



HAL
open science

Développements d'instrumentations lasers (QCL, DFG) dédiés à la métrologie d'espèces d'intérêt atmosphérique (CH , HONO)

Rabih Maamary

► **To cite this version:**

Rabih Maamary. Développements d'instrumentations lasers (QCL, DFG) dédiés à la métrologie d'espèces d'intérêt atmosphérique (CH , HONO). Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2014. Français. NNT : 2014DUNK0376 . tel-01283057

HAL Id: tel-01283057

<https://theses.hal.science/tel-01283057v1>

Submitted on 4 Mar 2016

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.

Développements d'instrumentations à lasers (QCL, DFG) dédiées à la métrologie d'espèces d'intérêt atmosphérique (CH₄, HONO)

THESE

Présentée

Devant l'Université de Lille Nord de France / Université du Littoral Côte d'Opale

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université

Discipline : **PHYSIQUE**

par

Rabih MAAMARY

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère

Soutenue le 15 Décembre 2014

A. VICET	Maître de conférences, HDR	Université de Montpellier 2	Rapportrice
G. DURRY	Professeur	Université de Reims	Rapporteur
T. HUET	Professeur	Université de Lille 1	Examinatrice
M. RAYBAUT	Ingénieur de Recherche	ONERA	Examinatrice
Y.V. TE	Maître de conférences	Université Pierre et Marie Curie	Examineur
E. FERTEIN	Ingénieur de Recherche	Université du Littoral Côte d'Opale	Membre Invité
W. CHEN	Professeur	Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de thèse

Développements d'instrumentations à lasers (QCL, DFG) dédiées à la métrologie d'espèces d'intérêt atmosphérique (CH₄, HONO)

THESE

Présentée

Devant l'Université de Lille Nord de France / Université du Littoral Côte d'Opale

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université

Discipline : **PHYSIQUE**

par

Rabih MAAMARY

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère

Soutenue le 15 Décembre 2014

A. VICET	Maître de conférences, HDR	Université de Montpellier 2	Rapportrice
G. DURRY	Professeur	Université de Reims	Rapporteur
T. HUET	Professeur	Université de Lille 1	Examinatrice
M. RAYBAUT	Ingénieur de Recherche	ONERA	Examinatrice
Y.V. TE	Maître de conférences	Université Pierre et Marie Curie	Examineur
E. FERTEIN	Ingénieur de Recherche	Université du Littoral Côte d'Opale	Membre Invité
W. CHEN	Professeur	Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère de l'Université du Littoral Côte d'Opale, dirigé par Hervé Delbarre. Je le remercie de m'avoir accueilli durant ces trois années et de m'avoir aidé à résoudre tous les problèmes que j'ai rencontrés.

Je tiens à remercier les membres de jury qui ont accepté d'évaluer, d'examiner et de rapporter mon travail : Mme Vicet, Mr Durry, Mme Huet, Mme Raybaut et Mr Te.

Je remercie chaleureusement mon directeur, Weidong Chen. Je suis profondément reconnaissant pour sa confiance, ses conseils scientifiques, son aide au laboratoire ainsi que le partage de son expérience et de sa connaissance de la DFG. Je ne peux pas oublier ses emails d'encouragement ainsi que les verres de bières aux 3 brasseurs lorsqu'on obtenait des bons résultats. Son exigence m'a permis de bien évoluer pendant ces trois années.

Merci à Eric Fertein pour son soutien moral, pour son aide, pour sa bonne humeur quotidienne. Je le remercie également pour ses invitations dans son jardin, pour les barbecues, la chicha et tous les bons moments que nous avons partagé ensemble.

Merci à tous les membres permanents du laboratoire, aux postdocs, aux ATERs qui ont contribué à la bonne entente générale, spécialement, Cécile Cœur, Andy Cassez, Frank Hindle, Pascal Masselin et Laurence Guinet de m'avoir donné des conseils scientifiques durant ma thèse. Un grand merci à Patrick Augustin qui, grâce à lui, je connais où se trouve le NORD.

Merci à Fabrice Cazier et à tous les membres du CCM qui m'ont supporté dans leur laboratoire et qui ont répondu à toutes mes questions (en tant que physicien et pas chimiste).

Je remercie chaleureusement Edmond Abi Aad de m'avoir écouté et donné des conseils, je remercie également Sophie Fourmentin pour son support moral.

Un très grand merci à Antoine Abou Kaïs. La seule chose que je regrette c'est que je n'ai pas fait votre connaissance le 15 novembre 2011. Je vous remercie pour le support moral, pour les conseils. Pour moi, vous êtes un père. Je suis reconnaissant à tous vos efforts.

J'adresse ma vive reconnaissance à mes collègues de bureau et à l'ensemble des thésards de la MREI, spécialement à Rémi, Sophie, Aziz et Sohayb.

Je remercie mes amis de l'UCEIV Yann et Anthony pour les agréables moments qu'on a partagé ensemble autour d'une chicha et des plats libanais ainsi que les séances photos effectuées avec Yann.

Un très grand Merci à Marc Fourmentin et à Julien Ratynski. Au début, on ne discutait que de la passion qui nous joigne « la photographie ». Je suis reconnaissant à tous vos commentaires concernant le niveau horizontal, les couleurs, etc. Avec le temps, vous êtes devenus des vrais amis. Vous m'avez aidé pour résoudre les problèmes administratifs, pour apprendre le labview, lightroom, illustrator, etc. Mais le plus important c'est que vous m'avez cru et vous m'avez entendu chaque fois que je venais dans votre bureau.

Je remercie chaleureusement les libanais de la MREI. La vie était difficile sans vous. Merci à Adib, Mireille, Mira Nawfal, Mira Skaf, Joseph, Wadad, Pamela, Jihane, Eddy, Anthony, Raya et Sirena. Un très grand merci à Margueritta (Guitta), mon modèle.

Je remercie également mes amis qui m'ont beaucoup aidé et qui ont été toujours présents : Tony, Assaad, Vincent, Farah, Elie, Nicolas, Salim et Katia.

Je ne t'oublie jamais Sara Hany. Si je suis là maintenant, c'est grâce à toi, à ton support, à ton amitié, à ton aide, à tes repas libanais super délicieux, à ton sourire. Je te remercie du fond du cœur. Bon courage pour ta thèse.

Enfin, je remercie ma famille. Je remercie mes parents qui m'ont encouragé tout le temps. C'est grâce à eux que j'ai pu arriver à ce moment. Je ne trouve pas de mots pour les remercier. Sans tes prières maman, je ne pouvais pas supporter et résister jusqu'à la fin. Je remercie également, ma sœur, mon frère et sa petite famille. J'aurai bien aimé que vous soyez tous là, à partager avec moi ce moment de réussite. De gros bisous à mes neveux Matteo et John qui ont illuminé ces années de thèse à l'étranger.

Le plus grand merci va à celui qui ne m'a jamais laissé tout seul, qui a supporté mes gros mots avec amour, qui m'aide depuis toujours et jusqu'à la fin. Merci Seigneur Jésus.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	1
INTRODUCTION GENERALE.....	5
CHAPITRE I PRINCIPE DE LA METROLOGIE OPTIQUE DES POLLUANTS A L'ETAT DE TRACE DANS L'ATMOSPHERE.....	9
Introduction.....	10
Partie 1 : La spectroscopie d'absorption.....	11
I-1-1 La loi de Beer-Lambert.....	11
I-1-2 La spectroscopie infrarouge.....	11
I-1-3 Les profils des raies.....	13
i- Elargissement naturel.....	14
ii- Elargissement par agitation thermique.....	14
iii- Elargissement collisionnel.....	15
iv- Régime de Voigt.....	15
I-1-4 Détermination de la concentration à partir d'un spectre d'absorption.....	16
I-1-5 Performances d'un instrument analytique.....	18
I-1-6 La variance d'Allan.....	21
I-1-7 Le choix d'une source laser dans l'infrarouge.....	23
Partie 2 : Rappel sur la génération de source à laser par différence de fréquences.....	25
I-2-1 Rappel succinct de la génération de différence de fréquences (DFG).....	25
I-2-2 L'accord de phase.....	25
a- Accord de phase par biréfringence.....	26
b- Accord de phase par des structures périodiques.....	27
I-2-3 Le cristal PPLN.....	29
Conclusion.....	32
CHAPITRE II DEVELOPPEMENT D'UN SPECTROMETRE A DIFFERENCE DE FREQUENCES DANS L'INFRAROUGE MOYEN POUR L'ETUDE SPECTRALE DE L'ACIDE NITREUX (HONO).....	33
Introduction.....	34
Intérêt de l'étude sur l'acide nitreux atmosphérique.....	34
Principales techniques de mesure de HONO atmosphérique.....	35

Choix de la technique de mesure.....	38
Mode opératoire	41
Partie 1 : Développement du spectromètre basé sur la source à DFG – Le dispositif expérimental.....	42
II-1-1 Spectromètre à laser à génération de différence de fréquences.....	42
II-1-2 Montage croisé pour une mesure simultanée des spectres de la bande ν_1 du <i>trans</i> -HONO à 2,78 μm et de la bande ν_3 du <i>trans</i> -HONO à 8 μm	48
Partie 2 : Etude spectrale de la bande fondamentale ν_1 de l'isomère <i>trans</i> de l'acide nitreux (<i>trans</i> -HONO) dans l'infrarouge.....	52
II-2-1 Introduction	52
II-2-2 Préparation des échantillons d'acide nitreux (HONO)	52
i- Production par la réaction chimique entre la phase solide et la phase gazeuse	52
ii- Génération en phase gazeuse	53
iii- Génération en phase liquide.....	55
II-2-3 Mesures des paramètres spectraux des bandes fondamentales ν_1 de <i>trans</i> -HONO et ν_3 de <i>trans</i> -HONO.....	56
i- Les positions des raies	57
ii- Les intensités des raies.....	58
iii- Tableau récapitulatif.....	60
Conclusion	61
CHAPITRE III DEVELOPPEMENT D'UN SPECTROMETRE BASE SUR UN LASER A CASCADE QUANTIQUE POUR LA SURVEILLANCE EN CONTINUE DU METHANE (CH_4)	63
Introduction.....	64
Motivation.....	64
Partie 1 : Plateforme expérimentale du dispositif déployé lors d'une campagne de mesure.....	69
III-1-1 Le spectromètre à QCL	69
i- Sélection de la raie pour la quantification spectroscopique du CH_4	69
ii- Exactitude et précision de mesure	70
III-1-2 Campagne de mesure de l'air environnemental.....	71
i- Le site d'observation	71
ii- La baie de mesures	72

LISTE DES FIGURES

Figure I-1	Illustration de la loi d'absorption de Beer-Lambert.	11
Figure I-2	Les transitions entre les niveaux d'énergie moléculaires.	12
Figure I-3	Spectres simulés de l'absorption de CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O dans la gamme spectrale de 2800 - 4250 cm ⁻¹ .	12
Figure I-4	Profils de raies d'absorption.	13
Figure I-5	Spectres des molécules répertoriées dans la base de données HITRAN.	18
Figure I-6	Effet du moyennage sur la réduction du bruit blanc.	19
Figure I-7	Etude de la variance d'Allan.	22
Figure I-8	Spectres d'absorption du méthane dans l'air ambiant : l'effet du moyennage.	22
Figure I-9	Absorption dans l'infrarouge pour la détection des molécules et les sources lasers associées.	24
Figure I-10	Schéma de principe de la génération de différence de fréquences.	25
Figure I-11	Accord de phase par biréfringence : effet des longueurs d'onde.	27
Figure I-12	Accord de phase par biréfringence : effet des polarisations ordinaire et extraordinaire associées avec l'angle θ avec l'axe optique du cristal.	27
Figure I-13	Accord de phase par des structures périodiques.	28
Figure I-14	Structure géométrique d'un cristal PP-LiNbO ₃ .	29
Figure II-1	Détections de différents détecteurs en fonction de la longueur d'onde.	39
Figure II-2	(a) Spectre du mélange du NO, NO ₂ et la vapeur d'eau à l'équilibre obtenu par le FTIR (b) bande fondamentale ν_1 de trans-HONO (Kagann and Maki, 1983).	40
Figure II-3	Génération expérimentale du rayonnement par différences de fréquences.	43
Figure II-4	Propagation des faisceaux lasers dans le cristal PPLN.	43
Figure II-5	La fonction de focalisation $h(\mu, \xi)$.	44
Figure II-6	Dépendance de la largeur du waist du faisceau Ti-Sa ainsi que l'indice de réfraction au centre du cristal en fonction de la longueur d'onde.	45
Figure II-7	Couverture spectrale de la DFG de 2641,9 à 2779,3 nm en infrarouge moyen.	46
Figure II-8	Le quasi accord de phase réalisé en fonction de la température du PPLN.	46
Figure II-9	Schéma du montage du spectromètre basé sur la génération de différence de fréquences.	48
Figure II-10	Elargissement de la raie d'absorption en fonction de la pression.	49
Figure II-11	Dispositif expérimental du montage croisé DFG/QCL pour la mesure simultanée de HONO à 2,78 et à 8 μm .	51
Figure II-12	Traitement typique des données en spectroscopie d'absorption laser : du signal enregistré au spectre d'absorption.	51
Figure II-13	Production de HONO par réaction entre le HCl en phase gazeuse et le NaNO ₂ en phase solide.	53

Figure II-14	Evolution de la concentration de HONO dans un sac Tedlar pendant une journée.	54
Figure II-15	Pertes de HONO dans la cellule multipassage.	54
Figure II-16	Décroissance de la concentration de l'acide nitreux : présentation 3D des spectres d'absorption.	55
Figure II-17	Dispositif expérimental pour la génération de HONO en phase liquide.	56
Figure II-18	Intensités des raies de HONO déterminées à 2,78 μm .	57
Figure II-19	Spectre de HONO enregistré par le spectromètre à DFG (en noir), ajustement des raies au profil théorique de Voigt (en rouge).	58
Figure II-20	Spectre de HONO enregistré par le spectromètre laser à cascade quantique simultanément.	59
Figure II-21	Raie de HONO à 2,78 μm convenable pour la détection (à la fois sensible et sélective).	62
Figure III-1	Emissions annuelles anthropiques des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O) en Ile-de-France en 2010.	65
Figure III-2	Mesure du flux par la technique de la covariance d'Eddy.	68
Figure III-3	Dispositif expérimental dédié à la surveillance du méthane.	69
Figure III-4	Simulation de la raie d'absorption du méthane à 2 ppm utilisée pour la détection dans l'atmosphère ainsi que pour de la vapeur d'eau (10000 ppm) et du dioxyde de carbone (400 ppm).	70
Figure III-5	Etude sur la largeur de raie d'émission du QCL utilisé.	71
Figure III-6	Carte de Dunkerque. Le site d'échantillonnage se situe à la MREI2.	72
Figure III-7	Prélèvement de l'air ambiant.	72
Figure III-8	Unité mobile du CCM-ULCO dédiée à la surveillance des NO_x , NO , NO_2 , O_3 , SO_2 , CO .	73
Figure III-9	La station météo Davis Vantage Pro2 située sur le toit du bâtiment (a) et l'anémomètre ultrasonique au port Est à 1 km au nord du laboratoire (b).	74
Figure III-10	Détails de la journée du 09 janvier 2013 de la campagne de mesure : la concentration du méthane (en vert) associée à la vitesse du vent (en orange) et à la direction du vent (en rouge).	76
Figure III-11	Détails de la journée du 17 janvier 2013 : la concentration du méthane (en vert) associée à la vitesse du vent (en orange), l'écart type de la vitesse verticale du vent (en bleu), la direction du vent (en rouge) et à la concentration en O_3 (en violet).	77
Figure III-12	Détails de la journée du 15 janvier 2013 : la concentration du méthane (en vert) associée à la vitesse du vent (en orange), l'écart type de la vitesse verticale du vent (en bleu), la direction du vent (en rouge), la concentration en O_3 (en violet) et finalement à la concentration en SO_2 (en jaune).	78
Figure III-13	Surveillance en continu sur l'ensemble de la campagne de mesure : évolution de la concentration du méthane (en vert) associée à la température extérieure (en gris), la vitesse du vent (en orange) et à la direction du vent (en rouge).	79
Figure III-14	Variation journalière de la valeur moyenne de la concentration du méthane.	81
Figure III-15	Rose des fréquences des teneurs en méthane par secteur de vent (du 9 au 22 janvier 2013).	82

Figure III-16	Compositions isotopiques de diverses sources du méthane (Marik, 1998).	85
Figure III-17	Principe de la mesure du taux isotopique par IRLS.	86
Figure III-18	Intensités des raies à 3 μm et à 8 μm du $^{12}\text{CH}_4$ (a), du $^{13}\text{CH}_4$ (b).	87
Figure III-19	Montage DFG à 3 μm pour la mesure de l'isotopologue $^{13}\text{CH}_4$ du méthane.	88
Figure III-20	Spectre d'absorption de $^{13}\text{CH}_4$ - $^{12}\text{CH}_4$ vers 2885,4 cm^{-1} .	89
Figure III-21	Simulation du spectre d'absorption correspondant.	89
Figure III-22	Simulation des raies d'absorption du $^{13}\text{CH}_4$ et du $^{12}\text{CH}_4$ vers 1254,4 cm^{-1} .	90
Figure III-23	Spectre d'absorption expérimental du $^{13}\text{CH}_4$ et du $^{12}\text{CH}_4$ vers 1254,4 cm^{-1} .	90
Figure III-24	Dispositif expérimental du spectromètre OA-ICOS (Lengignon, 2012).	91

INTRODUCTION GENERALE

L'une des préoccupations majeures des sociétés urbanisées s'oriente vers la connaissance de la qualité de l'air dans les basses couches de la troposphère. Les populations s'en trouvent directement concernées du fait des risques sanitaires éventuels. Ce besoin s'est manifesté ces dernières années par l'accentuation des demandes en analyse de gaz à l'état de traces. Il s'avère donc nécessaire de disposer d'une instrumentation de haute performance, permettant de réaliser des mesures en continu, *in situ*, en temps réel, et de haute précision des espèces concernées.

Dans cette thèse nous répondons à cette demande en développant des instruments permettant la détection de l'acide nitreux (espèce clé dans la capacité d'oxydation atmosphérique) et du méthane (second gaz à effet de serre après le dioxyde de carbone). Ces deux gaz jouent un rôle clé dans la qualité de l'air régional et le changement climatique mondial.

L'acide nitreux (HONO), espèce chimiquement réactive a une durée de vie d'environ 10 minutes dans l'atmosphère (Lee et al., 2011). Sa photolyse en présence de la lumière est considérée comme une source importante de radicaux hydroxyles (OH). Il est donc indispensable de suivre la variation de la concentration de l'acide nitreux afin de mieux comprendre l'apport atmosphérique des radicaux OH. Ces derniers déterminent, en effet, la durée de vie de la plupart des polluants atmosphériques (Stutz et al., 2000). Par ailleurs, HONO est une source de pollution par sa contribution à la formation du « smog photochimique » de l'atmosphère (Finlayson-Pitts and Pitts Jr., 2000).

En ce qui concerne le méthane, la réalisation d'un capteur à laser portable pourrait devenir un outil de surveillance important dès la mise en service, en fin d'année 2016, du terminal méthanier de Dunkerque. En effet, les risques de fuites du méthane dues au stockage du gaz naturel liquéfié dans les réservoirs, dans les tuyauteries, au transport et à l'utilisation ne sont pas négligeables et sont à prendre en considération. Ce sujet de recherche représente donc un enjeu prioritaire aussi bien au niveau de la sécurité industrielle qu'au niveau de l'impact environnemental.

L'objectif de ce travail de thèse consiste donc à développer des instruments optiques dédiés à la mesure des gaz à l'état de trace dans l'atmosphère par la méthode de la spectroscopie d'absorption dans le moyen infrarouge (MIR). Cette région spectrale, qui s'étend de 2,5 à 20 μm , est très attractive pour la détection ultrasensible des gaz à l'état de traces car la plupart des molécules y présentent des bandes d'absorption intenses avec des signatures spécifiques. En effet, l'absorption des bandes fondamentales dans le MIR a des intensités de deux à trois ordres de grandeur supérieures à celle des bandes de combinaisons harmoniques dans le proche infrarouge.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons le principe de la métrologie optique des polluants mise en œuvre pour la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge. La détection limite étant un paramètre clé pour la détection des traces de gaz, nous décrirons les types de bruits influençant nos mesures tout en décrivant leurs principales sources et les solutions adaptées. Nous citerons ensuite les caractéristiques de la source laser idéale permettant des mesures spectroscopiques de haute précision. Deux lasers sont appropriés à nos expérimentations : le laser à différence de fréquences (DFG pour Différence Frequency Generation) et le laser à cascade quantique (QCL pour Quantum Cascade Laser). Dans la deuxième partie de ce chapitre nous rappellerons succinctement le principe de la génération du rayonnement laser à DFG dans un cristal non linéaire (niobate de lithium polarisé périodiquement) dans le moyen infrarouge (entre 2,5 et 4 μm).

