cm}^{-1}$ . The internal consistency of the data of the present study is very good, about 2%,  
 showing that the linearity of absorption is clearly fulfilled. The ratios  $IBI_{\text{IR}}/IBI_{\text{UV}}$  obtained in  
 this work are then compared with the ratio  $IBI_{\text{IR}}/IBI_{\text{UV}}$  derived from the IR/UV  
 intercomparaison of Barney et al. [54, 55] (see **Table 2**). The errors quoted take into account  
 the uncertainties on the linear regression (twice the standard deviation), those of the  
 determination of the concentration by the DOASIS software, as well as systematic errors  
 (optical path lengths, stray light). Consequently, the various ratios are known with an  
 accuracy of 5%. This is sufficient to conclude on the coherence between IR and UV cross  
 sections because the HONO UV cross-sections published by Brust et al. [52] are about 22%  
 smaller than those published by Stutz et al. [53] and Bongartz et al. [51]

## Discussion

From the results of **Table 2** it appears that there is good consistency between our  
 intercomparaison IR/UV and the study of Barney et al. [54, 55] concerning the 740-820 and  
 820-900  $\text{cm}^{-1}$  spectral regions. For the 1200-1300  $\text{cm}^{-1}$  region, the two studies are consistent  
 when taking into account the uncertainties (although a difference of about 12% is observed).  
 This difference can be explained by the subtraction procedure of residual water lines not  
 carried out correctly in 1220-1300  $\text{cm}^{-1}$  region as shown in **Figure 1**. In the following, only  
 the 740-900  $\text{cm}^{-1}$  spectral region will be used for comparisons.

After having verified the agreement with the first IR/UV intercomparaison of Barney et  
 al. [54, 55], one can now calculate the UV integrated band intensities ( $IBI_{325-390\text{ nm}}$ ), which are  
 derived from the ratio  $IBI_{\text{IR}}/IBI_{\text{UV}}$  of this study and the available IR cross-sections of HONO  
 in the 740-900  $\text{cm}^{-1}$  region. **Table 3** compares the UV integrated band intensities obtained in

this work with the values available in the literature. The errors quoted take into account the uncertainties on the ratio  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  of this study and those of the IR cross-sections of HONO published in the literature. From the results of this table, the following observations can be made:

- The IR integrated band intensities by Kagann and Maki [57] and Hurley [56] are consistent when taking into account the uncertainties that are reflected in our different  $IBI_{UV}$  quoted in **Table 3**. Moreover, the study of Barney et al. [54, 55] has demonstrated good agreement between the IR cross-sections of Kagann and Maki [57], Sakamaki et al. [58] and Hurley [56]. Consequently, one can conclude that there is an excellent agreement between the different IR studies.
- There are systematic differences between the different UV studies [51-53] that are reflected in the different UV integrated band intensities  $IBI_{UV}$  shown in **Table 3**. Indeed, the cross-sections published by Bongartz et al. [51] and by Stutz et al. [53] are about 22% higher than those published by Brust et al. [52].
- There is good consistency between the studies of Bongartz et al. [51] and of Stutz et al. [53] and the UV integrated band intensity  $IBI_{UV}$  of the present study, determined from the simultaneous infrared spectra together with the infrared integrated band intensities  $IBI_{IR}$  published by Hurley [56] and Kagann and Maki [57] when taking into account the uncertainties. Thus, our measurements support strongly the IUPAC [66] and JPL [67] databases that recommend the UV cross-sections of Bongartz et al. [51] and Stutz et al. [53], respectively.
- A difference of about 22% is observed between our  $IBI_{UV}$  and that published by Brust et al. [52]. If one assumes that the infrared data as well as our results are correct one can conclude that the UV cross-sections of Brust et al. [52] are underestimated by about 22%. The results of the present study confirm the intercomparison study of

Kleffmann et al. [48] where the authors concluded that the cross sections of Brust et al. [52] are most probably affected by some unknown errors. The reasons for this discrepancy are not perfectly clear but there is a possible artefact from the chemical quantification method (J. Kleffmann, private communication [68]) and a possible stray light problem with the used UV spectrometer (J. Kleffmann, private communication [69]).

In conclusion, the present study demonstrates that the UV cross-sections of Brust et al. [52] are too small by about 22% and that the UV cross-sections of Bongartz et al. [51] and of Stutz et al. [53] are in agreement with the different IR cross-sections to within 6%.

### **Implications for atmospheric chemistry**

From the results of the present study it appears better to use the UV cross-sections of Bongartz et al. [51] or of Stutz et al. [53] in order to correctly measure atmospheric HONO or to calculate its photolysis rates. For example, it is the case in the study of Gherman et al. [32] which used the cross sections of Stutz and al. [53] to measure nitrous acid by incoherent broadband cavityenhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS). Accordingly, the possible underestimation of the UV cross-sections of Brust et al. [52] has important consequences on atmospheric chemistry since these data are commonly used for atmospheric HONO measurements and for photolysis rate calculations. For example, Taylor et al. [70] used the cross sections published by Brust et al. [52] to determine the initial concentration of OH radicals. Consequently, these experiments tend to underestimate the concentration of OH radicals.

Furthermore, in the intercomparison study by Kleffmann et al. [58], an excellent agreement was obtained between chemical methods (LOPAP, denuders) and DOAS. For the

DOAS measurements in these comparisons, the cross-sections of Stutz et al. [53] were used. Although in the study published by Spindler et al. [42], the cross-sections of Stutz et al. [53] were also used, a factor of four higher concentration between the denuder system and DOAS was observed. The difference is caused by chemical interferences of the denuder. Heland et al. [41] reported systematically lower (approximately 13%) concentrations of HONO measured by DOAS when performing intercomparison measurements with a LOPAP instrument, however the UV reference spectrum used to measure HONO by DOAS in this study is also the one published by Stutz et al. [53]. Consequently, the difference is not caused by the HONO cross section but by a NO<sub>2</sub> interference artefact in the DOAS instrument.

Concerning the photolysis rates and oscillator strength (i.e. integrated UV cross sections), it is important to mention that very recently Wall et al. [59] proposed the absolute values of the UV absorption cross-sections of HONO as a potential source of systematic errors. More precisely, Wall et al. [59] suggested that the actual oscillator strength for the electronic bands of HONO should on average be 19.1% higher than the value reported by Bongartz et al. [50, 51]. However, according to the present study, the HONO cross-sections of Bongartz et al. [51] are consistent with independent infrared studies and also in agreement to within 5% with the most recent UV cross-sections of Stutz et al. [53].

**Conclusion**

Simultaneous measurements of HONO absorption spectra in the IR and UV spectral ranges have been performed to evaluate the consistency of absorption cross-sections in both spectral regions. Our IR/UV intercomparison is in good agreement with that of Barney et al. [54, 55]. Assuming that the infrared data are correct, this study shows that the Brust et al. [52] cross-sections are underestimated by about 22% and confirms that the UV cross-sections of Bongartz et al. [50, 51] and of Stutz et al. [53] recommended by the JPL [67] and IUPAC [66] databases are indeed the most accurate ones.

Accepted manuscript

**Acknowledgment**

This work has been supported by the French National Programme of Atmospheric Chemistry (PN-LEFE CHAT) and by the European Community within the 6th Framework Programme, section "Support for Research Infrastructure – Integrated Infrastructure Initiative": EUROCHAMP. The authors also thank IUP Heidelberg group for free access to DOASIS software. We wish to thank M. Hurley, J. Kleffmann, L. Wingen and B. J. Finlayson-Pitts for helpful discussions.