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons le développement d'un spectromètre utilisant la source à DFG afin de réaliser la première étude spectrale des intensités de raies d'absorption de la branche Q de la bande ν_1 de l'acide nitreux (*trans*-HONO) autour de 2,78 μm : il n'existe, à ce jour, aucune information spectrale dans les bases de données usuelles. L'objectif final consiste à développer des capteurs optiques pour la quantification de HONO dans l'atmosphère. En effet, cette gamme spectrale est une des deux fenêtres atmosphériques très favorables pour la détection de traces de gaz tant en termes de sélectivité (peu perturbée par les interférences spectrales de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone) et qu'en terme de sensibilité. Les détecteurs y sont plus performants avec une détectivité d'environ deux ordres de grandeurs supérieure aux détecteurs disponibles dans la 2^{ème} fenêtre atmosphérique entre 8 et 12 μm .

Nous avons produit le HONO au laboratoire selon deux méthodes permettant d'obtenir deux grandeurs de concentrations différentes : la première en phase gazeuse (~20 ppm de HONO) et la deuxième en phase liquide (>100 ppm de HONO). En raison de sa haute réactivité, le problème majeur rencontré est la dégradation du composé lors des mesures avec le spectromètre à DFG (250 s). Pour pallier à cette difficulté, nous avons développé une méthode alternative basée sur la mesure simultanée de HONO sur deux bandes de transitions différentes. A l'aide d'un montage croisé entre un spectromètre à différence de fréquences à 2,78 μm (pour la bande ν_1 de *trans*-HONO) et un spectromètre laser à cascade quantique à 8 μm à balayage rapide (pour la bande ν_3 de *trans*-HONO dont les intensités sont référencées (Becker et al., 1995)), nous avons déterminé les intensités des raies à 2,78 μm en utilisant les intensités des raies de HONO vers 8 μm . L'avantage principal de la mesure croisée est la détermination des intensités des raies indépendamment de la pression, de la température, de la longueur du trajet optique et de la concentration de l'échantillon de gaz injecté dans la cellule.

Dans le troisième chapitre nous aborderons le développement d'un dispositif expérimental dédié à la surveillance du méthane dans l'air ambiant, basé sur le spectromètre à QCL utilisé précédemment. Un parcours optique de 175 mètres réalisé dans une cellule multipassages nous a permis d'améliorer la sensibilité du spectromètre. La raie d'absorption du méthane ciblée pour cette application (la plus intense de toute la gamme d'émission du laser) ne présente aucune interférence avec la vapeur d'eau ou avec le dioxyde de carbone. Nous avons réalisé une surveillance continue du méthane durant le mois de janvier 2013. Nous exposerons et expliquerons les résultats obtenus pendant cette campagne de mesure.

Afin de déterminer les sources d'émission du méthane, nous montrerons la faisabilité des mesures du taux isotopique du méthane par spectroscopie d'absorption laser. Nous présenterons les futures optimisations du système en vue d'un déploiement sur le terrain : les résultats préliminaires seront présentés.

Chapitre I

Principe de la métrologie optique des polluants à l'état de trace dans l'atmosphère

Introduction

Les travaux effectués pendant cette thèse portent sur le développement d'instruments à lasers dédiés à la détection d'espèces d'intérêt atmosphérique à l'état de traces dans l'atmosphère par spectroscopie d'absorption.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons brièvement le principe de la métrologie optique des polluants par la spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge. Nous décrirons les paramètres spectraux nous permettant de déterminer la concentration de la molécule étudiée. Nous présenterons ensuite la source laser idéale pour la réalisation de mesures spectroscopiques de haute sensibilité et de haute précision. La deuxième partie de ce chapitre présente le principe de la génération du laser à DFG pour l'application en spectroscopie infrarouge. Nous décrirons les types d'accords de phase possibles et arrêterons notre choix au quasi accord de phase de type III ($e + e \rightarrow e$). Nous citons finalement les caractéristiques les plus significatives des lasers à cascade quantique.

Partie 1 : La spectroscopie d'absorption

I-1-1 La loi de Beer-Lambert

La spectroscopie d'absorption est une technique non destructive très répandue pour l'analyse qualitative et quantitative des polluants gazeux à l'état de trace (Figure I-1). Cette méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert. L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un gaz homogène à la fréquence ν est décrite par cette loi (EI-1):

$$I(\nu) = I_0 \cdot \exp(-C \cdot \sigma(\nu) \cdot L) = I_0 \cdot \exp(-A(\nu)) \quad \text{EI-1}$$

où $I(\nu)$ et I_0 sont respectivement l'intensité du rayonnement transmis en sortie de l'échantillon et l'intensité du rayonnement incident. C est la concentration du gaz exprimée en molécule.cm⁻³. $\sigma(\nu)$ représente la section efficace d'absorption de la raie, elle dépend de la fréquence et s'exprime en cm².molécule⁻¹. L est la longueur d'interaction entre le gaz et le rayonnement, exprimée en cm. $A(\nu)$ est l'absorbance à la fréquence ν . Pour une raie donnée, la section efficace d'absorption dépend de l'intensité de la raie S et de son profil $g(\nu-\nu_0)$ (EI-2).

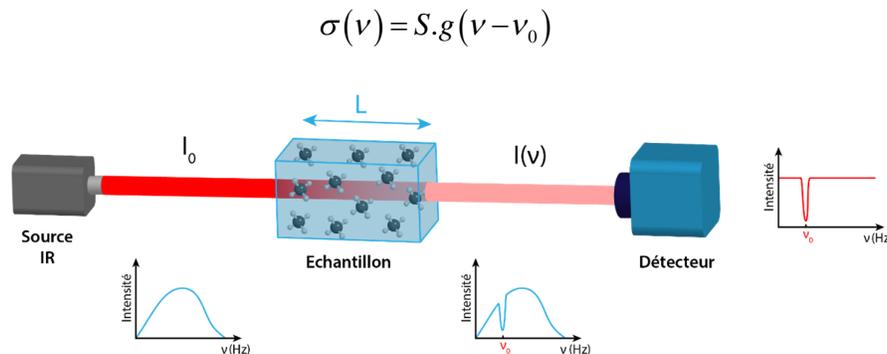


Figure I-1 : Illustration de la loi d'absorption de Beer-Lambert.

I-1-2 La spectroscopie infrarouge

La gamme spectrale la plus utilisée est l'infrarouge moyen qui s'étend entre 2,5 μm et 20 μm . Le rayonnement infrarouge est absorbé par les molécules, induisant ainsi des transitions ro-vibrationnelles (Figure I-2). Toutes ces transitions sont caractérisées par : (1) leurs fréquences d'absorptions spécifiques ν_0 (permettant l'identification de la molécule, Figure I-3) et (2) les intensités d'absorptions S (permettant la quantification de la molécule).

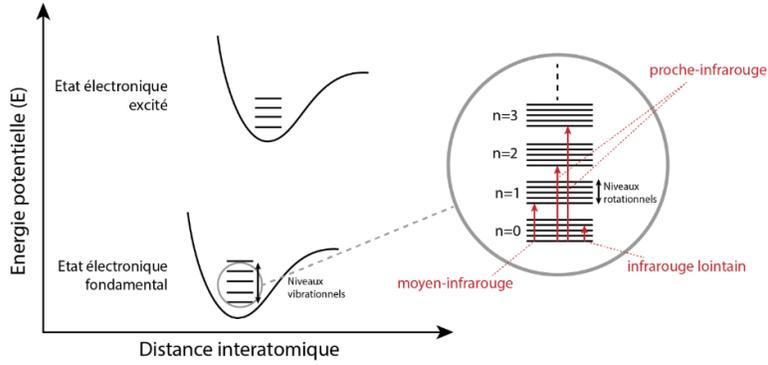


Figure I-2 : Les transitions entre les niveaux d'énergie correspondant à l'infrarouge.

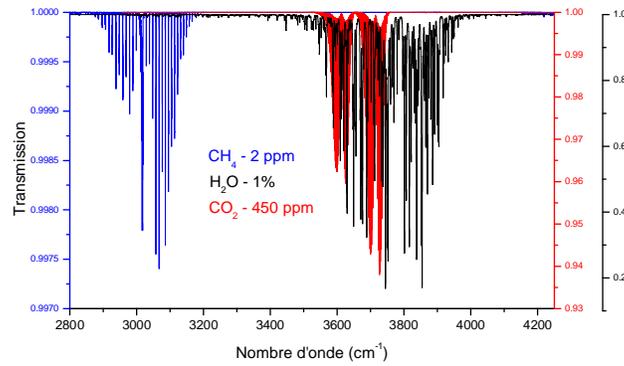


Figure I-3 : Spectres simulés à partir des données spectroscopiques issues de la base de données HITRAN à température ambiante et pression atmosphérique pour un trajet d'interaction rayonnement-matière égal à 0,3 mètre entre 2800 et 4250 cm^{-1} . En bleu : 2 ppm de méthane ; en rouge : 450 ppm de dioxyde de carbone ; en noir : 1% de vapeur d'eau.

Cette intensité S de la transition est définie par l'intégrale de la section efficace σ (EI-3). Elle est appelée aussi la force de la raie. Elle dépend de la température du gaz analysé (EI-4) (Rothman et al., 1998).

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\nu) d\nu \quad \text{EI-3}$$

$$S(T) = S(T_{ref}) \cdot \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \cdot \frac{\exp\left(-c_2 \frac{E_1}{T}\right) \cdot 1 - \exp\left(-c_2 \frac{\nu_0}{T}\right)}{\exp\left(-c_2 \frac{E_1}{T_{ref}}\right) \cdot 1 - \exp\left(-c_2 \frac{\nu_0}{T_{ref}}\right)} \quad \text{EI-4}$$

avec

$$Q(T) = \sum_{\eta} g_{\eta} \exp\left(-c_2 \frac{E_{\eta}}{T}\right) \quad \text{EI-5}$$

et $c_2 = (hc/k) = 1,4388 \text{ cm.K}$ où E_η est l'énergie de rotation du niveau fondamental de vibration, ν est le nombre d'onde du niveau, $Q(T)$ la fonction de partition du système avec $T_{ref} = 296 \text{ K}$. Les constantes h , c et k correspondent respectivement aux constantes de Planck en J.s, à la vitesse de propagation la lumière dans le vide en m.s^{-1} et la constante de Boltzmann en J.K^{-1} alors que g_η représente la dégénérescence d'un état η .

I-1-3 Les profils des raies

Le profil de raie $g(\nu-\nu_0)$ dépend des conditions expérimentales (essentiellement de la température et de la pression de l'échantillon gazeux). Il est normalisé selon l'équation (EI- 6). Trois phénomènes différents peuvent agir sur l'élargissement de la raie d'absorption (Figure I-4): l'élargissement naturel, l'élargissement par effet Doppler et l'élargissement collisionnel (Sigrist, 1994). En ajustant le profil théorique de la raie au spectre d'absorption expérimental, nous pouvons déterminer l'absorbance A de la molécule. En utilisant les paramètres spectraux répertoriés dans les bases de données, nous quantifions alors sa concentration (EI-7).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad \text{EI-6}$$

$$C = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I(\nu)}\right)}{S.L.g(\nu - \nu_0)} \quad \text{EI-7}$$

Les trois profils décrivant l'élargissement subi par la raie d'absorption (Gauss, Lorentz et Voigt) sont décrits brièvement ci-dessous:

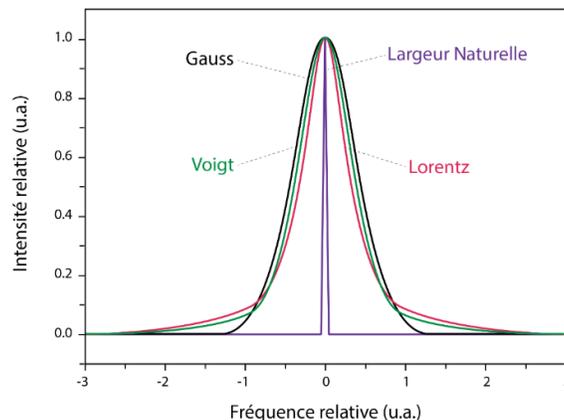


Figure I-4 : Comparaison des différents profils de raies d'absorption.

i- Elargissement naturel

Lorsque la population d'un niveau d'énergie élevé augmente par absorption et dépasse la valeur de la population définie par la distribution de Boltzmann à la température T, les molécules se désexcitent vers l'état inférieur par un processus d'émission spontanée. La largeur naturelle de la raie résulte de l'incertitude sur la fréquence $\Delta\nu$ (d'après le principe d'Heisenberg) et est donnée par (EI-8) où μ , exprimé en Debye², est le moment dipolaire associé à la transition dont la valeur est reportée dans les bases de données spectroscopiques. ν_0 est la fréquence de résonance de la transition considérée (Gordy et Cook, 1984). Citons les bases de données spectroscopiques les plus utilisées pour la détection de traces de gaz : HITRAN (Rothman et al., 1998), GEISA (Jacquinet-Husson et al., 1999), PNNL¹ et NIST².

$$\Delta\nu = 1.85 \times 10^{-39} \times \nu_0^3 \times \mu^2 \quad \text{EI-8}$$

ii- Elargissement par agitation thermique

Le profil Doppler résulte de l'agitation thermique des molécules en interaction à faible pression (inférieure à 10 mbar). La forme de ce profil de raie est une gaussienne. Le profil Doppler normalisé s'exprime ainsi :

$$g_D(\nu - \nu_0) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D \sqrt{\pi}} \exp\left(-\ln 2 \cdot \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2\right) \quad \text{EI-9}$$

avec

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2kTN_A \ln 2}{Mc^2}} = 3.58 \times 10^{-7} \times \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{EI-10}$$

$\Delta\nu_D$ étant la demi-largeur à mi-hauteur (soit HWHM pour Half Width at Half Maximum), M la masse molaire de la molécule, N_A le nombre d'Avogadro (= $6,022 \times 10^{23}$ molécules.mole⁻¹). La largeur Doppler est donc proportionnelle à la fréquence de la transition ν_0 .

¹ <http://nwir.pnl.gov>

² <http://physics.nist.gov/PhysRefdata/contents-mol.html>

iii- Élargissement collisionnel

Comme son nom l'indique, l'élargissement collisionnel est dû aux collisions entre les molécules. Il intervient lorsque la pression de l'échantillon gazeux est élevée (supérieure à 100 mbar). La forme des raies suit le profil de Lorentz. Dans le cas d'un mélange gazeux, la largeur lorentzienne de la raie comprend deux contributions. L'une vient de l'élargissement du gaz par lui-même alors que l'autre provient des collisions entre le gaz à mesurer et les autres gaz présents dans l'échantillon. Le profil lorentzien normalisé s'exprime ainsi :

$$g_L(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Delta\nu_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2} \right) \quad \text{EI-11}$$

avec

$$\Delta\nu_L = \gamma_{self} \cdot P_p + \sum_e \gamma_e \cdot P_e \quad \text{EI-12}$$

où $\Delta\nu_L$ est la HWHM, γ_{self} est le coefficient d'auto-élargissement du gaz considéré, P_p correspond à la pression partielle de ce gaz. γ_e est le coefficient d'élargissement du gaz par les autres gaz notés « e » et P_e est la pression partielle du gaz « e ». Les paramètres γ_{self} et γ_e sont répertoriés dans les bases de données HITRAN et/ou GEISA. Le coefficient d'élargissement γ_{self} dépend de la température (Rothman et al., 1998) selon l'équation $\gamma(T) = \gamma(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n$ où $T_0 = 273,15$ K et n correspond au coefficient de dépendance en température répertorié dans les bases de données.

iv- Régime de Voigt

Pour des pressions intermédiaires (entre 10 et 100 mbar), le profil des raies est la convolution des deux formes de raie précédentes. C'est le profil de Voigt qui s'exprime ainsi :

$$g_V(\nu) = g_D(\nu) \otimes g_L(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_L(\nu - \nu') \cdot g_D(\nu') \cdot d\nu' \quad \text{EI-13}$$

L'approximation empirique déterminée par Whiting (Whiting, 1968) est particulièrement utile : elle permet une approche relativement précise pour une présentation analytique de la fonction Voigt avec des incertitudes souvent inférieures à 3%. Dans nos simulations, nous nous basons donc sur ce profil empirique (Rehle et al., 2001) :

$$g(\nu - \nu_0) = g(\nu_0) \times \left[(1-x) \exp(-0.693 \times y^2) + \frac{x}{1+y^2} + (*) \right] \quad \text{EI-14}$$

où

$$(*) = 0.016x(1-x) \left[\exp(-0.0841 \times y^{2.25}) - \frac{1}{1+0.0210 \times y^{2.25}} \right] \quad \text{EI-15}$$

avec $x = \frac{\Delta \nu_L}{\Delta \nu_V}$, $y = \frac{|\nu - \nu_0|}{\Delta \nu_V}$ et $g_V(\nu_0) = \frac{1}{2\Delta \nu_V (1.065 + 0.447x + 0.058x^2)}$.

La HWHM du profil de Voigt est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta \nu_V = 0.5346\Delta \nu_L + \sqrt{(0.2166\Delta \nu_L^2 + \Delta \nu_D^2)} \quad \text{EI-16}$$

Le profil de Voigt (EI-14) tend vers un profil lorentzien quand x tend vers 1 à haute pression et vers un profil gaussien quand x tend vers zéro à basse pression.

I-1-4 Détermination de la concentration à partir d'un spectre d'absorption

Selon la loi de Beer-Lambert (EI-1), la détermination de la concentration de traces à partir d'un spectre nécessite la connaissance précise de l'absorbance A de la transition sur une longueur L du trajet optique correspondant à l'interaction rayonnement-matière.

$$A(\nu) = \ln \left(\frac{I_0}{I(\nu)} \right) = C \cdot \sigma(\nu) \cdot L = C \cdot S \cdot g(\nu - \nu_0) \cdot L \quad \text{EI-17}$$

L'intégration de la raie d'absorption sur toutes les fréquences donne l'aire intégrée « A ». Elle est exprimée en cm^{-1} et s'écrit ainsi :

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\nu) d\nu = C \cdot S \cdot L \quad \text{EI-18}$$

On en déduit donc la concentration du gaz par:

$$C = \frac{A}{S \cdot L} \quad \text{EI-19}$$

L'aire intégrée « A » est déterminée expérimentalement par un ajustement du profil de la raie par une forme appropriée (Gauss, Lorentz ou Voigt).

Généralement, la concentration de molécules en phase gazeuse dans l'atmosphère est représentée par un taux de mélange. Elle est exprimée en ppt (particules par trillion, soit 10^{-12}), ppb (particules par billion, soit 10^{-9}), ou ppm (particules par million, soit 10^{-6}). Ce taux de mélange peut être déterminé par:

$$\chi = \frac{C}{N(T, P)} \quad \text{EI-20}$$

où $N(T, P) = N_L \frac{P \cdot T_0}{P_0 \cdot T}$ est le nombre de molécules globales par unité de volume exprimée en molécules.cm⁻³ dans des conditions expérimentales de pression P et de température T données. $N_L = 2,68678 \times 10^{19}$ molécules.cm⁻³ est le nombre de Loschmidt à la pression P_0 (1013,25 mbar) et à la température T_0 (273,15 K).

La concentration en ppm de l'échantillon gazeux s'obtient à partir de l'équation suivante :

$$\chi_{(ppm)} = \frac{A}{S \cdot L \cdot N(T, P)} \times 10^6 \quad \text{EI-21}$$

Les paramètres spectraux (intensités de raies, coefficients d'élargissement de raie, etc.) des molécules d'intérêt atmosphériques sont répertoriées dans les bases de données spécifiques.

Les intensités de raies de certaines molécules d'intérêts atmosphériques sont présentées dans la figure I-5 (selon la base HITRAN). Les gammes spectrales couvertes par les deux instruments développés au cours de ma thèse sont représentées également. Le graphique (Figure I-5(a)) qui s'étend de 2500 à 4000 cm⁻¹ (2,5 et 4 μm) correspond à la bande spectrale couverte par le spectromètre à DFG. La partie grisée de ce graphique correspond à la zone d'accordabilité de la longueur d'onde d'émission du spectromètre à DFG tel que nous l'avons configuré, elle s'étend de 3590 cm⁻¹ jusqu'à 3800 cm⁻¹ approximativement. La partie grisée de la figure I-5(c) correspond à la gamme spectrale de ~ 5 cm⁻¹ du laser à cascade quantique (QCL) développé aux alentours de 1255 cm⁻¹ soit 8 μm.