Accepted manuscript

## References

- [1] Harrison RM, Peak JD, Collins GM. Tropospheric cycle of nitrous acid. *JGR* 1996; 101: 14,429-14,439.
- [2] Aliche B, Geyer A, Hofzumahaus A, Holland F, Konrad S, Patz HW, Schäfer J, Stutz J, Volz-Thomas A, Platt U. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. *JGR* 2003; 108: 8247-8264.
- [3] Aumont B, Chervier F, Laval S. Contribution of HONO sources to the NO<sub>x</sub>/HO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub> chemistry in the polluted boundary layer. *Atmos. Environ.* 2003; 37: 487-498.
- [4] Kleffmann, J, Gavriiloaiei T, Hofzumahaus A, Holland F, Koppmann R, Rupp L, Schlosser E, Siese M, Wahner A. Daytime formation of nitrous acid: a major source of OH radicals in a forest. *Geophys. Res. Lett.* 2005; 32: L05818.
- [5] Acker K, Möller D, Wieprecht W, Meixner FX, Bohn B, Gilge S, Plass-Dülmer C, Berresheim H. Strong daytime production of OH from HNO<sub>2</sub> at a rural mountain site. *Geophys. Res. Lett.* 2006; 33: L02809.
- [6] Lammel G, Cape JN. Nitrous acid and nitrite in the atmosphere. *Chem. Soc. Rev.* 1996; 25: 361-369.
- [7] Febo A, Perrino C, Allegrini I. Measurement of nitrous acid in Milan, Italy, by DOAS and diffusion denuders. *Atmos. Environ.* 1996; 30: 3599-3609.
- [8] Harris GW, Carter WPL, Winer AM, Pitts JN Jr, Platt U, Perner D. Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for predictions of ozone-precursor relationships. *Environ.Sci. Technol* 1982; 16: 414-419.
- [9] Febo A, Perrino C. Measurement of high concentration of nitrous acid inside automobiles. *Atmos. Environ.* 1995; 29: 345-351.
- [10] Calvert JG, Yarwood G, Dunker, A.M., An evaluation of the mechanism of nitrous acid formation in the urban atmosphere. *Research on Chemical Intermediates* 1994; 20: 463-502.
- [11] Finlayson-Pitts BJ, Wingen LM, Sumner AL, Syomin D, Ramazan, K.A., The heterogeneous hydrolysis of NO<sub>2</sub> in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism. *PCCP*. 2003; 5: 223-242.
- [12] Vogel B, Vogel H, Kleffmann J, Kurtenbach R. Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid - Part II. Model simulations and indications for a photolytic source. *Atmos. Environ.* 2003; 37: 2957-2966.
- [13] Pagsberg P, Bjergbakke E, Ratajczak E, Sillesen A. Kinetics of the gas phase reaction OH+NO(+M) --> HONO(+M) and the determination of the UV absorption cross sections of HONO. *Chem. Phys. Lett.* 1997; 272: 383-390.
- [14] Chan WH, Nordstrom RJ, Calvert JG, Shaw JH. Kinetic study of HONO formation and decay reactions in gaseous mixtures of HONO, NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.* 1976; 10: 674-682.
- [15] Kurtenbach R, Becker KH, Gomes JAG, Kleffmann J, Lörzer JC, Spittler M, Wiesen P, Ackermann R, Geyer A, Platt U. Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel. *Atmos. Environ.* 2001; 35: 3385-3394.
- [16] Harrison RM, Kitto AMN. Evidence for a surface source of atmospheric nitrous Acid. *Atmos. Environ.* 1994; 28: 1089-1094.
- [17] Reisinger AR, Observation of HNO<sub>2</sub> in the polluted winter atmosphere: possible heterogeneous production on aerosols. *Atmos. Environ.* 2000; 34: 3865-3874.
- [18] Saliba NA, Mochida M, Finlayson-Pitts BJ, Laboratory studies of sources of HONO in polluted urban atmospheres. *Geophys. Res. Lett.* 2000; 27: 3229-3232.

- [19] Ammann M, Kalberer M, Jost DT, Tobler L, Rössler E, Piguet D, Gägler HW, Baltensperger U. Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses. *Nature* 1998; 395: 157-160.
- [20] Arens F, Gutzwiller L, Baltensperger U, Gaggeler HW, Ammann M. Heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> on diesel soot particles *Environ. Sci. Technol.* 2001; 35 : 2191-2199.
- [21] Bröske R, Kleffmann J, Wiesen P. Heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> on secondary organic aerosol surfaces: A possible source of nitrous acid (HONO) in the atmosphere? *Atmos. Chem. Phys.* 2003; 3: 469-474.
- [22] Stemmler K, Ammann M, Donders C, Kleffmann J, George C. Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid. *Nature* 2006; 440: 195-198.
- [23] Stemmler K, Ammann M, Elshorbany Y, Kleffmann J, Ndour M, D'Anna B, George C, Bohn B. Light induced conversion of nitrogen dioxide into nitrous acid on submicron humic acid aerosol. *ACPD* 2007; 7: 4035-4064.
- [24] Zhou X, He Y, Huang G, Thornberry TD, Carroll MA, Bertman SB. Photochemical production of nitrous acid on glass sample manifold surface. *Geophys. Res. Lett.* 2002; 14 :1681-1685.
- [25] Lahoutifard N, Ammann M, Gutzwiller L, Ervens B, George C. The impact of multiphase reactions of NO<sub>2</sub> with aromatics: a modelling approach. *Atmos. Chem. Phys.* 2002; 2: 215-226.
- [26] George C, Strekowski RS, Kleffmann J, Stemmler K, Ammann M. Photoenhanced uptake of gaseous NO<sub>2</sub> on solid organic compounds: a photochemical source of HONO? *Faraday Discuss.* 2005; 130: 195-210.
- [27] Wennberg PO, Dabdub D. Rethinking ozone production. *Science* 2008; 319: 1624-1625.
- [28] Li S, Mathews J, Sinha A. Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Science* 2008; 319: 1657-1660.
- [29] Platt U, Perner D. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.* 1979; 6: 917-920.
- [30] Platt U, Perner D, Harris GW, Winer AM, Pitts JN Jr. Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption. *Nature* 1980; 285: 312-314.
- [31] Wang L, Zhang J. Detection of Nitrous Acid by Cavity Ring-Down Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 2000; 34 : 4221-4227.
- [32] Gherman T, Venables DS, Vaughan S, Orphal J, Ruth AA. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to HONO and NO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.* 2008; 42: 890-895.
- [33] Hanst PL, Wong NW, Bragin J. A long-path infrared study of Los-Angeles smog. *Atmos. Environ.* 1982; 16: 969-981.
- [34] Tuazon EC, Winer AM, Graham RA, Pitts Jr JN., Atmospheric measurements of trace pollutants by kilometers-pathlength FT-IR spectroscopy. *Advances in Environ. Sci. Technol.* 1980; 10: 259-300.
- [35] Schiller CL, Locquiao S, Johnson TJ, Harris GW. Atmospheric measurements of HONO by tunable diode-laser absorption spectroscopy. *J. Atmos. Chem.* 2001; 40: 275-293.
- [36] Rodgers MO, Davis DD. A UV-photofragmentation/laser-induced fluorescence sensor for the atmospheric detection of HONO. *Environ. Sci. Technol.* 1989; 23: 1106-1112.
- [37] Andrés-Hernández MD, Notholt J, Hjorth J, Schrems O. A DOAS study on the origin of nitrous acid at urban and non-urban sites. *Atmos. Environ.* 1996; 30: 175-180.
- [38] Sjödin A, Ferm M. Measurements of nitrous acid in urban area. *Atmos. Environ.* 1985; 19: 985-992.

- [39] Febo A, Perrino C, Cortiello M. A denuder technique for the measurement of nitrous acid in urban atmospheres. *Atmos. Environ.* 1993; 27A: 1721-1728.
- [40] Simon PK, Dasgupta PK. Continuous automated measurement of gaseous nitrous and nitric acids and particulate nitrite and nitrate. *Environ. Sci. Technol.* 1995; 29: 1534-1541.
- [41] Genfa Z, Slanina S, Boring CB, Jongejan PAC, Dasgupta PK. Continuous wet denuder measurements of atmospheric nitric and nitrous acids during the 1999 Atlanta supersite. *Atmos. Environ.* 2003; 37: 1351-1364.
- [42] Spindler G, Hesper J, Brüggemann E, Dubois R, Müller T, Herrmann H. Wet annular denuder measurements of nitrous acid: laboratory study of the artefact reaction of NO<sub>2</sub> with S(IV) in aqueous solution and comparison with field measurements. *Atmos. Environ.* 2003; 37: 2643-2662.
- [43] Kanda Y, Taira M. Chemiluminescent method for continuous monitoring of nitrous acid in ambient air. *Anal. Chem.* 1990; 62: 2084-2087.
- [44] Vecera Z, Dasgupta PK. Measurement of ambient nitrous acid and a reliable calibration source for gaseous nitrous acid. *Environ. Sci. Technol.* 1991; 25: 255-260.
- [45] Zhou X, Qiao H, Deng G, Civerolo K. A method for the measurement of atmospheric HONO based on DNPH derivatization and HPLC analysis. *Environ. Sci. Technol.* 1999; 33: 3672-3679.
- [46] Huang G, Zhou X, Deng G, Qiao H, Civerolo K. Measurement of atmospheric nitrous acid and nitric acid. *Atmos. Environ.* 2002; 36: 2225-2235.
- [47] Heland J, Kleffmann J, Kurtenbach R, Wiesen P. A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HONO) in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 2001; 35: 3207-3212.
- [48] Kleffmann J, Lörzer JC, Wiesen P, Kern C, Trick S, Volkamer R, Rodenas M, Wirtz K. Intercomparison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO). *Atmos. Environ.* 2006; 40: 3640-3652.
- [49] Appel BR, Winer AM, Tokiwa Y, Biermann H. Comparison of atmospheric nitrous acid measurements by annular denuder and differential optical absorption systems. *Atmos. Environ.* 1990; 24A: 611-616.
- [50] Bongartz A, Kames J, Welter F, Schurath U. Near-UV absorption cross-sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid. *J. Phy. Chem.* 1991; 95: 1076-1082.
- [51] Bongartz A, Kames J, Schurath U, George C, Mirabel P, Ponche JL. Experimental determination of HONO mass accommodation coefficients using two different techniques. *J. Atmos. Chem.* 1994; 18: 149-169.
- [52] Brust AS, Becker KH, Kleffmann J, Wiesen P. UV absorption cross sections of nitrous acid. *Atmos. Environ.* 2000; 34: 13-19.
- [53] Stutz J, Kim ES, Platt U, Bruno P, Perrino C, Febo A. UV-visible absorption cross sections of nitrous acid. *JGR* 2000; 105: 14585-14592.
- [54] Barney WS, Wingen LM, Lakin MJ, Brauers, T, Stutz, J, Finlayson-Pitts, BJ. Infrared absorption cross-section measurements for nitrous acid (HONO) at room temperature. *J. Phys. Chem.* 2000; 104: 1692-1699.
- [55] Barney WS, Wingen LM, Lakin MJ, Brauers T, Stutz J, Finlayson-Pitts B.J. Infrared absorption cross-section measurements for nitrous acid (HONO) at room temperature. Additions and corrections. *J. Phy. Chem.* 2001; 105: 16.
- [56] Hurley M. Private communication. 2007
- [57] Kagann RH, Maki AG. Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands. *JQSRT* 1983; 30: 37-44.