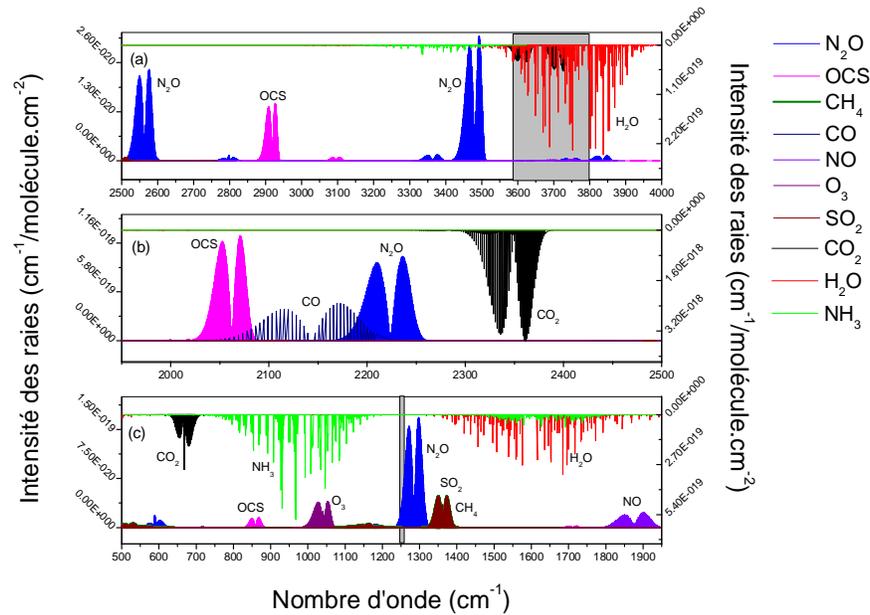


Figure I-5 : Spectres des molécules répertoriées dans la base de données HITRAN (Rothman et al., 2005, 1987). Les transitions dont l'intensité est supérieure à 10^{-24} cm/molécule sont représentées. L'axe des ordonnées inversé à droite représente les intensités des raies afin de présenter deux échelles différentes. La zone grisée dans (a) correspond à l'accordabilité de la DFG pour le canal $\lambda=19,5 \mu\text{m}$, la zone grisée dans (c) correspond à l'accordabilité du laser QCL.

I-1-5 Performances d'un instrument analytique

La sensibilité de mesure d'un instrument spectroscopique est en général caractérisée par la concentration minimale qu'il peut détecter, (nommée aussi la limite de détection « LD »). Expérimentalement, la LD peut être estimée par le rapport entre la valeur du taux de mélange χ mesuré et le rapport signal sur bruit (SNR) du spectre utilisé pour la détermination de la concentration de molécule étudiée.

$$LD = \frac{\chi}{SNR} \quad \text{EI-22}$$

Pour avoir une meilleure LD, il est donc nécessaire d'optimiser le rapport signal sur bruit. Les mesures obtenues par la majorité des instruments spectroscopiques sont associées à trois principaux types de bruit :

- (1) Le bruit blanc : il provient d'un bruit thermique ou d'un bruit quantique liés tous deux à l'électronique des systèmes de détection. Ils sont indépendants de la fréquence de mesure.

Une façon simple mais efficace d'éliminer ce type de bruit consiste à moyenner N spectres, réduisant ainsi le bruit d'un facteur $N^{1/2}$. La sensibilité augmente donc avec le nombre de moyennages (Figure I-6) (Cousin, 2006). Cependant, après avoir atteint une valeur optimale, les instabilités du système deviennent prépondérantes. La sensibilité s'en trouve alors à nouveau dégradée. La durée optimale de moyennage est déterminée par une analyse de la variance d'Allan développée dans le paragraphe suivant.

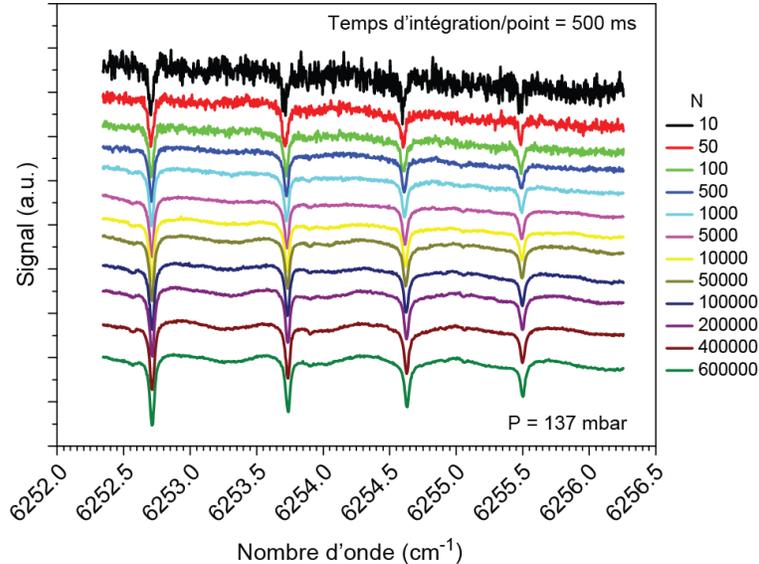


Figure I-6 : Effet du moyennage sur la réduction du bruit blanc. La valeur du moyennage optimale est $N=5000$. Au-delà de cette valeur, nous retrouvons la ligne de base apparaitre dans le spectre (Cousin, 2006).

(2) Le bruit dit en « $1/f$ » fait partie des bruits roses. Il comporte une densité de puissance maximale autour de la fréquence $f = 0$. Ce type de bruit peut être sensiblement diminué en utilisant une technique de modulation, déplaçant ainsi le signal à détecter à une fréquence de modulation éloignée de la fréquence nulle ($f = 0$). Le bruit rose est ensuite éliminé grâce à l'utilisation d'un filtre électronique centrée autour de la fréquence nulle. Le signal retrouve sa fréquence d'origine grâce à une démodulation.

(3) Les franges d'interférences sont les sources les plus courantes de bruit, surtout lors d'utilisation de cellules multipassages ou de cavités. Ces phénomènes optiques (souvent liés à l'effet Pérot-Fabry) dépendent de la longueur d'onde. Ils sont liés à des réflexions parasites dans les optiques mises en place pour la mesure. Un alignement adéquat, évitant les réflexions de faisceaux, permet de réduire, voire d'éliminer ce type de bruit. Une méthode complémentaire consiste à normaliser le signal mesuré par une ligne de base calculée, adaptée au bruit par une technique de lissage (Chen et al., 1998). Une dernière méthode,

utilisée si les franges sont périodiques, consiste à les éliminer en utilisant un filtre de Fourier adapté (Wu et al., 2010).

La « LD » dépend aussi de la configuration de l'appareil, de la molécule étudiée, de la technique spectroscopique utilisée, etc. L'optimisation de ces paramètres permet l'amélioration de la sensibilité, de la sélectivité ou de la réactivité.

(1) L'amélioration de la sensibilité consiste à augmenter la longueur d'interaction entre le gaz et le rayonnement laser grâce à l'utilisation de cellules à réflexions multiples. La longueur de trajet optique maximale atteinte avec cette méthode est de l'ordre de ~200 m. Quatre configurations peuvent être développées : la configuration de White (White, 1942), la configuration de Herriott (Herriott et al., 1964), la configuration de Chernin (Chernin et Barskaya, 1991) et la cellule multipassages à miroirs astigmatiques (McManus et al., 1995). La cavité à haute finesse est une autre technique permettant d'augmenter la longueur d'interaction : la CRDS « Cavity Ring-Down Spectroscopy » (Chen et al., 2005) et l'OA-ICOS « Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy » (Lengignon, 2012; Paul et Lapson, 2001) permettent ainsi d'atteindre des trajets optiques jusqu'à une dizaine de kilomètres. La spectroscopie photoacoustique « PAS » est une technique indirecte de mesure de l'absorption. En effet, lorsqu'un gaz est éclairé par un rayonnement modulé en intensité, l'échauffement du gaz par absorption résonante crée un signal acoustique qui est détectable par un microphone (Grossel et al., 2006; Nägele et Sigrist, 2000; Rossi et al., 2005; Thöny et Sigrist, 1995) ou un diapason (Jahjah et al., 2014; Köhring et al., 2011; Kosterev et al., 2005, 2002; Liu et al., 2010, 2009; Hongming Yi et al., 2014b; Yi et al., 2011).

(2) L'amélioration de la sélectivité de la mesure est un critère important caractérisant la spécificité de la détection de traces de gaz. Il s'agit de la capacité de l'instrument à distinguer les raies d'absorption des différentes molécules présentes dans l'échantillon étudié. Le but ici consiste à minimiser les interférences entre les raies d'une même molécule ou provenant d'autres molécules par une sélection préalable de la gamme spectrale où s'effectue la mesure. La dynamique de mesure est une autre caractéristique importante pour un instrument analytique. Celle-ci est limitée par la réponse linéaire du détecteur. Dans le cas de la quantification spectroscopique et grâce à la couverture spectrale du spectromètre, il est possible de mesurer des concentrations fortes en sélectionnant une raie d'intensité modérée ($S \leq 10^{-22}$ cm.molécule⁻¹) ou de mesurer des concentrations faibles en utilisant une raie d'intensité élevée ($S \geq 10^{-19}$ cm.molécule⁻¹).

I-1-6 La variance d'Allan

En présence d'un bruit blanc, l'analyse de la variance d'Allan permet de déterminer le temps optimum nécessaire au moyennage d'un spectre afin d'obtenir une sensibilité de mesure maximale (Cousin et al., 2009, 2008; Langridge et al., 2008; Lengignon, 2012; Werle, 1996; Werle et al., 1993, 2004; Wu et al., 2009).

La variance d'Allan σ_y^2 est un moyen d'estimation de la dispersion des écarts de concentrations instantanées autour de leur valeur moyenne. La forme simplifiée de cette variance est exprimée par l'équation suivante (Greenhall, 1987) :

$$\sigma_y^2(\tau) = \frac{1}{2} \times \left\langle \left(\bar{y}_{k+1} - \bar{y}_k \right)^2 \right\rangle \quad \text{EI-23}$$

où \bar{y}_k et \bar{y}_{k+1} sont des moyennes successives et adjacentes d'écarts de concentrations instantanées calculées sur une durée τ , correspondant à la période d'analyse pendant laquelle cette variance est étudiée.

Prenons comme exemple le spectre du méthane (sur lequel nous reviendrons dans le chapitre 3). Pour tracer la courbe de la variance d'Allan, nous avons enregistré des spectres d'absorption à concentration constante pendant 6800 secondes. Dans le travail présenté par la figure I-7, 4080 spectres consécutifs du méthane (CH₄) à une concentration connue (3000 ppm) ont été enregistrés à une fréquence de 0,6 s/spectre. Cette étude nous a permis de tracer la courbe de la variance d'Allan en fonction du temps d'intégration τ en échelle logarithmique (Figure I-7(b)). La variance, σ^2 , décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale (à 300 τ soit 3 minutes pour 1237,8 ppm²). Le nombre de moyennage optimal correspond donc à 3 minutes. Ce temps d'intégration optimal nous permet d'avoir une précision de mesure de 35 ppm sur la concentration de 3000 ppm mesurée, soit une incertitude de 1,17% sur les valeurs obtenues.

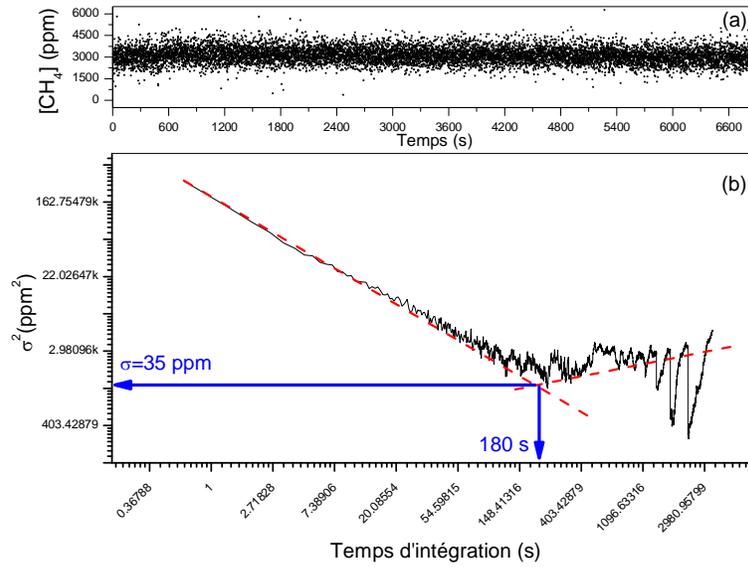


Figure I-7 : Etude de la variance d'Allan³. (a) Variation de la concentration du CH₄ au cours du temps, (b) courbe de la variance d'Allan correspondante.

Dans notre exemple, en moyennant 750 spectres successifs enregistrés pendant 3 minutes, nous optimisons le rapport signal sur bruit (SNR) et améliorons théoriquement la détection limite de notre spectromètre d'un facteur $750^{1/2} = 27,4$ (si le bruit est uniquement un bruit blanc). Expérimentalement, en moyennant 750 spectres, nous arrivons à une valeur de la concentration du méthane mesurée égale à $1,870 \pm 0,016$ ppm. La détection limite (3σ) obtenue est alors de 89 ppb (Figure I-8). Sans aucun moyennage, la limite de détection (3σ) était de 935 ppb (Figure I-9). La limite de détection a donc été améliorée d'un facteur 10,5, soit près de 40%, inférieure à la valeur théorique attendue. Notre système n'est donc pas uniquement soumis à un bruit blanc comme nous l'avions supposé initialement.

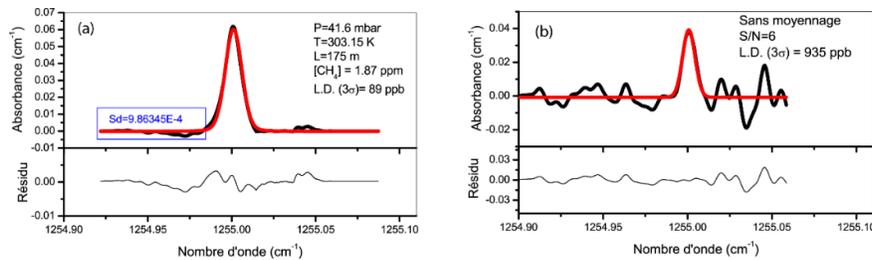


Figure I-8 : (a) Raie d'absorption du méthane dans l'air ambiant (moyennage de 750 spectres) en noir. (b) Raie d'absorption du méthane dans l'air ambiant (sans moyennage) en noir. Les courbes en rouge correspondent à l'ajustement des raies expérimentales au profil de Voigt.

³ www.originlab.com/fileexchange/detals.aspx?fid=143

I-1-7 Le choix d'une source laser dans l'infrarouge

Les propriétés de la source laser idéale permettant la détection sensible et sélective des traces de gaz par spectroscopie d'absorption sont résumées ici:

- Une puissance optique suffisante : de quelques mW à quelques centaines de mW. Cette propriété est en particulier intéressante pour la spectroscopie en cavité à haute réflectivité telle que OA-ICOS, par exemple (Lengignon, 2012),
- une faible largeur spectrale d'émission laser (de quelques centaines de kHz à quelques MHz) afin d'obtenir la résolution spectrale nécessaire pour une mesure sélective de polluants,
- une émission laser en monomode longitudinal (mode fondamental TEM₀₀-géométrie gaussienne) permettant un bon couplage dans les cavités et les guides d'onde,
- une couverture spectrale suffisamment importante (à l'état actuel: $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$) pour les lasers à rétroaction répartie DFB (pour Distributed FeedBack en anglais) et $40 - 200 \text{ cm}^{-1}$ pour les lasers à cavités étendues (Daylight Solutions, Inc.) afin d'effectuer des mesures de composés multiples ou d'absorption large bande,
- une faible variation en intensité d'émission laser sur toute la gamme spectrale,
- un fonctionnement à la température ambiante afin de favoriser une utilisation sur le terrain,
- une longueur d'onde d'émission stable temporellement afin d'avoir une concordance entre deux mesures. Cette caractéristique dépend fortement de la stabilité en température et en courant de fonctionnement du laser,
- une construction compacte et robuste pour l'utilisation de l'instrument sur le terrain.

Il est, bien entendu, impossible de réunir l'ensemble de ces critères dans une même source laser émettant dans le moyen infrarouge. Certaines de ces propriétés sont plus ou moins importantes selon l'application désirée. Par exemple, la source laser basée sur la génération de différence de fréquences que nous allons détailler dans la partie suivante possède une large couverture spectrale (de 2500 à 4000 cm^{-1}) dans l'infrarouge (Figure I-9), ce qui rend cet instrument "idéal" pour l'étude des molécules en laboratoire afin de définir et/ou déterminer les paramètres spectraux nécessaires à la conception du capteur transportable sur le terrain. Tandis que les diodes lasers, bien compacts, sont mieux adaptées pour la réalisation du capteur de terrain mais disposent d'une faible couverture spectrale ($< 5 \text{ cm}^{-1}$). Les lasers QCL (Faist et al., 1994), eux aussi compacts robustes et transportables,

fonctionnent à la température ambiante et en mode CW. Ils émettent dans le moyen infrarouge entre 3 et 24 μm avec une puissance pouvant atteindre 1,6 W (Lyakh et al., 2008) et une largeur spectrale d'émission inférieure à 10 MHz. L'accordabilité de la fréquence d'émission sans saut de mode est de quelques cm^{-1} (DFB) jusqu'à quelques centaines de cm^{-1} (cavité étendue). La fréquence de balayage est généralement supérieure au kHz ce qui contribue à une haute résolution temporelle permettant les mesures de flux à l'échelle microscopique (~ 20 Hz). La figure suivante montre les sources laser CW disponibles pour les applications spectroscopiques dans chacune des fenêtres spectrales de l'infrarouge. Les travaux présentés portent sur l'utilisation de lasers QCL à 8 μm et d'un laser à DFG autour de 2,78 μm .

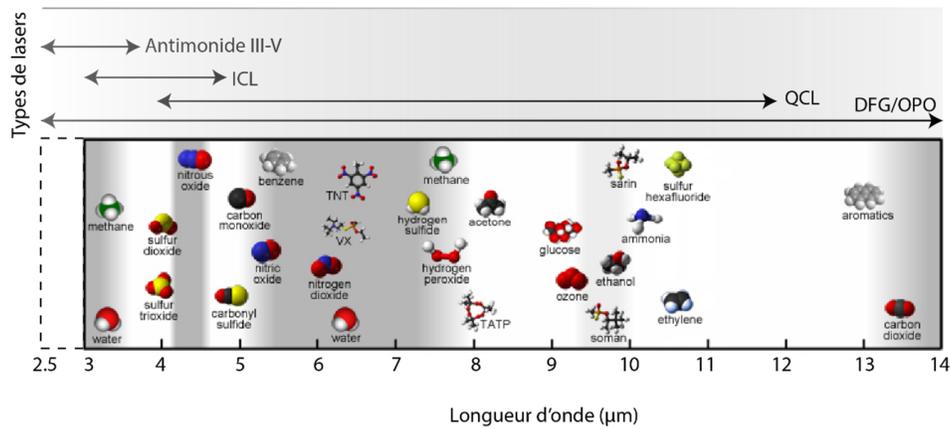


Figure 1-9 : Absorption dans le moyen infrarouge de différents types de molécules (Daylight Solutions⁴). Les lasers CW existants pour les applications spectroscopiques dans le moyen infrarouge sont également présentés. ICL pour interband cascade laser, et OPO pour optical parametric oscillator.

⁴ <http://www.daylightsolutions.com/>

Partie 2 : Rappel sur la génération de source à laser par différence de fréquences

Dans cette partie du chapitre 1, nous allons décrire brièvement le principe de la génération de source laser IR par différence de fréquences en utilisant les bases théoriques de l'optique non linéaire.

I-2-1 Rappel succinct de la génération de différence de fréquences (DFG)

La DFG consiste à mélanger deux photons dans un milieu non linéaire. La figure I-10 illustre le principe de la génération d'une onde à la fréquence ω_i (idler) par la différence des fréquences de deux ondes ω_p (pompe) et ω_s (signal) mélangées dans un cristal non linéaire.

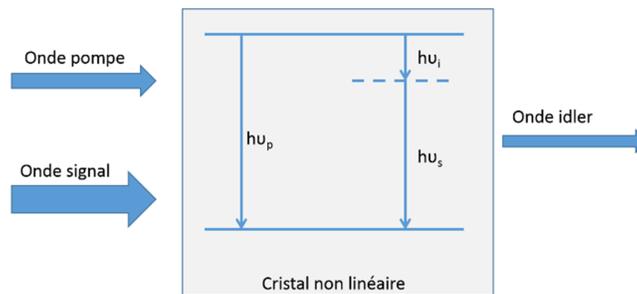


Figure I-10 : Schéma de la génération de différence de fréquences. Les ondes pompe et signal sont mélangées dans un cristal non linéaire. La fréquence idler est générée par effet non linéaire.

Un photon signal à la fréquence ω_s stimule la division d'un photon pompe à la fréquence ω_p en un photon signal et un photon idler à la fréquence ω_i en satisfaisant les lois de la conservation de l'énergie et de l'impulsion EI-24 et EI-25.

$$\omega_i = \omega_p - \omega_s \quad \text{EI-24}$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_p - \vec{k}_s \quad \text{EI-25}$$

où $\left| \vec{k}_{p,s,i} \right| = \frac{n_{p,s,i} \times \omega_{p,s,i}}{c}$.

I-2-2 L'accord de phase

L'élément le plus important pour tout type de conversion non linéaire des fréquences est l'accord de phase appelé aussi conservation de l'impulsion.

Dans un cristal non linéaire, chaque longueur d'onde incidente se propage à une vitesse propre $v = c/n(\omega)$ liée à la dispersion chromatique du milieu. Ces vitesses dépendent de l'indice de réfraction du cristal qui est fonction des longueurs d'ondes : elles sont appelées « les vitesses de phase ». En se propageant tout au long du cristal, les différentes vitesses de phase des deux ondes produisent un déphasage qui s'accumule. Ceci détermine la direction du flux de puissance générée.

Lorsque l'adaptation des vitesses de phase est réalisée, les énergies des ondes pompe et signal sont transférées vers l'onde idler générée en tout point du cristal. Dans le cas contraire, les phases des ondes évoluent au cours de la propagation dans le cristal, après avoir parcouru une distance L_c appelée longueur de cohérence (EI-26), un déphasage de π s'accumule alors. Ceci engendre une circulation inverse de l'énergie des ondes générées vers les ondes de pompes. Il est nécessaire de maintenir les deux ondes mélangées en phase tout au long de leurs propagations dans le cristal afin d'obtenir une conversion de fréquences efficace.

$$L_c = \frac{\pi}{|\Delta\vec{k}|} \quad \text{EI-26}$$

où

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad \text{EI-27}$$

Pour avoir une interaction constructive sur toute la longueur du cristal non linéaire, il est donc indispensable de compenser le désaccord de phase.

Deux méthodes sont généralement utilisées pour réaliser l'accord de phase.

a- Accord de phase par biréfringence (Poulet, 2012)

Il consiste à adapter les vitesses de phases en utilisant la biréfringence des cristaux non linéaires anisotropes combinée à des ondes pompe et signal ayant deux polarisations différentes de telle sorte que le désaccord de phase $\Delta\vec{k}$ soit nul. La longueur de cohérence L_c est alors infinie. L'accord de phase par biréfringence des trois ondes colinéaires s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{n_o(T, \lambda_i)}{\lambda_i} = \frac{n_e(\theta, T, \lambda_p)}{\lambda_p} - \frac{n_o(T, \lambda_s)}{\lambda_s} \quad \text{EI-28}$$

avec

$$\frac{1}{n_e^2(\theta, \lambda)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2(\lambda)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2(\lambda)} \quad \text{EI-29}$$

Ces équations seront satisfaites en ajustant les longueurs d'ondes « signal », « pompe », la température du cristal et l'angle θ entre les faisceaux incidents et l'axe optique du cristal non linéaire (Figure I-12).

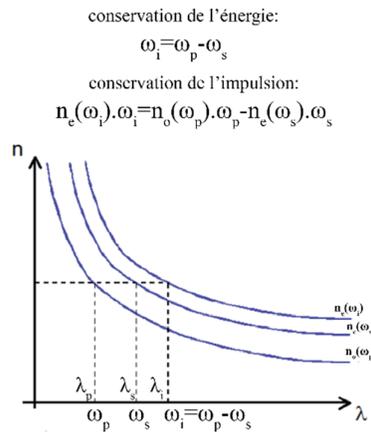


Figure I-11 : Pour un matériau biréfringent, les deux relations de la conservation de l'énergie (EI-24) ainsi que l'impulsion (EI-25) peuvent être remplies simultanément.

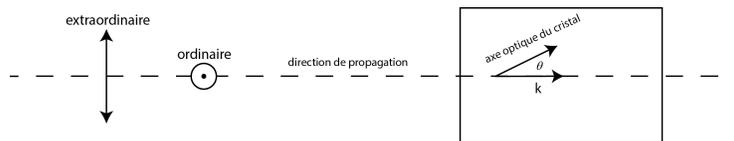


Figure I-12 : Représentation des polarisations ordinaire et extraordinaire pour une onde dont la direction de propagation a un angle θ avec l'axe optique du cristal.

b- Accord de phase par des structures périodiques (Cousin, 2006)

Il consiste à compenser le désaccord de phase accumulé en inversant périodiquement le signe de la non-linéarité du cristal. Cette période est égale à une demi-longueur de cohérence $L_{QAP} = 2L_c$ (Figure I-13). Dans ce cas, l'équation (EI-27) s'en verra modifiée afin de faire intervenir un terme supplémentaire, tenant ainsi compte de la périodicité des domaines de polarisations. L'accord de phase est alors décrit par les équations suivantes:

$$\frac{n(T, \lambda_i)}{\lambda_i} = \frac{n(T, \lambda_p)}{\lambda_p} - \frac{n(T, \lambda_s)}{\lambda_s} - \frac{1}{\Lambda_{QAP}} \quad \text{EI-30}$$

$$\Delta \vec{k}_{QAP} = \vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_i - \frac{2\pi}{\Lambda_{QAP}} \quad \text{EI-31}$$

Les trois faisceaux « pompe », « signal » et « idler » étant colinéaires, cette équation vectorielle peut être formulée sous forme scalaire :

$$k_{p,s,i} = \frac{2\pi n_{p,s,i}}{\lambda_{p,s,i}} \quad \text{EI-32}$$

avec

$$\lambda_i = \frac{\lambda_s \lambda_p}{\lambda_s - \lambda_p} \quad \text{EI-33}$$

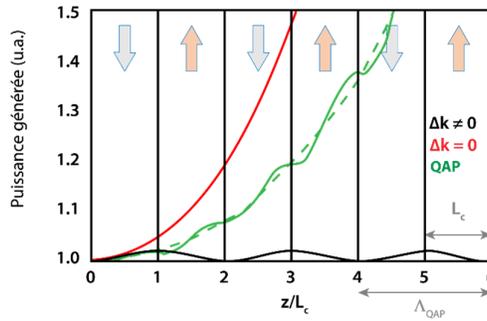


Figure I-13: Schéma montrant l'évolution de la puissance de l'onde idler générée dans le cristal non linéaire périodiquement polarisé dans le cas d'accord de phase parfait (en rouge), du désaccord de phase (en noir) et dans le cas de quasi accord de phase (en vert). L_c correspond à la longueur de cohérence alors que z correspond à la longueur du trajet optique parcouru dans le cristal.

La susceptibilité électrique $\chi^{(2)}$ est une quantité tensorielle qui dépend de la direction du champ électrique appliqué au milieu, est responsable de la polarisation non linéaire. Elle décrit donc les interactions non linéaires du cristal avec le champ électrique. En effet, l'inversion de la polarisation d'un angle de 180° après chaque longueur de cohérence change le signe du coefficient non linéaire $\chi^{(2)}$ rajoutant ainsi une phase équivalente à π au désaccord de phase, c'est-à-dire équivalent à renverser le sens du transfert d'énergie de l'onde générée vers les ondes « pompe » et « signal ». Ainsi, nous aurons une génération continue de la lumière « idler » sur toute la longueur du cristal: c'est le « quasi accord de phase » (QPM pour Quasi Phase Matching) illustré en vert sur la figure I-13. En ajustant

correctement Λ_{QAP} nous arrivons à réaliser l'adaptation des vitesses de phases afin d'avoir un Δk_{QAP} nul.

I-2-3 Le cristal PPLN

Dans notre étude, nous utilisons un cristal de niobate de lithium polarisé périodiquement (PPLN pour Periodically Poled Lithium Niobate en anglais) dont les dimensions sont les suivantes : longueur = 50 mm, largeur = 10 mm, épaisseur = 0.5 mm. Les périodes s'étalent de 18 μm à 21 μm comme suit 18-18,3-18,5-18,7-...-20,3-20,5-20,7-21 μm . Chaque canal est large de 500 μm . Cette géométrie nous permet, en passant d'un canal à l'autre, de générer un rayonnement IR largement accordable (Chen et al., 2007) de 2113 nm à 4013 nm (soit de 2491 cm^{-1} à 4731 cm^{-1}) en utilisant les mêmes lasers « pompe » et « signal » décrits dans le chapitre 2.

Lorsque le cristal est utilisé à température ambiante, les faisceaux lasers incidents risquent d'y induire une variation d'indice permanente appelée « dommages photoréfractifs » (Villarroel et al., 2010). Le cristal est donc utilisé à une température $T > 100^\circ\text{C}$.

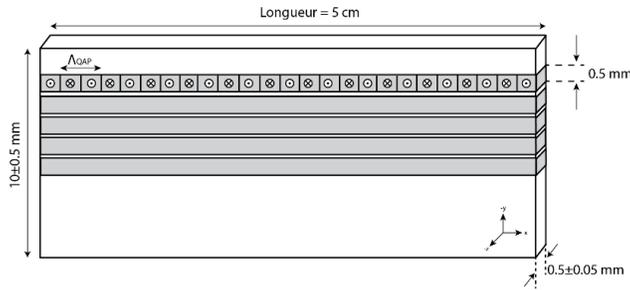


Figure I-14 : Structure géométrique du PPLN-LiNbO₃.

Les indices de réfraction associés à chacune des trois fréquences mises en jeu évoluent en fonction de la température suivant l'équation de Sellmeier (EI-34) développée par Jundt (Jundt, 1997) pour les cristaux à base du LiNbO₃. Elle permet de calculer les indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde et de la température.

$$n_{p,s,i}^2(T) = a_1 + b_1 f(T) + \frac{a_2 + b_2 f(T)}{\lambda_{p,s,i}^2 - (a_3 + b_3 f(T))^2} + \frac{a_4 + b_4 f(T)}{\lambda_{p,s,i}^2 - a_5^2} - a_6 \lambda_{p,s,i}^2 \quad \text{EI-34}$$

avec

$$f(T) = (T - T_0)(T + T_0 + 2 \times 273.16) = (T - 24.5^\circ\text{C})(T + 570.82) \quad \text{EI-35}$$

Les coefficients $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, b_1, b_2, b_3, b_4$ sont présentés ci-dessous (

Tableau I-1).

Paramètres	Valeur
a_1	5,35583
a_2	0,100473
a_3	0,20692
a_4	100
a_5	11,34927
a_6	0,015334
b_1	$4,629 \times 10^{-7}$
b_2	$3,862 \times 10^{-8}$
b_3	$-0,89 \times 10^{-8}$
b_4	$2,657 \times 10^{-5}$

Tableau I-1 : Coefficients de Sellmeier déterminés par Jundt en 1997 (Jundt, 1997).

La dépendance de la période Λ_{QAP} sur la température est décrite par l'équation suivante (Jundt, 1997):

$$\Lambda_{QAP}(T) = \Lambda_0 \times \gamma(T) \quad \text{EI-36}$$

où Λ_0 est la période de modulation inscrite dans le cristal à la température ambiante (soit 25°C). $\gamma(T)$ est la fonction de dilatation thermique du cristal qui est décrite par l'équation suivante :

$$\gamma(T) = 1 + \alpha(T - 25^\circ\text{C}) + \beta(T - 25^\circ\text{C})^2 \quad \text{EI-37}$$

avec $\alpha = 1,54 \times 10^{-5} (^\circ\text{C})^{-1}$ et $\beta = 5,3 \times 10^{-9} (^\circ\text{C})^{-2}$.

L'un des avantages du quasi-accord de phase consiste à ne pas être restreint à des accords de phase de types I ou II (

Tableau I-2). D'autres configurations sont également possibles, en particulier la configuration $e + e \rightarrow e$ (type III) qui utilise le coefficient non linéaire $d_{33} = 27 \text{ pm/V}$, le plus grand du cristal (Dmitriev et al., 1997). Dans cette configuration, nous aurons donc la même polarisation pour les trois fréquences mises en jeu. Ces types de cristaux (ferroélectriques

périodiquement polarisés) présentent un seuil de dommage plus élevé que les cristaux à accord de phase par biréfringence. Ils peuvent donc être irradiés avec des puissances plus importantes.

Type de l'accord de phase	λ_p	λ_s	\rightarrow	λ_i
I	o	e	\rightarrow	e
I	e	o	\rightarrow	o
II	o	e	\rightarrow	o
II	e	o	\rightarrow	e
III	e	e	\rightarrow	e

Tableau I-2 : Les différents types d'accord de phase dans des cristaux biréfringents. e et o représentent la polarisation extraordinaire et ordinaire respectivement.

Conclusion

Ce premier chapitre étant un rappel sur la spectroscopie infrarouge appliquée à la détection des polluants à l'état de traces dans l'atmosphère. Après l'introduction des techniques de spectroscopie d'absorption, nous avons développé les équations menant à la détermination des concentrations absolues des échantillons étudiés. La concentration minimale détectable dépend du niveau de bruit engendré par le système de mesure ainsi que les conditions environnementales. Nous avons décrit les différents types de bruits que nous pouvons rencontrer dans un instrument optique et les solutions permettant de les minimiser. Nous avons ensuite passé en revue les caractéristiques les plus importantes de la source laser idéale: la puissance optique, la largeur spectrale de l'émission laser, l'accordabilité en longueurs d'ondes, la robustesse, la compacité, la température de fonctionnement. Nous avons arrêté notre choix sur deux sources laser : le laser à DFG et le laser QCL.

Dans la deuxième partie, nous avons rappelé succinctement le principe de la génération de différence de fréquences (DFG) utilisée dans le deuxième chapitre pour la réalisation d'un des dispositifs expérimentaux. Nous avons focalisé notre discussion sur l'adaptation de phase, en particulier, le quasi accord de phase de type III ($e + e \rightarrow e$) par un cristal PPLN.

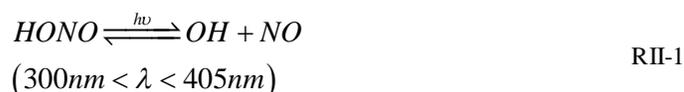
Chapitre II

Développement d'un spectromètre à
différence de fréquences dans l'infrarouge
moyen pour l'étude spectrale de l'acide
nitreux (HONO)

Introduction

Intérêt de l'étude sur l'acide nitreux atmosphérique

L'acide nitreux (HONO) est une espèce réactive : sa durée de vie dans l'atmosphère lors d'une journée ensoleillée est de l'ordre de 10 min (Lee et al., 2011; Li et al., 2012). Il joue néanmoins un rôle important dans la photochimie troposphérique. Des études récentes ont démontré que, dans l'atmosphère urbaine et rurale, la photolyse de HONO (R11-1) est une source significative et même parfois majeure du radical d'hydroxyle (OH) (Schiller et al., 2001; Stutz et al., 2000; Zhang et al., 2009). Ce dernier, bien connu pour son rôle de « détergent » atmosphérique (Calvert et al., 1994; Platt, 1986; Platt et al., 1980; Stutz et al., 2000), détermine en effet la durée de vie de la plupart des polluants atmosphériques par oxydation: CH₄, CO et SO₂. La concentration de HONO s'accumule durant la nuit sous la couche limite atmosphérique jusqu'à atteindre une dizaine de ppbv à l'aube (Finlayson-Pitts et Pitts Jr., 2000), 15 ppbv à Los Angeles/USA (Winer et Biermann, 1994), 10 ppbv à Milan/Italie (Febo et al., 1996). Le matin, l'acide nitreux influence en grande partie l'évolution temporelle de l'amplitude de formation du « smog » photochimique de l'atmosphère (Finlayson-Pitts et Pitts Jr., 2000):



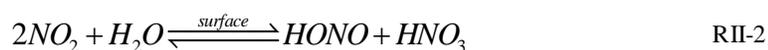
Cependant, les sources et les processus menant à la formation de cette espèce moléculaire sont encore mal caractérisés par manque de mesures *in situ* (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986; Stemmler et al., 2006; Su et al., 2011; Zhou et al., 2011). En effet, les concentrations estimées par des modèles développés pour l'observation de HONO sont toujours inférieures aux concentrations réelles mesurées, mettant ainsi en évidence la méconnaissance des sources de production. Les sources généralement identifiées sont les suivantes :

- (1) l'émission directe issue des combustions, en particulier des moteurs diesels⁵ (Kessler et Platt, 1984; Pitts Jr. et al., 1984; Sjödin et Ferm, 1986) ;

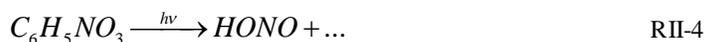
⁵ <http://web.atmos.ucla.edu/~jochen/research/hono/hono.html>

(2) réaction homogène entre les radicaux OH et le NO suivant la réaction réversible décrite par RII-1 (Calvert et al., 1994; Djehiche et al., 2011; Pagsberg et al., 1997) ;

(3) réaction hétérogène entre le NO₂ et les surfaces humides suivant les réactions R II-2 et R-II3. Cependant, la réaction RII-2 est dominante par rapport à la réaction RII-3 qui est considérée de moindre importance dans le processus de formation de HONO (Chan et al., 1976a; Graham et Tyler, 1972; Kaiser et Wu, 1977; Pitts et al., 1984; Sakamaki et al., 1983; Wayne et Yost, 1951) ;



(4) production par photolyse du nitrophénol (composé aromatique) issu notamment des échappements des véhicules (Bejan et al., 2006) :



L'acide nitreux est aussi un polluant dont l'action s'avère particulièrement nocive dans l'air intérieur. Sa concentration y varie considérablement au cours d'une journée. Elle peut atteindre une centaine de ppbv pour peu que les habitations contiennent des réchauds à gaz ou des radiateurs au kérosène (Beckett et al., 1995).

Notons que dans des conditions atmosphériques, la réaction de HONO avec des amines (trouvées notamment dans les produits de beauté) peut conduire à des nitrosamines cancérogènes (Jarvis et al., 2005), qui pourraient causer des effets néfastes sur les muqueuses et la fonction pulmonaire (Beckett et al., 1995; Rasmussen et al., 1995).

La surveillance continue de HONO dans l'atmosphère et en air intérieur s'avère donc indispensable à la fois pour la compréhension de la capacité d'oxydation de l'atmosphère (Acker et al., 2006; Alicke et al., 2003) et pour la santé publique.

Principales techniques de mesure de HONO atmosphérique

Plusieurs techniques spectroscopiques ont été développées pour quantifier le HONO. Elles peuvent être classées en deux catégories: les mesures spectroscopiques directes et indirectes.

(1) Les mesures spectroscopiques directes consistent à analyser directement l'absorption de HONO dans le mélange gazeux. Il s'agit ici, par la mesure de l'intensité lumineuse transmise par le mélange, de détecter de très petites variations liées à l'absorption de la molécule.

- La spectroscopie d'absorption optique différentielle « DOAS » (pour Differential Optical Absorption Spectroscopy, en anglais) est une technique impliquant l'absorption de la lumière sur de longs trajets (une dizaine de mètres jusqu'à quelques kilomètres) dans la gamme de longueur d'onde du spectre visible et de l'ultraviolet proche (Appel et al., 1990; Perner et Platt, 1979; Platt et al., 1980; Platt et Stutz, 2008). Le DOAS mesure la concentration intégrée sur le trajet optique. La limite de détection typique pour le HONO est de 30 à 200 ppt selon la longueur du trajet optique pour un temps d'intégration égal à 2 minutes (Alicke et al., 2003; Stutz et al., 2010).
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « FTIR » (pour Fourier Transform Infrared Spectroscopy, en anglais) couplée à une cellule multipassages, permet la mesure des spectres d'absorption de plusieurs espèces dans l'infrarouge. La sensibilité reportée pour le HONO est 5 ppb avec une incertitude de $\pm 50\%$ ($L = 1260$ m, et une résolution de $0,25 \text{ cm}^{-1}$) (Hanst et al., 1982). Cette sensibilité est convenable pour la détection de HONO dans les environnements hautement pollués.
- La spectroscopie d'absorption utilisant un laser accordable dans l'infrarouge « TLAS » (pour Tunable Laser Absorption Spectroscopy, en anglais) permet de mesurer l'absorption de raies de HONO. Récemment, une limite de détection de 100 ppt en une seconde a été démontrée (Lee et al., 2011) grâce à un QCL fonctionnant autour de 1660 cm^{-1} (en sondant une raie d'intensité $S = 1,292 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule}$) à l'aide d'une cellule multipassages de 210 mètres de parcours optique.
- La technique « IBBCEAS » (pour Incoherent Broadband Cavity-Enhanced Spectroscopy, en anglais), consiste à piéger un faisceau issu d'une diode électroluminescente dont le spectre d'émission possède un FWHM d'une dizaine de nanomètres dans une cavité optique. Les bandes d'absorption du gaz étudié sont ensuite enregistrées par un spectromètre. Une détection de HONO vers 366 nm a été effectuée. Avec un parcours dans la cavité optique de 2,8 km, une limite

de détection de 430 ppt en 90 s d'intégration (ou 300 ppt en 2 minutes) a été réalisée (Wu et al., 2012).

- La spectroscopie en cavité « CRDS » (pour Cavity Ring-Down Spectroscopy, en anglais) consiste à mesurer le temps de vie d'un faisceau « sonde » piégé dans une cavité optique à haute finesse. L'absorption du faisceau par le gaz étudié entraîne une diminution de son temps de vie dans la cavité. Une limite de détection de 5 ppb en 15 s a été atteinte à 354,2 nm (Wang et Zhang, 2000). Cependant, des interférences spectrales entre le NO₂ et le HONO empêchent le déploiement de cette technique sur le terrain pour la mesure de HONO dans l'air ambiant.
- La spectroscopie photoacoustique « PAS » (pour PhotoAcoustic Spectroscopy) consiste à exciter le gaz étudié avec un faisceau « sonde » modulée. Les molécules absorbent une partie de l'énergie lumineuse qu'elles convertissent, après désexcitation, en un signal acoustique capté par un microphone ou un diapason en quartz. Des limites de détections de 66 ppb en 1 seconde et 7 ppb en 150 secondes sont récemment atteintes à 8 μm avec une puissance laser de ~50 mW. L'utilisation d'une puissance laser plus élevée devrait permettre d'améliorer la sensibilité du système (Hongming Yi et al., 2014b).