- [58] Sakamaki F, Hatakeyama S, Akimoto H. Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in a smog chamber. *Int. J. Chem. Kinetics*. 1983; 15: 1013-1029.
- [59] Wall KJ, Schiller CL, Harris GW. Measurements of the HONO photodissociation constant. *J. Atmos. Chem.* 2006; 55: 31-54.
- [60] Doussin JF, Ritz D, Durand-Jolibois R, Monod A, Carlier P. Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry : new developments in the analytical device. *Analysis* 1997; 25: 236-242.
- [61] Picquet-Varrault B, Orphal J, Doussin JF, Carlier P, Flaud JM. Laboratory intercomparison of the ozone absorption coefficients in the mid-infrared (10 $\mu$ m) and ultraviolet (300-350 nm) spectral regions. *J. Atmos Chem. A.* 2005; 109: 1008-1014.
- [62] Cox RA. Photolysis of nitrous acid in the presence of carbon monoxide and sulfur dioxide. *J. Photochem.* 1974; 3: 291-304.
- [63] Orphal J. A critical review of the absorption cross-sections of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the 240-790 nm region. *J. Photochem. Photobiol. A* 2003; 157: 185-209.
- [64] Bogumil K, Orphal J, Homann T, Voigt S, Spietz P, Fleischmann OC, Vogel A, Hartmann M, Kromminga H, Bovensmann H, Frerick J, Burrows JP. Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230-2380 nm region. *J. Photochem. Photobiol. A* 2003; 157: 167-184.
- [65] Kraus S, Geyer A. DOASIS Jscript programming description. Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg <http://www.iup.uni-heidelberg.de/bugtracker/projects/doasis/>. 2001;
- [66] Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, Crowley JN, Hampson RF, Jr, Kerr JA, Rossi MJ, Troe J. *Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry*, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, Web version July 2004.
- [67] Sander SP, Golden DM, Kurylo MJ, Moortgat GK, Wine PH, Ravishankara AR, Kolb CE, Molina MJ, Finlayson-Pitts BJ, Huie RE, Orkin VL. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 15*. JPL Publication 06-2, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2006.
- [68] Kleffmann J. Private communication. 2007
- [69] Kleffmann J. Private communication. 2005 (published in the "MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of gaseous molecules")
- [70] Taylor PH, Yamada T, Neuforth A. Kinetics of OH radical reactions with dibenzo-p-dioxin and selected chlorinated dibenzo-p-dioxins *Chemosphere* 2005; 58: 243-252.

### Figure Captions

**Figure 1:** Infrared spectrum of HONO (resolution:  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ ) and example of water subtraction from the spectrum. Asterisks (\*) indicate position of some  $\text{H}_2\text{O}$  lines. After the subtraction, some residual water lines still remain in  $1220\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$  region.

**Figure 2:** Ultraviolet spectrum of a HONO/ $\text{NO}_2$  mixture (resolution:  $0.18 \text{ nm}$ ) and example of DOASIS analysis, using the  $\text{NO}_2$  reference spectrum published by Bogumil et al. [64] and the HONO reference spectrum published by Bongartz et al. [51]. This software separates mixed spectra into components, here  $\text{NO}_2$  and HONO, and determines from the spectra of the literature cross-sections the concentrations of these two species. In this spectrum, there are  $[\text{HONO}] = (8.00 \pm 0.07) \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$  and  $[\text{NO}_2] = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3}$ . Note the absence of any other absorber in this spectral range as observed in the residual.

**Figure 3:** IR versus UV integrated optical depths of nitrous acid. Ten inter-comparison experiments were performed by simultaneously acquiring UV and IR spectra, giving the ratios  $\text{IBI}_{740\text{-}820 \text{ cm}^{-1}} / \text{IBI}_{325\text{-}390 \text{ nm}} = 2.49 \pm 0.12 \text{ nm.cm}^{-1}$ ,  $\text{IBI}_{820\text{-}900 \text{ cm}^{-1}} / \text{IBI}_{325\text{-}390 \text{ nm}} = 2.27 \pm 0.10 \text{ nm.cm}^{-1}$  and  $\text{IBI}_{1220\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}} / \text{IBI}_{325\text{-}390 \text{ nm}} = 2.70 \pm 0.20 \text{ nm.cm}^{-1}$ . The errors quoted take into account the uncertainties in the linear regressions ( $2\sigma$ ), those of the concentration determination estimated by the DOASIS software, as well as systematic errors (optical path lengths, stray light).