(2) La méthode de détection indirecte consiste à mesurer la concentration de HONO ayant préalablement subi une série de processus de conversions chimiques en d'autres composés détectables. Actuellement, le principal instrument commercialisé est le LOPAP (pour Long Optical Path Absorption Photometer) possédant une limite de détection de 0,2 ppt en 7 minutes (Heland et al., 2001; Kleffmann et al., 2006; Kleffmann et Wiesen, 2008). Le principe du « LOPAP » se base sur le piégeage du HONO dans une solution aqueuse à l'aide d'un tube à écoulement. Il y est converti en un complexe aromatique azoté dont la transmittance est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre à 540 nm. Les autres techniques sont également utilisées comme un outil au laboratoire permettant la mesure de HONO sur le terrain, telles que ID-CIMS, MC/IC, D-HPLC.

Le tableau suivant résume les principales techniques spectroscopiques disponibles pour les mesures atmosphériques de HONO.

Technique	Détection limite ⁶ (temps d'intégration)	Précision	Références
Méthodes d'analyse spectroscopiques			
DOAS ⁷	78 ppt (5-20 min)	<10%	(Alicke et al., 2003; Platt et Stutz, 2008; Stutz et al., 2010)
TLAS ⁸	100 ppt (1 s)	10%	(Cui et al., 2012; Lee et al., 2011; Li et al., 2008)
IBBCEAS ⁹	300 ppt (2 min)	10%	(Chen et al., 2013; Gherman et al., 2008; Wu et al., 2012)
CRDS ¹⁰	5 ppb (15 s)		(Wang et Zhang, 2000)
QEPAS ¹¹	66 ppb/7 ppb (1 s/150 s)		(Hongming Yi et al., 2014b)
ID-CIMS ¹²	10-20 ppt (1 s)		(Roberts et al., 2010; Zheng et Zhang, 2012)
MC/IC ¹³	3 ppt (5 min)	10%	(Dibb et al., 2004; Stutz et al., 2010)
D-HPLC ¹⁴	3-5 ppt (5 min)		(Huang et al., 2002; Zhou et al., 1999)
LOPAP ¹⁵	0,2 ppt (7 min)	1-7%	(Heland et al., 2001; Kleffmann et al., 2006; Kleffmann et Wiesen, 2008)

Tableau II-1 : Tableau comparatif des différentes techniques spectroscopiques directes et indirectes utilisées pour la mesure de l'acide nitreux.

Choix de la technique de mesure

La détection de HONO a déjà été réalisée vers 1255 cm⁻¹ (Cui et al., 2012), 1660 cm⁻¹ (Lee et al., 2011) et vers 1713 cm⁻¹ (Li et al., 2008) par la technique TLAS avec des limites de détections de l'ordre du ppb voire moins. Nous nous intéressons maintenant à déterminer les intensités de raies vers 2,78 µm (3600 cm⁻¹). En effet, dans la gamme spectrale de l'infrarouge allant de 2000 à 4000 cm⁻¹, nous trouvons des sources lasers et des photodétecteurs, robustes, performants, compacts à des couts particulièrement accessibles. La détectivité des détecteurs actuels y est, de plus, de deux ordres de grandeur supérieure dans cette région (Figure II-1) par rapport à la fenêtre atmosphérique entre 8 et 12 µm.

⁶ Limite de détection 1σ (rapport signal sur bruit égal à 1)

⁷ Differential optical absorption spectroscopy

⁸ Tunable laser absorption spectroscopy

⁹ Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy

¹⁰ Cavity ring down spectroscopy

¹¹ Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy

¹² Ion drift – chemical ionization mass spectrometry

¹³ Mist-chamber coupled to ion chromatograph

¹⁴ Derivatization – high performance liquid chromatography

¹⁵ Long path absorption photometer

Dans ce chapitre, nous aborderons la faisabilité de la détection de HONO vers 2,78 μm .

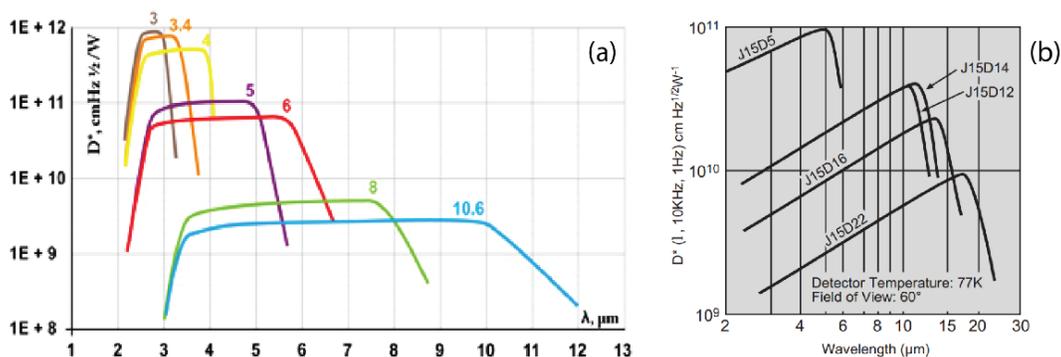


Figure II-1: Détectivités de différents détecteurs en fonction de la longueur d'onde (a) VIGO (fonctionnant à la température ambiante) (b) MCT par Teledyne Judson Technologies (fonctionnant à la température de l'azote liquide).

La figure II-2 montre les bandes fondamentales de HONO enregistrées par un spectromètre FTIR ayant une résolution de $0,06 \text{ cm}^{-1}$ (Kagann et Maki, 1983). La gamme spectrale de la bande fondamentale ν_1 de *trans*-HONO présente une absorption assez intense similaire à celles habituellement utilisées dans le moyen infrarouge.

Cependant il n'existe, à ce jour, aucune donnée sur les intensités des raies dans les bases de données spectroscopiques pour cette bande d'absorption. Bien qu'il existe des diodes lasers émettant dans cette gamme spectrale, leurs couvertures spectrales restent limitées à quelques cm^{-1} . Pour l'étude des intensités de raies de HONO sur une plage spectrale relativement large, nous avons donc décidé de développer un spectromètre à DFG autour de 3600 cm^{-1} ($2,78 \mu\text{m}$), largement accordable entre 2500 et 4000 cm^{-1} , afin d'étudier les raies d'absorption les plus intenses de la bande ν_1 de l'acide nitreux (*trans*-HONO) dans le but d'effectuer la détection de HONO en tirant profit des hautes performances de la technologie photonique dans cette gamme spectrale.

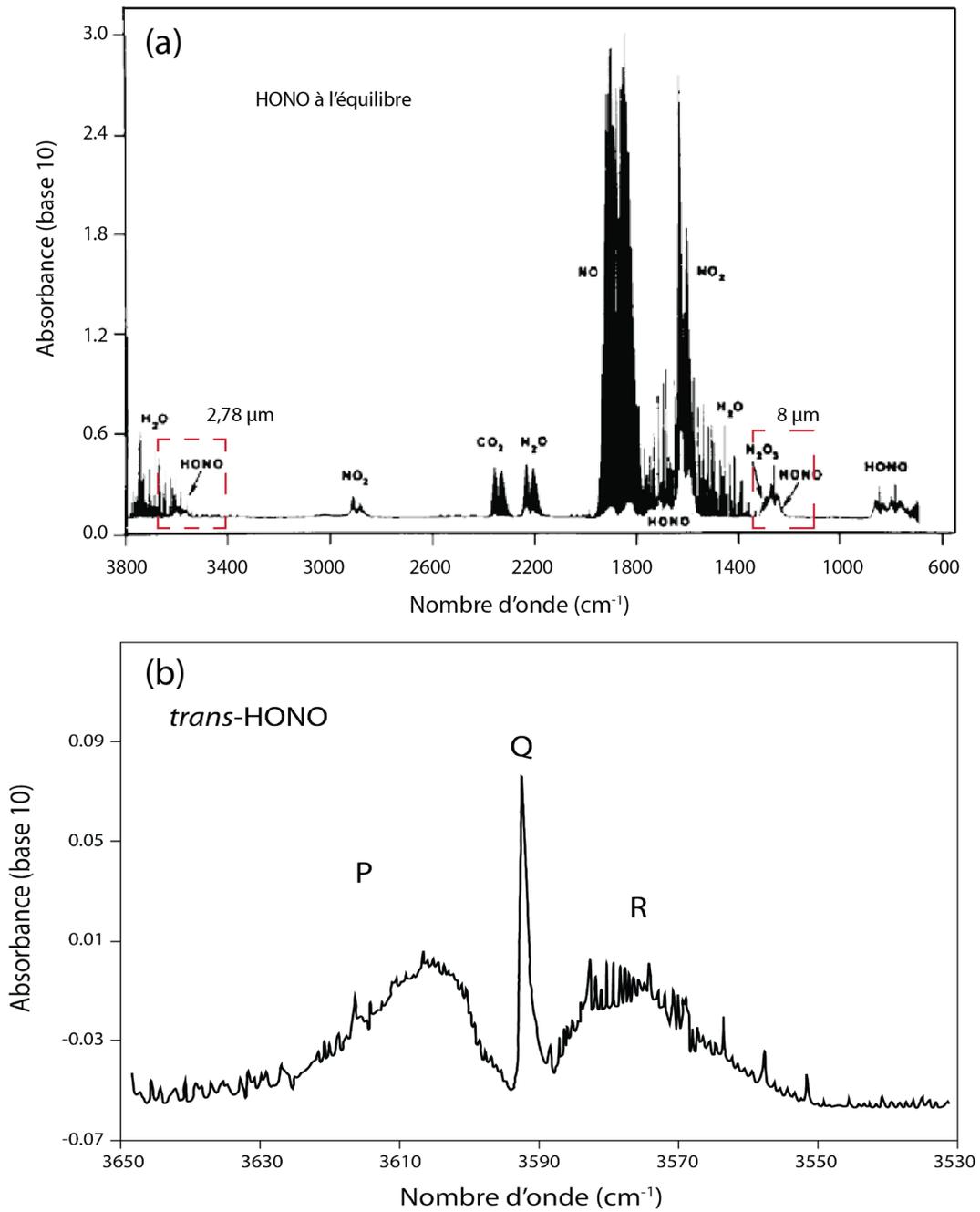


Figure II-2 : (a) Spectre du mélange à l'équilibre obtenu par le FTIR (b) bande fondamentale ν_1 de *trans*-HONO (Kagann et Maki, 1983) vers 2,78 μm . La bande vers 3600 cm^{-1} présente des absorptions aussi intenses que celles utilisées dans l'infrarouge moyen (vers 1254 cm^{-1} par exemple).

Mode opératoire

Le HONO étant extrêmement réactif, il n'existe aucun standard de gaz disponible dans le commerce. De plus, dû à sa durée de vie très courte, la concentration de HONO diminue continuellement lors de l'enregistrement des spectres d'absorption. Il s'avère donc nécessaire de trouver un moyen permettant de le quantifier instantanément dans l'échantillon à mesurer.

Certaines techniques d'analyse chimique peuvent être utilisées pour déterminer la concentration de HONO : comme par exemple la méthode du dénudeur (Ferm et Sjödin, 1985) couplée à un analyseur de NOx (Cui, 2011).

Dans ce travail, nous avons développé une méthode alternative basée sur la mesure simultanée de spectres de HONO sur deux bandes de transitions différentes. A l'aide d'un montage croisé entre un spectromètre à différence de fréquences à 2,78 μm (pour la bande ν_1 de *trans*-HONO) et un spectromètre laser à cascade quantique à 8 μm (pour la bande ν_3 de *trans*-HONO dont les intensités sont référencées (Becker et al., 1995)), nous avons déterminé les intensités des raies à 2,78 μm en utilisant les intensités des raies de HONO vers 8 μm .

Partie 1 : Développement du spectromètre basé sur la source à DFG – Le dispositif expérimental

Dans cette partie, nous allons décrire le spectromètre développé, basé sur la source laser à DFG. Nous passerons ensuite au montage croisé impliquant le spectromètre à DFG et un spectromètre à QCL émettant vers $8 \mu\text{m}$.

II-1-1 Spectromètre à laser à génération de différence de fréquences

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1, la réalisation d'une source à DFG consiste à mélanger deux rayonnements lasers (« pompe » et « signal ») dans un cristal PPLN. Un banc optique initial existait avant mon arrivée. Cependant, le mélange des deux lasers dans le cristal, la génération du rayonnement DFG ainsi que son couplage à la cellule multipassages n'étaient pas mis au point.

Le rayonnement « pompe » est émis par un laser à titane saphir (Ti-Sa), pompé par un laser verdi (Verdi V-10, Coherent Inc.) de puissance égale à 10 W, possédant une puissance d'émission maximale de 800 mW et une largeur d'émission de $\delta\nu < 5 \text{ MHz}$. Il fonctionne en mode continu et est accordable en longueur d'onde entre 707 nm et 840 nm (899-29 Autoscan, Coherent Inc.). La mesure de sa fréquence est assurée grâce à un lambdamètre couplé au système autoscan du Ti-Sa. Il permet de déterminer la fréquence du laser avec une précision absolue sur la fréquence supérieure à $0,007 \text{ cm}^{-1}$ (soit $\sim 200 \text{ MHz}$). La reproductibilité de la mesure est de $0,0017 \text{ cm}^{-1}$ (soit $\sim 50 \text{ MHz}$).

Le « signal » dans le processus de conversion de fréquences est émis par un laser fibré dopé Ytterbium (YDFL pour Ytterbium Doped Fiber Laser) émettant un rayonnement continu, monomode transverse à 1062,34 nm avec une puissance de sortie pouvant atteindre 1 W et une largeur d'émission $\delta\nu = 100 \text{ kHz}$ (données du fabricant). Le faisceau est collimaté en sortie de fibre par un objectif de microscope (X20, NA= 0,4), puis focalisé au milieu du cristal de PPLN grâce à la lentille L_1 (Figure II-3) de focale égale à 10 cm.

La géométrie du faisceau émis par le laser Ti-Sa est quant à elle préalablement ajustée par un télescope formé de deux lentilles convergentes de mêmes focales ($f' = f'' = 5 \text{ cm}$) espacées de 10 cm environ.

Les deux faisceaux sont mélangés au niveau d'une lame séparatrice constituée d'un filtre passe-haut de longueur d'onde de coupure égale à 900 nm.

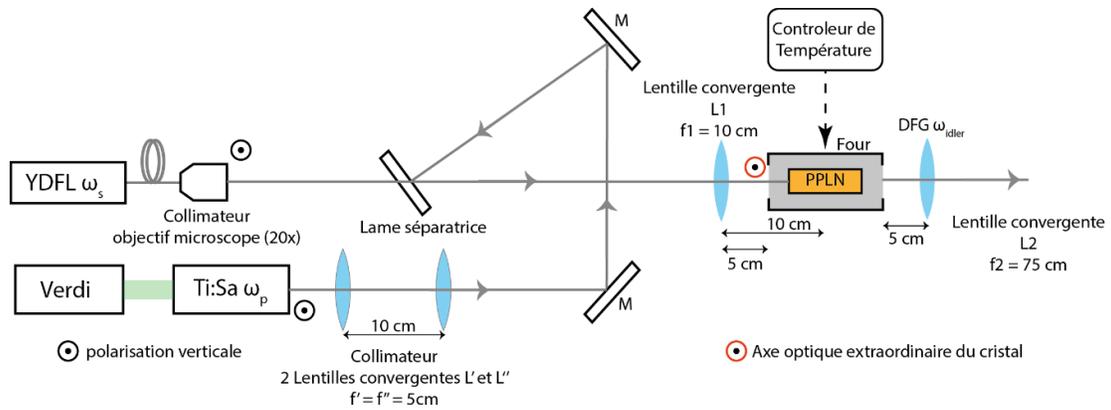


Figure II-3 : Réalisation de la génération de différence de fréquences.

Dans l'espace libre (en l'absence de cristal), nous mesurons à la distance focale f_1 les waists de chaque faisceau avec un analyseur de faisceau (Beam Analyzer ver :4.31 de Melles Griot). En jouant sur la distance $f' + f''$ du télescope, nous obtenons un recouvrement optimum des faisceaux issus des deux lasers (780 nm et 1062,34 nm) sur toute la longueur du cristal. Ce recouvrement est effectif sur la bande de balayage de 0,4 nm (entre 768,3 et 768,7 nm permettant de balayer la fréquence « idler » dans l'IR de 3598 à 3601 cm^{-1}).

Pour avoir une meilleure conversion d'énergie dans le cristal, il est nécessaire de trouver un compromis entre:

- (1) une forte focalisation du faisceau (densité de puissance élevée mais faible volume de mélange dans le cristal),
- (2) une faible focalisation du faisceau (densité de puissance faible mais grand volume de mélange dans le cristal).

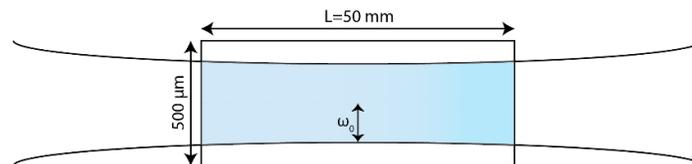


Figure II-4 : Propagation des faisceaux lasers dans le cristal PPLN.

La fonction de focalisation (EII-1) (Canarelli et al., 1992) nous permet de trouver ce compromis.

$$h(\mu, \xi) = \frac{1}{2\xi} \int_0^\xi d\tau'' \int_{-\xi}^{+\xi} d\tau' \frac{1 + \tau' \tau''}{(1 + \tau' \tau'')^2 + \frac{1(1-\mu)}{4(1+\mu)} + \left[\frac{(1+\mu)}{(1-\mu)} \right]^2 (\tau' - \tau'')^2} \quad \text{EII-1}$$

$\mu = k_s / k_p$ étant le rapport des vecteurs d'ondes incidentes, $\xi = L/b$ le paramètre de focalisation qui relie la longueur du cristal aux dimensions des deux faisceaux. La dimension du faisceau est exprimée par le paramètre confocal b :

$$b_{p,s} = \frac{2\pi n_{p,s}}{\lambda_{p,s}} \omega_{0p,s}^2 \quad \text{EII-2}$$

où ω_0 est le waist du faisceau et $n_{p,s}$ l'indice de réfraction du milieu optique non linéaire pour les lasers « pompe » et « signal », respectivement.

Avec une longueur du cristal de 50 mm et $\xi = 1,3$ (Figure II-5), le paramètre confocal b est égal à 3,85 cm selon $\xi = L/b$.

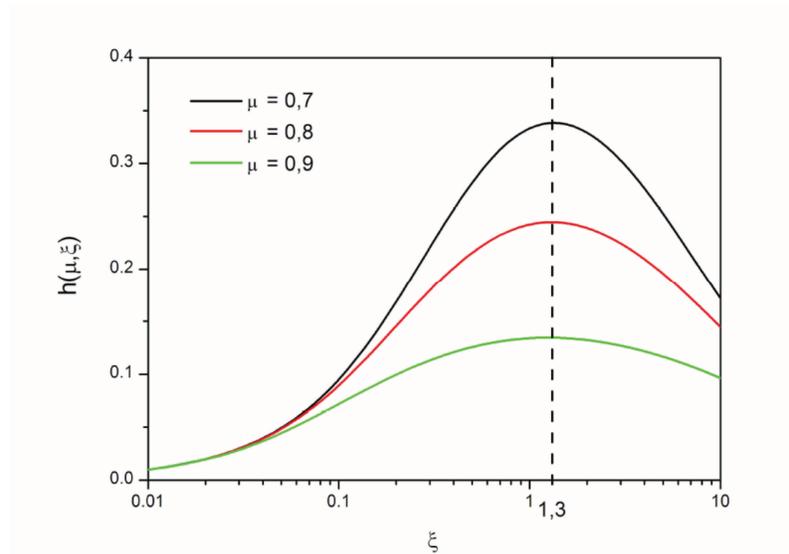


Figure II-5 : Représentation de la fonction de focalisation $h(\mu, \xi)$ qui relate l'efficacité de conversion relative du processus non linéaire dans le cas de faisceaux gaussiens focalisés (Chen 2007). La fonction est optimale pour $\xi \sim 1,3$ (Boyd et Kleinman, 1968). Dans le cas de faisceaux gaussiens faiblement focalisés, $\xi \rightarrow 0$ cette fonction se résume à $h \sim \xi$. Dans notre cas, $\mu = 0,67$ pour $\lambda_p = 707$ nm et $\mu = 0,79$ pour $\lambda_p = 840$ nm (avec $\lambda_s = 1062,34$ nm).

Les deux graphiques de la figure II-6 montrent la dépendance du waist du laser « pompe » (Ti-Sa) au centre du cristal PPLN en fonction de la longueur d'onde laser pour trois températures différentes. Ces valeurs sont calculées à partir des équations (EII-1) et (EII-2). Nous trouvons ainsi $\omega_{0p} = 46,6 \mu\text{m}$ à 780 nm et $\omega_{0s} = 54,81 \mu\text{m}$ à 1062,34 nm. En

effet, pour enregistrer un spectre de $0,33 \text{ cm}^{-1}$ par la DFG (soit 10 GHz), le laser Ti-Sa doit être balayé de $0,022 \text{ nm}$. De ce fait, la variation du waist du laser Ti-Sa au centre du cristal PPLN ω_{0p} est de $0,03 \text{ }\mu\text{m}$ soit donc $0,064\%$.

$$\omega_{\text{sortie}} = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda x}{n\pi\omega_0^2} \right)^2} \quad \text{EII-3}$$

Nous avons vérifié, en utilisant la relation de propagation des faisceaux gaussiens décrite par (EII-3), que les dimensions des waists des faisceaux ne dépassent pas les dimensions du canal ($0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$) à la sortie du cristal. Nous obtenons ω_p égale à $76,7 \text{ }\mu\text{m}$ à 780 nm et ω_s égale à $89,3 \text{ }\mu\text{m}$ à $1062,34 \text{ nm}$.

L'analyseur de faisceau placé dans l'espace libre à l'emplacement physique du centre du cristal montre que $\omega_{0p}=47 \text{ }\mu\text{m}$ et $\omega_{0s}=54 \text{ }\mu\text{m}$ pour les lasers Ti-Sa (780 nm) et YDFL ($1062,34 \text{ nm}$) respectivement. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs attendues.

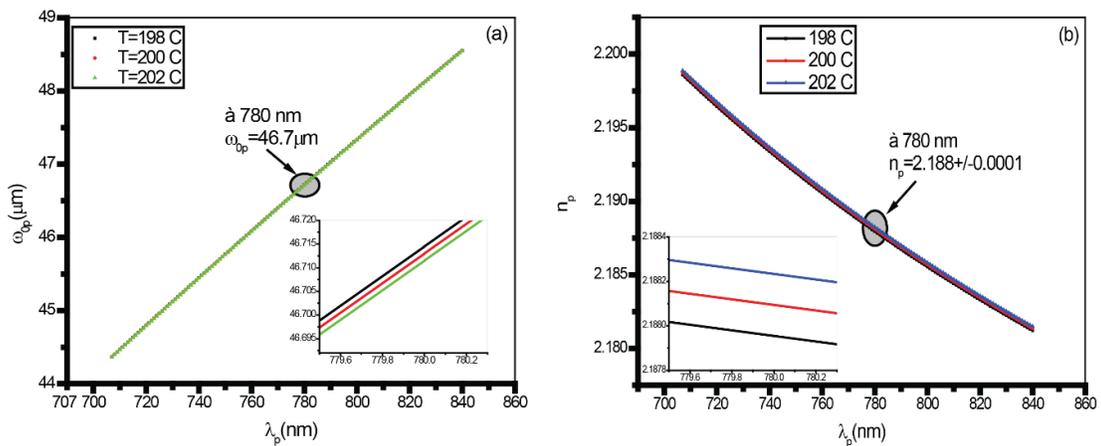


Figure II-6 : (a) Dépendance de la largeur du waist du faisceau Ti-Sa au centre du cristal en fonction de la longueur d'onde pour 3 températures différentes (b) dépendance de l'indice de réfraction du cristal en fonction de la longueur d'onde pour 3 températures différentes utilisées pour couvrir la plage de 3598 à 3601 cm^{-1} .

Afin de réaliser l'accord de phase de type III ($e + e \rightarrow e$), il est nécessaire que les deux faisceaux mélangés soient polarisés suivant l'axe extraordinaire du cristal (noté z sur la figure I-14). Ces états de polarisations sont assurés dès l'installation des lasers grâce à un analyseur (GTHSM-B, Thorlabs Inc.). La polarisation du laser Ti-Sa est initialement verticale. La polarisation de l'YDFL est ajustée en positionnant la fibre sur son support puis vérifiée par l'aide d'un analyseur de polarisation.

Le cristal PPLN est placé dans un four (Stratophase Cal 3300) dont la température est contrôlée entre 100°C (afin d'éviter les dommages photoréfractifs) et 220 °C.

Dans notre expérience à DFG, le rayonnement est généré à 2,78 μm en utilisant le canal de période $\Lambda = 19,5 \mu\text{m}$ pour des températures comprises entre 198 et 201,5 °C afin d'assurer le quasi-accord de phase et couvrir la gamme spectrale de 3598-3601 cm^{-1} (Figure II-7). La figure II-8 montre l'effet de température sur l'accord de phase.

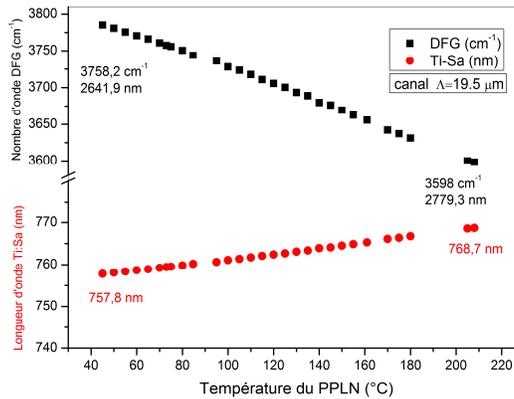


Figure II-7 : Couverture spectrale de la DFG pour le canal $\Lambda=19,5 \mu\text{m}$: La longueur d'onde du Ti-Sa varie entre 757,8 et 768,7 nm pour couvrir de 2641,9 à 2779,3 nm en infrarouge moyen avec YFDL fixé à $1062,34 \pm 0,09 \text{ nm}$.

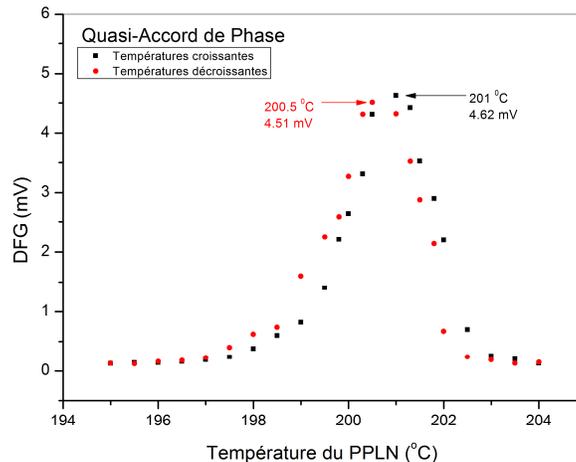


Figure II-8 : Le quasi accord de phase réalisé en mesurant la puissance de l'onde idler générée recueillie par la détection synchrone en fonction de la température du PPLN : les points noirs correspondent aux mesures faites en augmentant la température du PPLN, les points rouges correspondent aux mesures faites en diminuant la température du PPLN. Un faible décalage ($\Delta T=0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) du pic correspondant au QAP est observé.

Le faisceau infrarouge (« idler »), généré est focalisé par une lentille convergente L_2 de focale 750 mm placée à la sortie du cristal de PPLN sur la fenêtre d'entrée (en chlorure de

potassium KCl) d'une cellule multipassages en configuration de Hanst. Ses parois sont en verre borosilicaté, la cellule mesure 80 cm de long et possède un volume de 16 litres (modèle 107-V Infrared Analysis, Inc.). Elle est constituée de 3 miroirs sphériques concaves recouverts d'argent (un en bas et deux en haut) ayant le même rayon de courbure (62,5 cm). La longueur effective du trajet optique est ajustée entre 1,6 et 175 mètres par réglage de l'orientation des deux miroirs supérieurs. Dans notre expérience, le faisceau parcourt un trajet optique de 106 mètres. La pression est contrôlée et est fixée à 10 mbar. Une nappe chauffante, est enroulée autour de la cellule afin de la maintenir à une température constante de 30°C à l'aide d'un contrôleur de température standard (via un thermocouple). Cette nappe chauffante joue aussi le rôle d'écran opaque : un point essentiel pour les mesures de HONO qui se photolyse assez rapidement en présence de lumière.

L'obtention du vide dans la cellule d'absorption est réalisée par un groupe de pompage turbomoléculaire. La pompe primaire est une pompe sèche à technologies « Roots Multi-Étages » (Alcatel Inc. ACP15G). La pression minimale atteinte par celle-ci est de 3×10^{-2} mbar. La pompe secondaire est une pompe turbo-moléculaire (Alcatel Inc. ATP 150), qui permet de faire descendre la pression jusqu'à 10^{-8} mbar. La pression dans notre système est mesurée par un capteur capacitif de pression (Edwards, Model 600 Barocel) dont la gamme de mesure spécifique s'étend de 10^{-1} et 1000 mbar avec une résolution de 10^{-1} mbar. La précision de mesure annoncée pour cette jauge est de 0,15%.

Le faisceau sortant de la cellule est focalisé par un miroir parabolique métallique de focale 50 mm sur un photodétecteur devant lequel est placé un filtre au Germanium afin de bloquer les lasers pompe et signal et ainsi transmettre le rayonnement généré. Le faisceau « idler » est mesuré par le détecteur MCT (pour Mercury Cadmium Telluride (HgCdTe) référencé J15D12-M204-S01M-60 par la société HTDS Judson Technologies) refroidi à l'azote liquide (77 Kelvin). Equipé d'une fenêtre en ZnSe, le détecteur mesure un rayonnement émis entre 2 μm et 12 μm avec une réponse maximale de l'ordre de $2,15 \times 10^3$ V/W et une détectivité maximale de 4×10^{10} cm.Hz^{1/2}.W⁻¹ (Figure II-1). Ce détecteur possède une surface active de 1 mm². Son temps de réponse τ est de 0.5 μs . Le signal IR, modulé en intensité par un hacheur mécanique (chopper), est d'abord amplifié par un pré-amplificateur bas bruit avec un gain de 10 (modèle référencé 5113 PRE-AMP par la société HTDS Judson Technologies). Le signal pré-amplifié est ensuite envoyé à une détection synchrone (EG&G – modèle 5110 Lock-in Amplifier) afin de démoduler le signal IR (Max, 1987).

Bien que la fréquence « idler » ainsi générée soit déterminée par la différence de fréquences, la métrologie de la fréquence absolue du rayonnement DFG est obtenue par un recalage des transitions de l'eau et/ou dioxyde de carbone enregistrées sur leurs positions répertoriées dans la base de données de HITRAN.

Le schéma complet du montage expérimental du spectromètre laser à DFG est présenté dans la figure II-9.

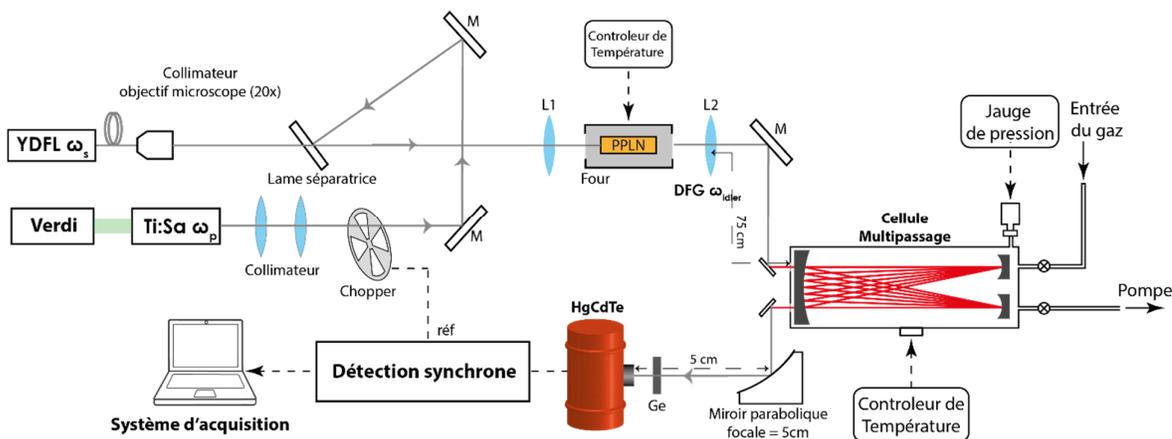


Figure II-9 : Schéma du montage du spectromètre basé sur la génération de différence de fréquences.

II-1-2 Montage croisé pour une mesure simultanée des spectres de la bande ν_1 du *trans*-HONO à 2,78 μm et de la bande ν_3 du *trans*-HONO à 8 μm

L'enregistrement des spectres de HONO nécessitent l'utilisation d'un montage croisé entre deux spectromètres : le spectromètre à DFG que nous venons de décrire et un spectromètre à laser à QCL.

Ce QCL est un laser DFB. Il émet un rayonnement continu monomode, opérationnel à température ambiante (DQ7-M776H, Maxion Technologie). Le rayonnement de sortie du laser est pré-collimaté sur un diamètre d'environ 3 mm. La fréquence du laser est accordable de 5 cm^{-1} autour de sa fréquence centrale d'émission 1254 cm^{-1} ($\sim 8 \mu\text{m}$) en ajustant simplement le courant et la température du laser. Sa puissance d'émission maximale est de 35 mW. Un balayage en fréquence rapide de 2,5 kHz est appliqué sur ce QCL, ce qui permet d'enregistrer un spectre en 0,4 ms.

La quantification de traces de gaz en utilisant la spectroscopie d'absorption est réalisée par un ajustement d'un profil théorique de raie au spectre mesuré expérimentalement. Afin de déterminer la concentration de traces avec précision, il est nécessaire de bien connaître la largeur de raie d'émission du laser ($\Delta\nu_{QCL}$ soit HWHM), qui contribue à l'élargissement total subi par la raie mesurée. Nous avons mesuré expérimentalement cette largeur. Des enregistrements de spectres d'absorption du méthane à concentration connue d'un cylindre calibré (3000 ppm) ont été effectués à différentes pressions (Figure II-10). L'ajustement de la raie d'absorption au profil de Voigt nous permet de déterminer la largeur lorentzienne de la raie (w_L). Le tracé de w_L en fonction de la pression P nous permet de déduire la valeur $\Delta\nu_{QCL} = 10$ MHz (HWHM) qui correspond à w_L (à $P=0$) / 2. Cette valeur est en accord avec les données du constructeur. Quant à la largeur de l'émission de la DFG $\Delta\nu_{DFG}$, elle est déterminée à partir de $\Delta\nu_{Ti-Sa}$ (5 MHz) et $\Delta\nu_{YFDL}$ (100 kHz) et vaut 5 MHz.

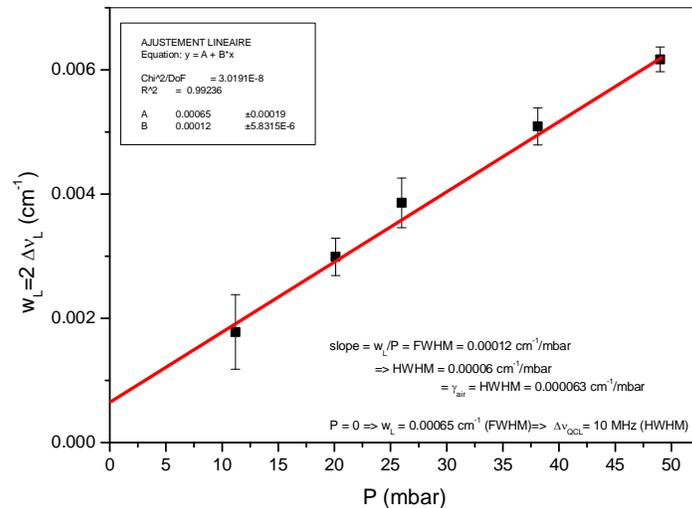


Figure II-10 : Elargissement de la raie d'absorption en fonction de la pression.

Le mélange des rayonnements DFG et QCL est effectué sur une lame séparatrice en Ge (ISP Optics) qui réfléchit 90% du rayonnement à 2,78 μm et transmet 90% du rayonnement à 8 μm (Figure II-11). Les deux faisceaux sont ensuite injectés dans la cellule mutipassages et parcourent conjointement le même trajet optique. A la sortie de la cellule, le faisceau issu du QCL est séparé du faisceau DFG par une seconde lame en Ge, et est mesuré par un photodétecteur de la société Vigo System S.A. (VIGO DETECTOR PVI 4 TE – 10.6). Ce détecteur fonctionne à température ambiante et possède une détectivité d'environ $4 \times 10^9 \text{ cm.Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ et une réponse de 0,7 $\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$ entre 3,2 et 12 μm . Le signal de sortie du

détecteur Vigo est relié à un oscilloscope digital pour l'acquisition des données (LeCroy wavesurfer 104MXs 1GHz Oscilloscope 5 GS/s, Teledyne Inc.).

La métrologie de fréquence est assurée par un interféromètre de Pérot-Fabry. Il est constitué de deux lames en ZnSe ayant une transmission de 90% à 8 μm . La distance entre les deux lames est $d = 15$ cm. En effet, l'intervalle spectral libre (ISL) est égal à :

$$ISL_{(cm^{-1})} = \frac{1}{2d_{(cm)}} \quad \text{EII-4}$$

où d correspond à la distance entre les deux lames du ZnSe formant l'interféromètre de Pérot-Fabry. Le signal d'absorption (I) enregistré (Figure II-12(a)) est tout d'abord redressé et normalisé en masquant les raies d'absorption et en ajustant la ligne de base par un profil polynomial d'ordre 2 (I_0). Le rapport I_0/I sert à normaliser le signal obtenu et à le transformer en signal de transmission afin de le recaler sur un spectre d'une molécule de référence (CH_4 dans notre cas, figure I.12b) en utilisant les positions d'absorptions fournies par la base de données spectroscopique HITRAN (Rothman et al., 2005), comme fréquence absolue. Le passage entre signal enregistré et spectre d'absorption se fait à l'aide de l'intervalle spectral libre lié aux franges d'interférence enregistrées (Figure II-12(c)). Celui-ci nous permet de convertir les points enregistrés en une échelle relative de fréquence (Figure II-12(d)).

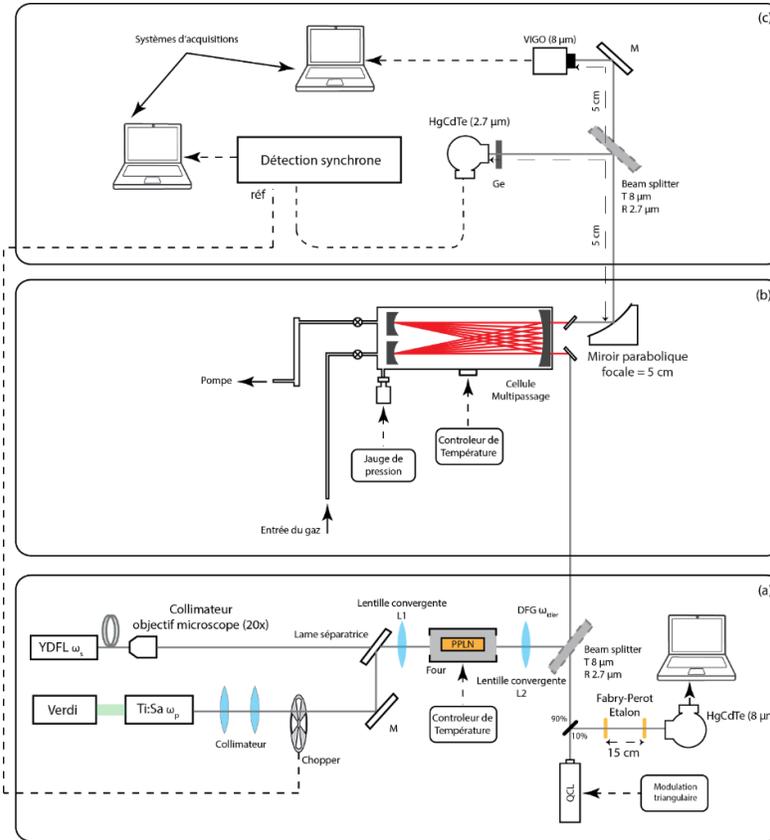


Figure II-11 : Dispositif expérimental du montage croisé DFG/QCL pour la détection simultanée de HONO à 2,78 et à 8 μm. (a) les lasers utilisés pour assurer ce mélange des deux longueurs d'ondes ainsi que la métrologie de fréquence du laser QCL (b) la cellule multipassage contenant le HONO, (c) la chaîne de détection.

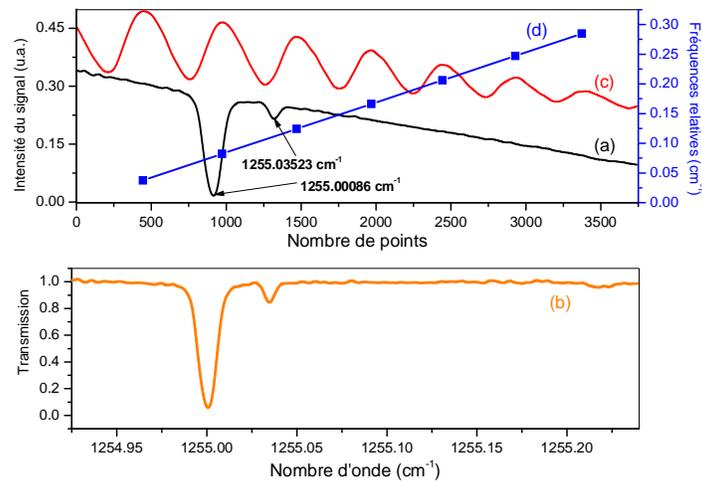


Figure II-12 : Signal enregistré (a) converti en un spectre d'absorption (b) du méthane 3000 ppm à 4,62 mbar à l'aide de l'intervalle spectral libre déduit des franges d'interférences de l'interféromètre Pérot-Fabry (c). Celui-ci permet de tracer la courbe de calibration des fréquences relatives (d).