**Table 1:** Integrated cross sections IBI and cross sections  $\sigma$  at  $852\text{ cm}^{-1}$  of HONO

Reference	$\sigma \times 10^{19} (\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1})$	IBI $\times 10^{17} (\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1})$		
	$852\text{ cm}^{-1}$	$740\text{-}820\text{ cm}^{-1}$	$820\text{-}900\text{ cm}^{-1}$	$1220\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$
Chan et al. [14]	$8.7 \pm 0.9$	-	-	-
Sakamaki et al. [58]	6.58	-	-	-
Kagann and Maki [57]	-	$1.5 \pm 0.2$	$1.30 \pm 0.19$	$1.9 \pm 0.2$
Hurley [56]	-	$1.48 \pm 0.07^a$	$1.43 \pm 0.07^a$	$2.08 \pm 0.10^a$
Barney et al. [54, 55]*	$6.2 \pm 0.7$	$1.6 \pm 0.3$	$1.45 \pm 0.14$	$1.9 \pm 0.2$

\* : IR/UV intercomparaison with the UV spectrum of Bongartz et al. [51]

a : uncertainties of  $\approx 5\%$  were supposed

**Table 2:** Comparison of IR/UV integrated band intensities of this study with the ratio  $IBI_{IR}/IBI_{UV}$  derived from the IR/UV intercomparison of Barney et al. [54, 55]

<b>Spectral regions used for the integrated band intensities</b>	<b>This work</b>	Barney et al. [54, 55]	<b>Relative differences</b>
$IBI_{740-820\text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390\text{ nm}}$	<b><math>2.49 \pm 0.12</math></b>	$2.60 \pm 0.50$	4 %
$IBI_{820-900\text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390\text{ nm}}$	<b><math>2.27 \pm 0.10</math></b>	$2.32 \pm 0.22$	2 %
$IBI_{1220-1300\text{ cm}^{-1}} / IBI_{325-390\text{ nm}}$	<b><math>2.70 \pm 0.20</math></b>	$3.04 \pm 0.32$	12 %

*Note: All ratios  $IBI_{IR} / IBI_{UV}$  are given in units of (nm/cm).*

**Table 3:** Integrated band intensities ( $IBI_{UV}$ ) of HONO (in  $10^{-18}$   $\text{cm}^2$   $\text{molecule}^{-1}$   $\text{nm}^{-1}$ ) in the 325-390 nm spectral region

<b><math>IBI_{UV}</math> obtained in this study using</b>		<b><math>IBI_{UV}</math> from the study of</b>		
<b>the IR reference data of</b>				
Kagann and Maki [57]	Hurley [56]	Bongartz et al. [51]	Brust et al. [52]	Stutz et al. [53]
<b><math>5.9 \pm 1.1</math></b>	<b><math>6.12 \pm 0.70</math></b>	<b><math>6.24 \pm 0.31</math></b>	<b><math>4.8 \pm 0.4</math></b>	<b><math>5.9 \pm 0.3</math></b>

Accepted manuscript

Fig. 1

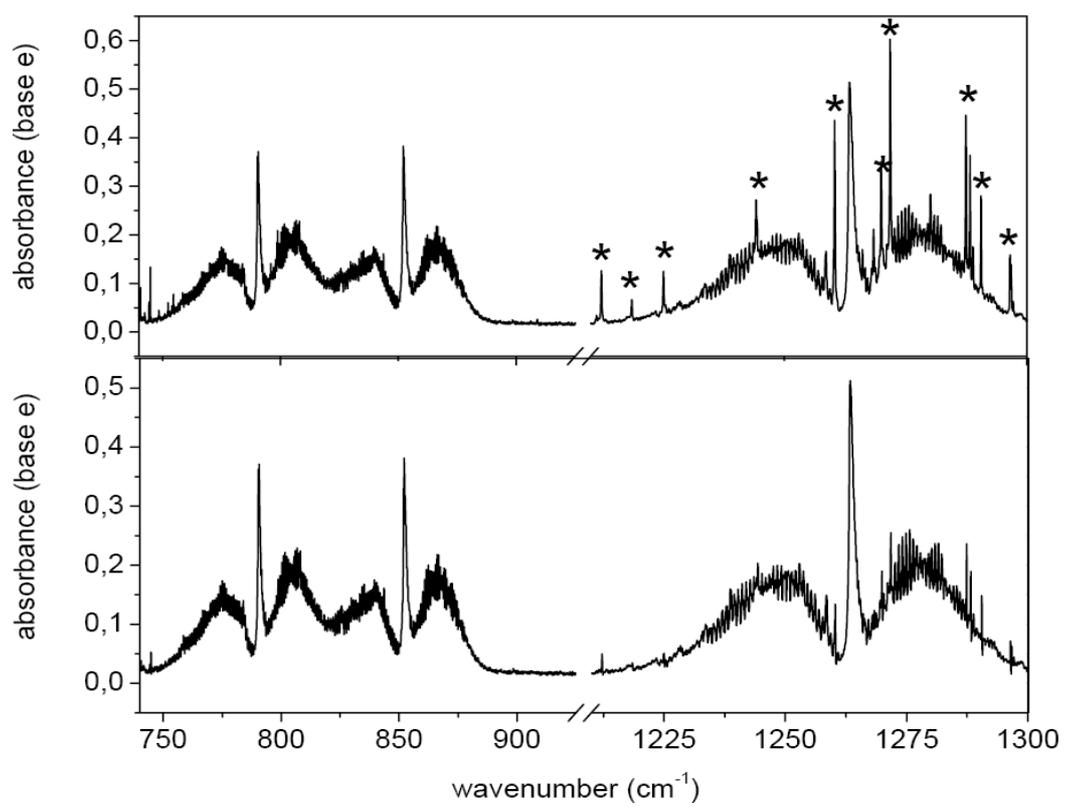
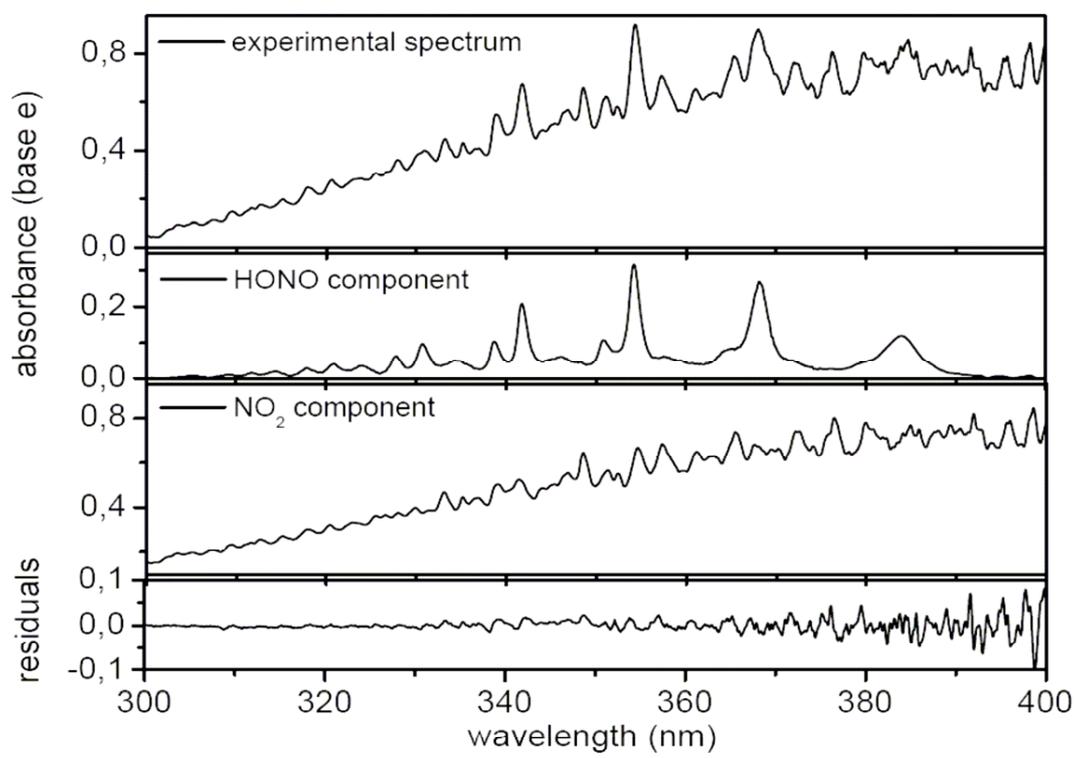
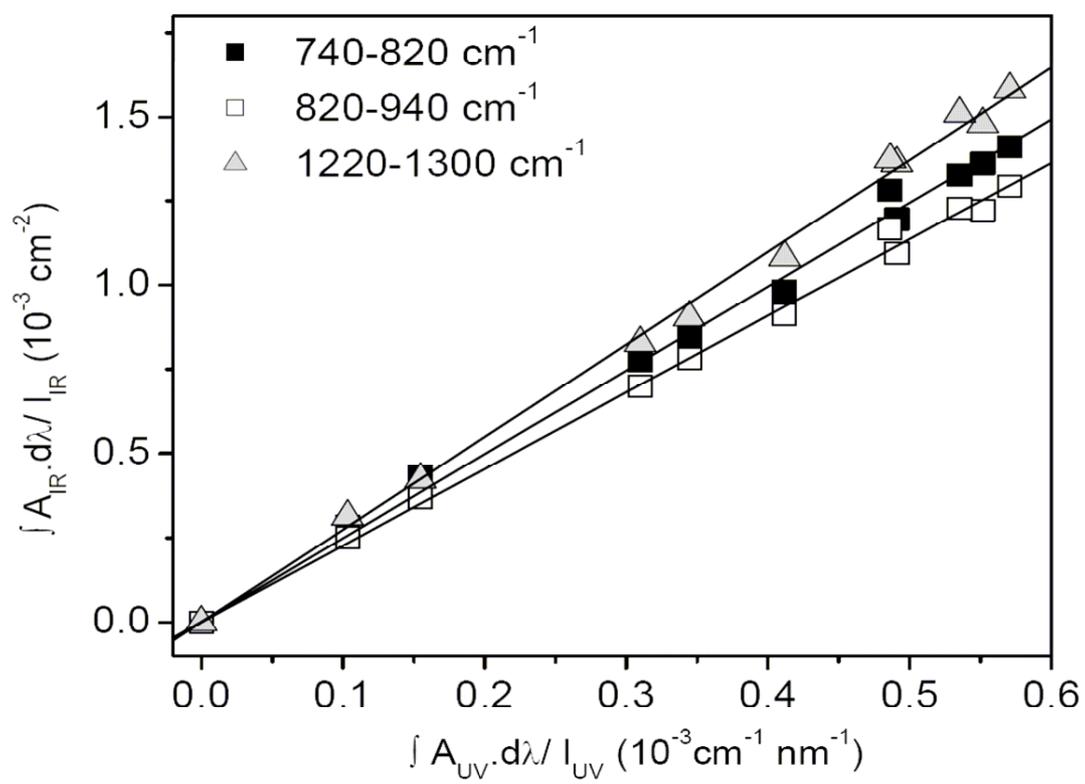