Partie 2 : Etude spectrale de la bande fondamentale ν_1 de l'isomère *trans* de l'acide nitreux (*trans-HONO*) dans l'infrarouge

II-2-1 Introduction

Nous décrirons dans cette partie deux techniques utilisées pour la préparation des échantillons d'acide nitreux en phase gazeuse au laboratoire puis présenterons la détermination des intensités des raies de *trans-HONO* de la bande fondamentale ν_1 vers 2,78 μm par la méthode dite de « mesure croisée ».

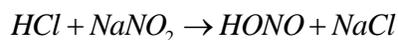
II-2-2 Préparation des échantillons d'acide nitreux (HONO)

Comme nous l'avons évoqué dans la première partie de ce chapitre, contrairement aux molécules chimiquement stables telles que les gaz à effets de serre (CH_4 , CO_2 , etc.), il n'existe pas de gaz HONO standard. Il est donc nécessaire de le produire en laboratoire pour l'identification, la validation et la calibration des instruments analytiques développés.

Il existe 3 méthodes principales de production de l'acide nitreux en laboratoire. J'ai pu optimiser la production de l'acide nitreux selon les deux méthodes ii et iii au cours de mes travaux de thèse.

i- Production par la réaction chimique entre la phase solide et la phase gazeuse

Un flux d'azote va initialement barboter dans une solution aqueuse de HCl dilué dans de l'eau ultra pure avant d'atteindre une poudre de nitrite de Sodium. (NaNO_2) L'acide nitreux ainsi produit est pur (> 99,5%) grâce au nitrite de sodium solide qui absorbe la majorité de l'eau du système et permet d'éviter la décomposition de HONO. (Barney et al., 2000; Becker et al., 1995; Brust et Becker, 2000; Febo et al., 1995; Wu et al., 2012). Néanmoins, la réaction RII-4 se produit uniquement sur la surface du nitrite de sodium pendant une courte durée et dépend fortement de l'humidité du flux gazeux.



RII-5

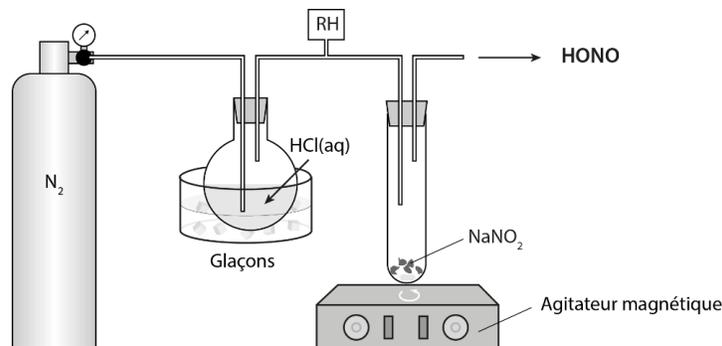


Figure II-13 : Production de HONO par réaction entre le HCl en phase gazeuse et le NaNO_2 en phase solide.

ii- Génération en phase gazeuse

C'est une méthode de production de l'acide nitreux qui repose sur un processus de formation hétérogène de HONO en présence de vapeur d'eau et de dioxyde d'azote (NO_2) sur les surfaces décrite par la réaction RII-2. Notons que cette réaction peut aussi générer d'autres produits tels que le HNO_3 et le NO. En l'absence d'interférences spectrales entre HONO et NO (NO pouvant perturber la mesure de HONO par spectroscopie d'absorption), ce dernier peut être ajouté en excès afin de minimiser la concentration du HNO_3 produite (Dehayem-Kamadjeu et al., 2005; Gherman et al., 2008).

Dans notre expérience, un sac Tedlar de volume 5 L (contenant initialement quelques pourcents d'air ambiant) est rempli de 1000 ppm de NO_2 dilué dans de l'azote pur. Les deux réactions RII-2 et RII-3 agissent dans le sac exposé à la lumière et produisent l'acide nitreux comme composé principal selon la réaction réversible RII-1. Le sac et les systèmes de transferts de gaz et la cellule multipassages sont ensuite opacifiés afin d'éviter les pertes de HONO par photolyse (via la réaction RII-1).

Dans la cellule, la durée de vie de HONO n'exède pas quelques minutes (à cause des pertes sur les surfaces des parois et des miroirs). Nous avons déterminé ce paramètre en enregistrant les spectres d'absorption d'un échantillon d'environ 20 ppm de HONO à une pression égale à 10 mbar et une température fixée à 30°C. Deux raies situées à $1254,6838 \text{ cm}^{-1}$ et $1254,8489 \text{ cm}^{-1}$ (Figure II-15, II-16) sont utilisées pour cette étude de l'évolution de la concentration du HONO au cours du temps. L'enregistrement a été effectué pendant 10 minutes (600 secondes) à une fréquence de balayage égale à 2,5 kHz (0,4 ms par spectre). Une durée de demi-vie d'environ 100 secondes en a été déduite.

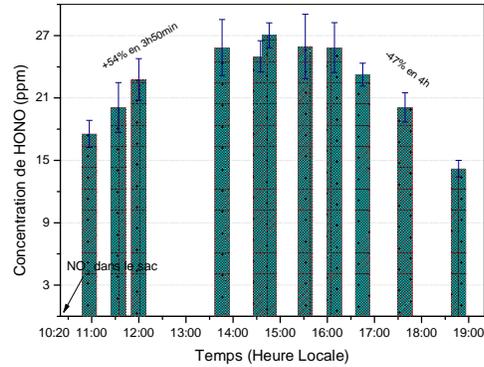


Figure II-14 : Evolution de la concentration de HONO dans un sac Tedlar pendant une journée. NO_2 a été injecté dans le sac vers 10h20 le matin. Les valeurs absolues des concentrations ont été déterminées en se basant sur les intensités des raies de la référence (Becker et al., 1995). Les barres d'incertitudes représentent la propagation des erreurs due à l'incertitude sur l'intensité de la raie, à l'ajustement de la raie au profil de Voigt et à la longueur du parcours optique.

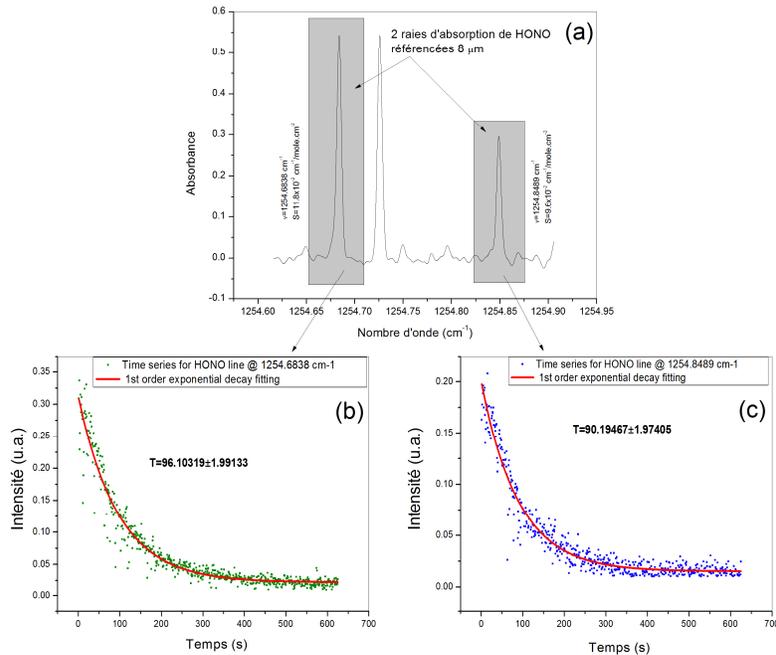


Figure II-15 : Décroissance de la concentration de HONO dans la cellule multipassages. (a) Spectres d'absorption de l'acide nitreux à $8 \mu\text{m}$: les raies encadrées ont été référencées (Becker et al., 1995), (b) l'évolution temporelle de la raie à $1254,6838 \text{ cm}^{-1}$: un ajustement exponentiel est appliqué pour déterminer le temps de demi-vie qui est égal à $T=96,1$ secondes, (c) l'évolution temporelle de la raie à $1254,8489 \text{ cm}^{-1}$: le temps de demi-vie déterminé est égal à $90,2$ secondes. Le temps de demi-vie sera donc la valeur moyenne, soit 93 ± 3 secondes.

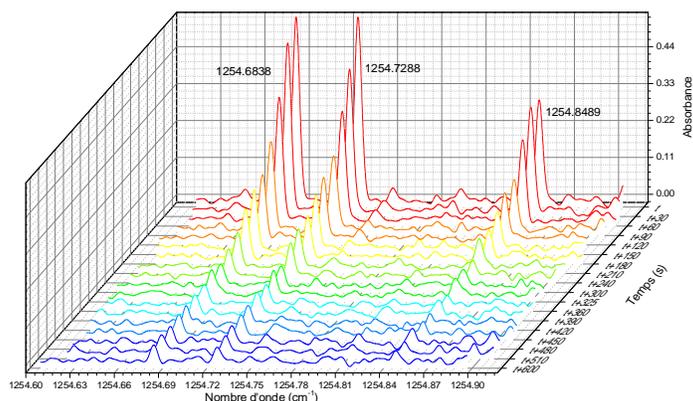


Figure II-16 : Décroissance de la concentration de l'acide nitreux : présentation 3D des spectres d'absorption.

Cette méthode ne convient pourtant pas pour nos mesures effectuées avec le spectromètre à DFG. En effet, la quantité de HONO générée par cette méthode n'est pas assez suffisante pour des enregistrements d'une durée de 250 s à cause de la courte durée de vie de HONO (< 100 s) dans la cellule.

Nous avons donc utilisé une troisième technique plus réactive de formation de HONO. Elle nous a permis d'obtenir une concentration initiale beaucoup plus importante et donc plus adéquate pour l'étude spectrale de cette molécule de durée de vie courte.

iii- Génération en phase liquide

La réaction en phase liquide RII-6 (Cui, 2011; Gratien et al., 2009) permet d'obtenir un rapport $[\text{HONO}]/([\text{NO}]+[\text{NO}_2])$ maximal.



Dans un ballon tricol, une solution diluée dans l'eau ultra pure de NaNO_2 (5%), contenue dans une ampoule de coulée, est progressivement ajoutée (environ une goutte par seconde) à une solution diluée de H_2SO_4 (8%). Un agitateur magnétique permet un mélange optimal des deux solutions. Le mélange étant exothermique, le ballon est préalablement placé dans de l'eau glacée. Un flux d'air sec ou d'azote (0,16 l/min), introduit par l'un des cols permet de véhiculer les gaz produits par la réaction RII-6 vers un sac opaque. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle produit non seulement de HONO mais aussi du NO, NO_2 et de la vapeur d'eau par la réaction RII-6 et la réaction réversible RII-3 (page 35).

Ces gaz complémentaires n'affectent cependant pas la mesure de HONO par la spectroscopie d'absorption. En effet, aucune raie de ces constituants n'interfère spectralement avec l'acide nitreux autour des plages spectrales étudiées (2,78 et 8 μm). En contrôlant la concentration des solutions de NaNO_2 et de H_2SO_4 , nous avons produit jusqu'à plusieurs dizaines voire quelques centaines de ppm (parties par million) de HONO.

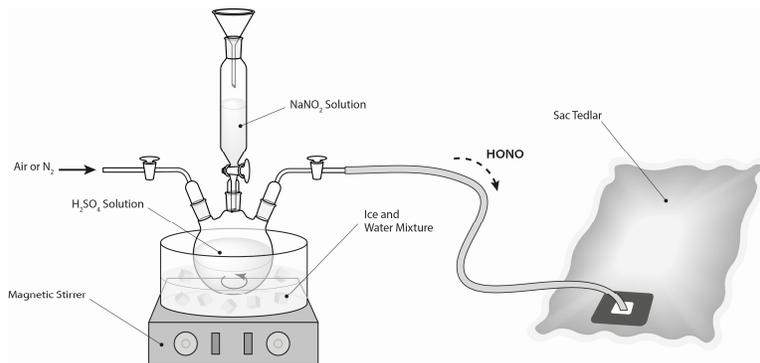


Figure II-17 : Dispositif expérimental pour la génération de HONO en phase liquide.

La concentration absolue de HONO créé pourra être déterminée à l'aide d'un système de dénudeur associé à la chromatographie ionique ou bien à un analyseur de NO_x (Bongartz et al., 1991; Chan et al., 1976a; Cui et al., 2012; Gratien et al., 2009; Li et al., 2008). Dans le présent travail, la concentration a été déterminée par la spectroscopie d'absorption vers 8 μm en utilisant les intensités de raies reportées en référence (Becker et al., 1995).

II-2-3 Mesures des paramètres spectraux des bandes fondamentales ν_1 de *trans*-HONO et ν_3 de *trans*-HONO

L'enregistrement du spectre de la bande ν_1 de *trans*-HONO à 2,78 μm a été effectué avec le spectromètre à DFG sur 3,5 cm^{-1} (total). Chaque spectre de 10 GHz a été enregistré en 250 s avec une résolution spectrale de 60 MHz (0,002 cm^{-1}).

Nous enregistrons simultanément deux raies à 1254,6838 cm^{-1} et 1254,8489 cm^{-1} de la bande ν_3 de *trans*-HONO avec le spectromètre laser à QCL possédant un balayage rapide (0,4 ms par spectre). Cette technique permet de déterminer la concentration instantanée de HONO au cours de l'acquisition des spectres. La valeur instantanée est ensuite utilisée pour déterminer les intensités de raies de la bande fondamentale ν_1 de *trans*-HONO à 2,78 μm .

Pour ce faire, nous identifions les enregistrements des spectres à $8 \mu\text{m}$ correspondants à chaque raie de HONO à $2,78 \mu\text{m}$. Un moyennage de 15 spectres enregistrés en 6 ms est utilisé pour la détermination de la concentration de HONO (Figure II-20). Nous avons ainsi identifié 31 raies les plus intenses de la branche Q sur une gamme spectrale allant de $3598,2 \text{ cm}^{-1}$ jusqu'à $3601,7 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre complet de ces raies est présenté sur la figure II-18.

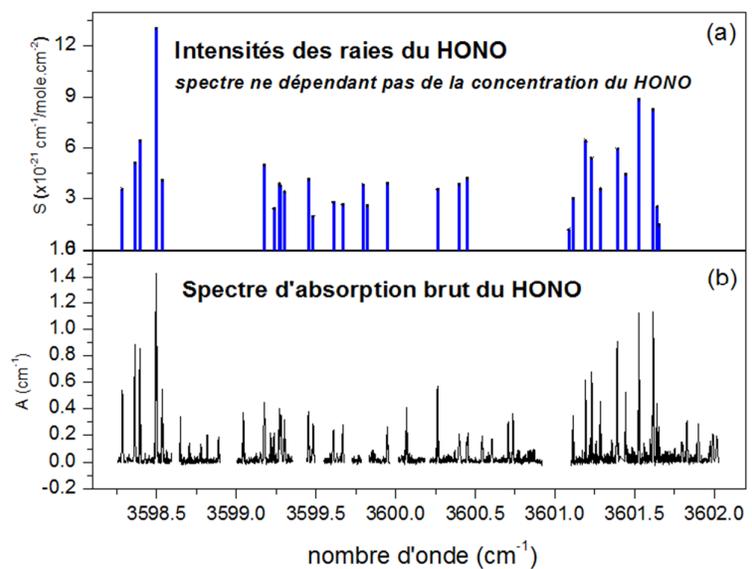


Figure II-18 : Intensités des raies de HONO déterminées à $2,78 \mu\text{m}$, (b) Spectre d'absorption de HONO à $2,78 \mu\text{m}$: les raies d'absorptions de l'eau H_2O et du dioxyde de carbone CO_2 sont supprimées. (b) regroupe 11 spectres enregistrés séparément, et représente des intensités instantanées puisque la concentration de HONO ne reste pas constante lors de l'acquisition du spectre.

i- Les positions des raies

En 1990, une étude sur les positions des raies d'absorptions de l'acide nitreux de la bande fondamentale ν_1 entre 3200 et 3800 cm^{-1} a été réalisée avec une précision de $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (Guilmot et al., 1990) en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier (Bruker IFS 120 HR Fourier Transform Spectrometer). Une comparaison entre les mesures faites en 1990 et nos mesures est présentée (Tableau II-2) en fonction des nombres quantiques ro-vibrationnels $J' K'_a K'_c \leftarrow J'' K''_a K''_c$. La différence entre les positions des raies de la référence et nos mesures varie entre $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$: il s'agit de l'ordre de grandeur de la précision absolue du laser Ti-Sa, soit $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Le laser YFDL émet à une longueur d'onde fixe ($1062,34 \text{ nm}$) avec une précision absolue de 10^{-4} cm^{-1} . Elle est déterminée d'après l'équation (EII-6) et vaut $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour une fréquence de 3600 cm^{-1} . ν_{DFG} étant la fréquence de l'onde « idler » déterminée par le processus de différence de fréquences des deux ondes « pompe » et « signal » (EII-5).

$$\nu_{DFG} = \nu_{Ti-Sa} - \nu_{YFDL} \quad \text{EII-5}$$

et

$$\Delta \nu_{DFG} = \nu_{DFG} \left(\frac{\Delta \nu_{Ti-Sa}}{\nu_{Ti-Sa}} + \frac{\Delta \nu_{YFDL}}{\nu_{YFDL}} \right) \quad \text{EII-6}$$

ii- Les intensités des raies

Les figures II-19 et II-20 montrent la détermination de l'intensité de la raie de HONO située à $3599,45427 \text{ cm}^{-1}$ ($10_{3,8} \leftarrow 9_{3,7}$) à l'aide des deux raies de la bande ν_3 enregistrées.

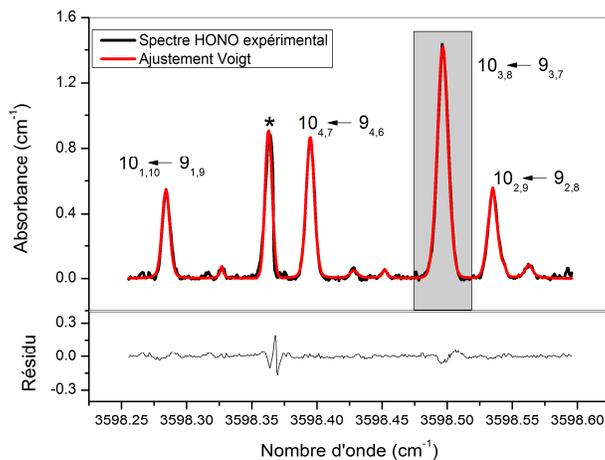


Figure II-19 : Spectre de raies d'absorption de HONO enregistré par le spectromètre à DFG (en noir), ajustement des raies au profil théorique de Voigt (en rouge). La raie marquée par (*) interfère avec une raie du CO_2 .

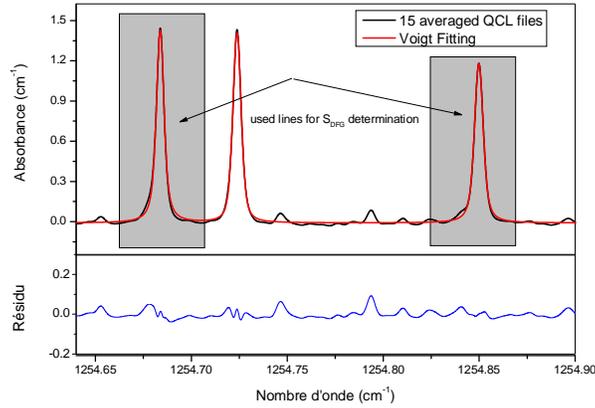


Figure II-20 : Spectre de HONO enregistré par le spectromètre laser à cascade quantique simultanément à la raie grisée sur la figure II-19 après avoir fait un moyennage de 15 spectres successifs (en noir), ajustement des raies au profil théorique de Voigt (en rouge). La valeur moyenne de la concentration calculée pour ces deux raies est $302,8 \pm 3,6$ ppm.