Fig. 2



Accepted n.

Fig. 3



## Abstract

Optical measurements of atmospheric minor constituents are carried using spectrometers working in different spectral ranges by ground, air or satellite instruments. However, the analysis and interpretation of the corresponding atmospheric spectra require good knowledge of the spectroscopic parameters. Moreover, spectroscopic measurements in laboratory are generally performed in a spectral region (IR or UV) and little of laboratory study has ever verified the consistency between the cross-sections in UV and IR. It is then difficult to compare atmospheric profiles measured in different regions.

Consequently, the aim of the study was to intercalibrate spectra in the infrared and ultraviolet regions, by determining and/or checking the coherence of the cross section published in the literature. The experiments were performed at LISA by acquiring simultaneously UV and IR spectra at room temperature and atmospheric pressure using a common optical cell.

This work relates to three atmospheric key species : formaldehyde (and its isotopes), ozone and nitrous acid. These compounds play a fundamental role in atmospheric physico-chemistry since they constitute the sources of the principal oxidant of the atmosphere: the hydroxyl radical.

This laboratory work enables to have precise and coherent spectra of ozone, formaldehyde and nitrous acid in the mid-infrared and UV-visible regions in order to improve the precision of their measurements.

## Résumé

Les mesures des constituants mineurs de l'atmosphère sont souvent réalisées à partir du sol, d'avions, de ballons ou encore par les satellites. Celles-ci sont effectuées régulièrement par des spectromètres fonctionnant dans des régions spectrales différentes, en particulier dans les domaines UV-visible et infrarouge. Or, l'analyse et l'interprétation des spectres atmosphériques requièrent une bonne connaissance des paramètres spectroscopiques. Cependant, les mesures de ces paramètres sont généralement effectuées dans un domaine spectral donné (IR ou UV) et peu d'études de laboratoire ont vérifié la cohérence entre les sections efficaces UV et IR. Il est alors difficile de comparer des profils atmosphériques déduits de mesures effectuées dans différents domaines.

Le but de cette étude est donc d'intercalibrer les spectres UV et IR de composés atmosphériques en déterminant et/ou en vérifiant la cohérence des sections efficaces publiées dans la littérature. Ces expériences ont été effectuées dans la chambre de simulation du LISA, en acquérant simultanément des spectres UV et IR à température ambiante et à pression atmosphérique au sein d'une cellule optique commune.

Ce travail a porté sur trois molécules clés atmosphériques : le formaldéhyde (et ses isotopes), l'ozone et l'acide nitreux. Ces composés jouent un rôle fondamental dans la physico-chimie atmosphérique puisqu'ils constituent les sources du principal oxydant de l'atmosphère : le radical hydroxyle.

Ce travail de laboratoire a permis ainsi d'obtenir des spectres précis et cohérents de l'ozone, du formaldéhyde et de l'acide nitreux dans le moyen infrarouge et l'UV-visible afin d'améliorer la précision de leurs mesures.