Nous ajustons les raies au profil théorique de Voigt afin de déterminer l'absorbance de chacune. Les intensités reportées (Becker et al., 1995) des deux raies d'absorption de HONO à $1254,6838 \text{ cm}^{-1}$ et $1254,8489 \text{ cm}^{-1}$ (Figure II-20) sont respectivement égales à $S_1 = (11,8 \pm 0,8) \times 10^{-21} \text{ cm/molécule}$ et $S_2 = (9,6 \pm 0,6) \times 10^{-21} \text{ cm/molécule}$. Celles-ci nous permettent d'obtenir donc deux valeurs pour l'intensité de la raie à $2,78 \mu\text{m}$ (EII-7). En les moyennant (EII-8), nous obtenons l'intensité absolue de la raie de HONO.

$$S_{DFG@2.78\mu\text{m}} = \frac{S_{QCL@8\mu\text{m}} \times A_{DFG@2.78\mu\text{m}}}{A_{QCL@8\mu\text{m}}} \quad \text{EII-7}$$

$$S_{DFG@2.78\mu\text{m}} = \frac{1}{2} \left[\frac{S_{QCL@1254.6838} \times A_{DFG@2.78\mu\text{m}}}{A_{QCL@8\mu\text{m}}} + \frac{S_{QCL@1254.8489} \times A_{DFG@2.78\mu\text{m}}}{A_{QCL@8\mu\text{m}}} \right] \quad \text{EII-8}$$

Les incertitudes sur les mesures (ΔS) sont aussi calculées par l'équation (EII-9). La précision de mesures ainsi estimée est de l'ordre de 11,5%.

$$\Delta S_{DFG} = \frac{1}{2} S_{DFG} \left(\frac{\Delta S_{1-QCL}}{S_{1-QCL}} + \frac{\Delta A_{1-QCL}}{A_{1-QCL}} + \frac{\Delta S_{2-QCL}}{S_{2-QCL}} + \frac{\Delta A_{2-QCL}}{A_{2-QCL}} + \frac{\Delta A_{DFG}}{A_{DFG}} \right) \quad \text{EII-9}$$

L'avantage principal de la mesure croisée est la détermination des intensités des raies autour de 3600 cm^{-1} (EII-7) indépendamment de la pression, de la température, de la longueur du trajet optique (les faisceaux laser des deux spectromètres étant superposés dans la cellule) et de la concentration de l'échantillon du gaz injecté dans la cellule. Cependant, elle s'appuie sur un enregistrement des raies de la bande ν_3 qui doit être fiable.

iii- Tableau récapitulatif

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude :

J	K _A	K _C	J''	K _A ''	K _C ''	ν_{DFG} (cm ⁻¹) ce travail	ν (cm ⁻¹) (Guilmot et al., 1990)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	$S \times 10^{-21}$ (cm ⁻¹ /mole.cm ⁻²)	$\Delta S \times 10^{-21}$	$\Delta S/S$ %
10	1	10	9	1	9	3598,2841	3598,3075	0,0234	3,5661	0,309	8,7
						3598,36349			5,11128	0,425	8,3
10	4	7	9	4	6	3598,39484	3598,3868	0,00804	6,40672	0,536	8,4
10	3	8	9	3	7	3598,49625	3598,4892	0,00705	13,0328	1,13	8,7
10	2	9	9	2	8	3598,53494	3598,5272	0,00774	4,07671	0,349	8,6
11	4	7	10	4	6	3599,17611	3599,1704	0,00571	4,99159	0,372	7,4
11	0	11	10	0	11	3599,23682	3599,2345	0,00232	2,42533	0,2	8,3
11	3	9	10	3	8	3599,27081	3599,2706	0,00021	3,87291	0,308	7,9
11	3	8	10	3	7	3599,27949	3599,2804	0,00091	3,74873	0,302	8,1
11	2	10	10	2	9	3599,30261	3599,3025	0,00011	3,3988	0,276	8,1
11	2	9	10	2	8	3599,45427	3599,4523	0,00197	4,12632	0,342	8,3
12	7	5	11	7	4	3599,48284	3599,4818	0,00104	1,92974	0,218	11,3
11	1	10	10	1	9	3599,60959	3599,6072	0,00239	2,77881	0,243	8,8
12	6	7	11	6	6	3599,66815	3599,6659	0,00225	2,6662	0,236	8,9
12	1	12	11	1	11	3599,79838	3599,7984	2E-05	3,81943	0,345	9,0
12	5	7	11	5	6	3599,82201	3599,8212	0,00081	2,58084	0,255	9,9
12	4	8	11	4	7	3599,94943	3599,9550	0,00557	3,89522	0,367	9,4
12	2	10	11	2	9	3600,2635	3600,2639	0,0004	3,56588	0,295	8,3
12	1	11	11	1	10	3600,39848	3600,3979	0,00058	3,85723	0,374	9,7
13	6	7	12	6	6	3600,44879	3600,4462	0,00259	4,19479	0,352	8,4
13	2	11	12	2	10	3601,0867	3601,0798	0,0069	1,19012	0,137	11,5
						3601,11481			3,01725	0,296	9,8
13	1	12	12	1	11	3601,19374	3601,1870	0,00674	6,42084	0,585	9,1
13	6	8	12	6	7	3601,23072	3601,2270	0,00372	5,37028	0,435	8,1
14	1	14	13	1	13	3601,28576	3601,2821	0,00366	3,57183	0,301	8,4
14	5	10	13	5	9	3601,39108	3601,3871	0,00398	5,91159	0,539	9,1
14	0	14	13	0	13	3601,44413	3601,4408	0,00333	4,43804	0,389	8,8
14	4	10	13	4	9	3601,527	3601,5229	0,0041	8,84405	0,729	8,2
14	2	13	13	2	12	3601,61757	3601,6137	0,00387	8,25606	0,675	8,2
14	3	12	13	3	11	3601,64044	3601,6389	0,00154	2,51347	0,221	8,8
						3601,65244			1,47695	0,144	9,7

Tableau II-2 : Positions et intensités des raies de HONO dans ce travail en comparaison avec les mesures de Guilmot (Guilmot et al., 1990).

Conclusion

L'objectif de ce chapitre consistait à déterminer les intensités de raie de la bande fondamentale ν_1 du *trans*-HONO avec pour but sa détection par spectroscopie laser vers 2,78 μm où la technologie photonique est la plus mature (meilleures performances pour les sources lasers ainsi que pour les photo-détecteurs).

Cependant, la concentration de l'acide nitreux n'est pas stable durant la mesure. Une mesure croisée des spectres de HONO a alors été effectuée avec l'aide d'un spectromètre à DFG vers 2,78 μm et d'un spectromètre laser à QCL vers 8 μm afin d'utiliser les intensités reportées à 8 μm comme référence pour calibrer les intensités de raies à 2,78 μm .

Cette méthode de mesures croisées nous a permis non seulement de résoudre le problème de l'évolution de la concentration lors de l'acquisition du spectre, mais aussi de réduire les paramètres mis en jeu dans les calculs de l'intensité de raie (χ , L , P , T), ainsi les incertitudes de mesure. 31 raies d'absorption les plus intenses de la branche Q de la bande fondamentale ν_1 *trans*-HONO ont été déterminées avec une précision inférieure à 11,5%. La précision des mesures dépend fortement de la précision des mesures à 8 μm . L'incertitude sur nos mesures est directement liée à l'incertitude estimée en référence (Becker et al., 1995).

La raie $10_{3,8} \leftarrow 9_{3,7}$ à $3598,49 \text{ cm}^{-1}$ avec une intensité de $1,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, comparable à l'intensité maximale à 8 μm , située dans une zone spectrale exempte d'interférences avec le H_2O et le CO_2 , semble une bonne candidate pour la quantification optique de HONO atmosphérique (simulation avec 0,4% de H_2O et 400 ppm de CO_2 respectivement sur la figure II-21).

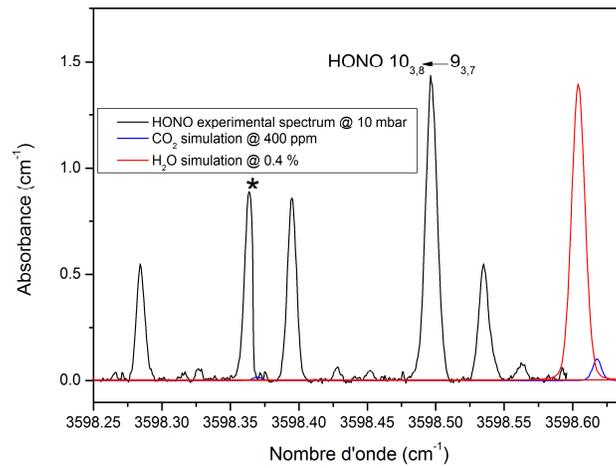


Figure II-21 : Raie de HONO à $2,78 \mu\text{m}$ ne présentant pas d'interférences avec le H_2O et le CO_2 convenable pour la surveillance de ce composé dans l'air ambiant. Le spectre expérimental de HONO est représenté en noir, alors que les simulations des raies d'absorption du CO_2 (400 ppm) et de H_2O (0,4%) sont représentées en bleu et en rouge respectivement. La raie marquée par un (*) interfère spectralement avec une raie du CO_2 .

Chapitre III

Développement d'un spectromètre basé sur
un laser à cascade quantique pour la
surveillance en continue du méthane (CH₄)

Introduction

Ce chapitre est composé de trois parties. Nous décrivons tout d'abord le développement d'un dispositif expérimental dédié à la surveillance du méthane dans l'air ambiant. Il est basé sur le laser QCL émettant à 8 μm utilisé dans le chapitre précédent pour la caractérisation des raies de HONO. Nous exposerons ensuite le résultat de la surveillance du méthane atmosphérique durant le mois de janvier 2013 avec des discussions et interprétations sur quelques observations typiques. Dans la troisième partie nous développerons l'étude réalisée sur le taux isotopique du méthane.

Motivation

Selon le protocole de Kyoto¹⁶, le méthane (CH_4) est le deuxième gaz à effet de serre après le dioxyde de carbone (CO_2) (Solomon et al., 2007; Svanberg, 1996). En absorbant une partie des ondes radiatives de la terre, le méthane contribue à l'augmentation du réchauffement climatique¹⁷ (Dickinson et Cicerone, 1986). La durée de vie du CH_4 dans l'atmosphère est de 12 ans (Battle et al., 1996; Lelieveld et al., 1998). Sa concentration atmosphérique a plus que doublé depuis l'époque préindustrielle (de 700 ppb à 1810 ppb)¹⁸ (Dlugokencky et al., 1998).

Le méthane est produit naturellement par la décomposition anaérobie des matières organiques ainsi que par les sources anthropiques telles que les ruminants, la riziculture, la combustion de biomasse, les combustibles fossiles et les décharges (Bousquet et al., 2006; Walter et al., 2006). Il est également le principal constituant du gaz naturel (82%) et du gaz naturel liquéfié (95%) qui est utilisé de nos jours dans les centrales thermoélectriques dans le monde entier. Actuellement le transport en commun utilise de plus en plus le gaz naturel comme carburant. Sur une base d'énergie équivalente aux carburants routiers classiques (tels que l'essence et le diesel), moins de CO_2 est alors libéré dans l'atmosphère (Michiel, 2010). Par ailleurs, l'oxydation du méthane dans les couches troposphériques et stratosphériques constitue une réaction clé qui affecte la concentration atmosphérique des radicaux hydroxyles (OH) et par conséquent la capacité d'oxydation de l'atmosphère (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986; Graedel et Crutzen, 1993). Les sources naturelles créent 36% des émissions

¹⁶ [Unfccc.int/Kyoto_protocol/items/3145.php](http://unfccc.int/Kyoto_protocol/items/3145.php)

¹⁷ <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/userinventoryreport.html>

¹⁸ <http://www.noaa.gov/>

du méthane alors que les sources anthropiques contribuent à 64% des émissions totales. De plus, l'achat ou la simple utilisation d'énergies fossiles (que ce soit du charbon, du gaz naturel ou du pétrole) contribuent à la plus importante émission humaine de méthane dans le monde.

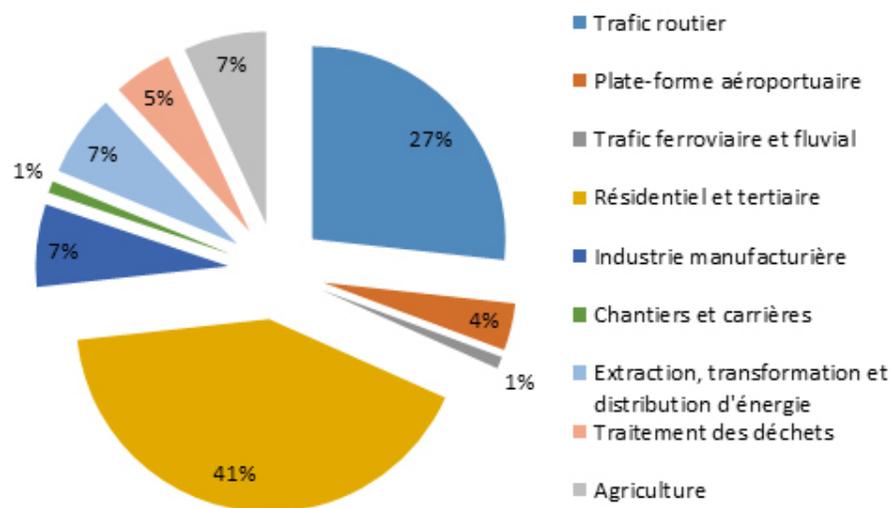


Figure III-1 : Emissions annuelles anthropiques des gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, N₂O) en Ile-de-France en 2010¹⁹.

Au niveau régional, un terminal méthanier stockant du GNL (Gaz Naturel Liquéfié) sera opérationnel à Dunkerque fin 2016. Les risques de fuites de méthane au cours du transport, du stockage, de son utilisation ou même lors de sa combustion en excès dans les cheminées ne sont pas négligeables. Une surveillance continue, fiable, de haute résolution spatiale et temporelle est donc indispensable, non seulement pour la qualité de l'air sur la région dunkerquoise mais aussi pour la sécurité industrielle et civile (rappelons que le méthane est considéré comme explosif si sa concentration dépasse 4,4%). La réalisation d'un capteur à laser portable à très haute sensibilité pourrait donc devenir un outil important de surveillance dès la mise en service du terminal méthanier.

De nombreux programmes mondiaux pour la mesure du méthane par des méthodes d'échantillonnage continues et discrètes ont été initiés et ont obtenu des séries de données fiables à long terme à différentes latitudes dans le monde entier.

¹⁹ Données nationales sur les gaz à effets de serre (CITEPA/OMINEA)

Les méthodes d'échantillonnage discrètes permettent d'obtenir une couverture géographique de la zone d'étude. Cette méthode aide à définir les niveaux de fond globaux de traces de gaz. Les méthodes d'échantillonnage continues, quant à elles, utilisent des instruments à haute fréquence de mesures. Ces méthodes offrent une excellente résolution temporelle des variations à court terme. Il est important que des événements de pollution couplés à des influences locales ou des épisodes de pollution provenant des modes de transport soient temporellement bien résolus afin de pouvoir les combiner avec des données météorologiques enregistrées simultanément. Ainsi, les sources et les puits pourraient être estimés avec précision sur une échelle régionale (Zhang et al., 2013).

Les mesures du méthane dans la stratosphère et la troposphère ont commencé à de nombreux endroits dans le monde depuis 1978 grâce à la technique de chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) (Blake et al., 1982; Dlugokencky et al., 1994; Rasmussen et Khalil, 1981). Depuis lors, de nouvelles techniques ont été développées grâce aux méthodes de spectroscopies optiques en raison de leur spécificité et sélectivité telle que la CRDS (Crosson, 2008), la QEPAS (Jahjah et al., 2014; Hongming Yi et al., 2014a), le spectromètre FTIR (Tanaka et al., 2012) ou la TDLAS (Zhao et al., 2012).

Actuellement plusieurs détecteurs ont été développés et commercialisés pour la détection des fuites. Leurs limites de détections et leurs précisions sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Ayant un temps de réponse de l'ordre d'une seconde (voire plus), ces capteurs restent limités par rapport à notre développement. Ils sont de plus ciblés vers une seule molécule : le méthane, alors que notre instrument à QCL permet de mesurer plusieurs espèces d'intérêt atmosphérique : CH_4 , N_2O , H_2O , (les trois principaux gaz à effet de serre) ainsi que le HONO. Néanmoins, depuis peu plusieurs instruments dédiés à la mesure des gaz à effets de serre dans le proche et le moyen infrarouge ont atteint des limites de détection de l'ordre du ppb. Leurs principes se basent principalement sur la spectroscopie d'absorption (Université de RICE et AERODYNE RESEARCH, Inc.), la spectroscopie en cavité résonante (PICARRO, Inc.) et la spectroscopie en cavité hors d'axe (LOS GATOS RESEARCH, Inc.). Parallèlement, plusieurs équipes de recherches se sont intéressés au cours de cette dernière décennie à la détection et à la quantification des gaz à effets de serre et plus spécialement le méthane en utilisant des lasers à cascade quantique entre 7,4 et 8 μm

(Joly et al., 2011), des lasers par génération de différence de fréquences vers 3,3 μm (Ghysels et al., 2011) et des diodes lasers vers 3,38 μm (Yi et al., 2014c).

Modèle du détecteur	Société	Limite de détection	Précision	Site-web
Protheo IR	HUBERG	-	1 ppm	www.huberg.com
GPS, BLUETOOTH Laser One	HUBERG	-	1 ppm	www.huberg.com
LaserMethane® mini Gen2	CROWCON	1 ppm	10%	www.crowcon.com
TGS 3870	FIGARO	500 ppm	-	www.figarosensor.com
GasBossTM*1100	RELTEK	0-1%	3%	www.rel-tek.com
S800	GENERAL MONITORS	0-1%	1%	www.generalmonitors.com

Tableau III-1 : Caractéristiques des différents types de détecteurs de méthane.

La fréquence d'acquisition de notre spectromètre à QCL, pouvant atteindre 2,5 kHz, permet l'étude de variations fines de la concentration du méthane et rend ainsi possible la mesure du flux de méthane par la covariance d'Eddy (des fréquences d'échantillonnage supérieures à 10 Hz sont nécessaires) (Detto et al., 2011; Edwards et al., 1994; Fan et al., 1992; Hendriks et al., 2008; Verma et al., 1992). La covariance d'Eddy est souvent utilisée pour mesurer et calculer les flux turbulents des gaz à effets de serre dans les couches limites atmosphériques à haute résolution temporelle de l'ordre de 10 à 20 Hz (micro-échelle). Cette méthode statistique qui mesure le flux, la densité de l'air sec et la fluctuation de la vitesse verticale du vent. C'est une technique de mesure directe utilisée pour déterminer le taux d'échange de trace de gaz sur les écosystèmes naturels, les champs d'agriculture, etc. tout en évaluant les inventaires des émissions. Les avantages de cette technique sont multiples:

- La quantification des émissions des gaz à effet de serre ;
- la détection et la localisation des fuites de gaz ;
- la quantification des émissions du méthane des régions pergélisol (partie profonde d'un sol constamment gelée).

La figure III-2 est une illustration de cette technique où F_N est le flux à mesurer, la densité de l'air sec moyenne est représentée par ρ_a , w' est la fluctuation de la vitesse verticale du vent et c' est la fluctuation du paramètre considéré (concentration du méthane dans notre cas).

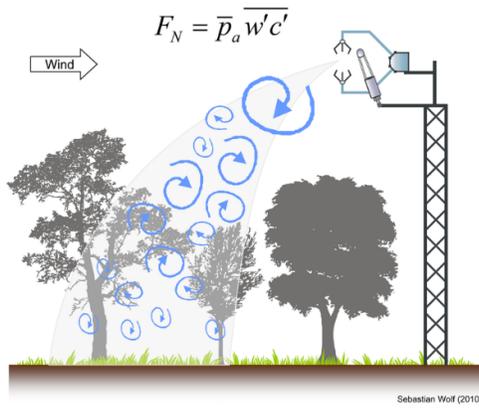


Figure III-2 Mesure du flux par la technique de la covariance d'Eddy.

Partie 1 : Plateforme expérimentale du dispositif déployé lors d'une campagne de mesure

La plateforme expérimentale que nous avons déployée comprend plusieurs instruments de mesures : (1) le spectromètre à QCL pour la mesure du méthane (CH_4) ; (2) une baie de mesures permettant d'enregistrer en continu les concentration des oxydes d'azotes (NO , NO_x), du dioxyde de soufre (SO_2), de l'ozone (O_3) et du monoxyde de carbone (CO) ; (3) des instruments météorologiques permettant d'enregistrer la vitesse du vent ainsi que sa direction, l'écart type de la vitesse verticale du vent, la température et les radiations solaires. Ils ont été cruciaux pour l'interprétation des phénomènes observés.

III-1-1 Le spectromètre à QCL

Le spectromètre à QCL est celui précédemment décrit puis utilisé dans le chapitre 2. Il est optimisé pour la surveillance en continu du méthane et schématisé sur la figure III-3.

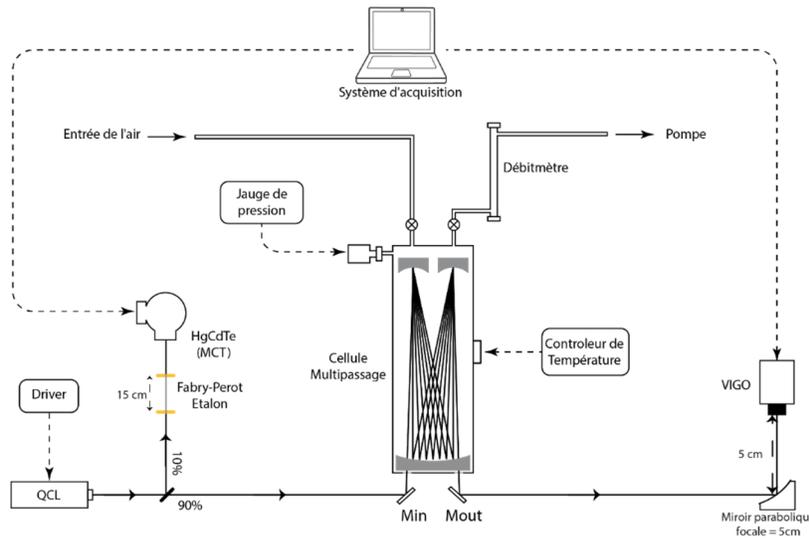


Figure III-3 : Dispositif expérimental dédié à la surveillance du méthane.

i- Sélection de la raie pour la quantification spectroscopique du CH_4

La figure III-4 représente une simulation du spectre d'absorption pour 2 ppm à 46 mbar du méthane à $1255,0003 \text{ cm}^{-1}$ ($7F_{2,4} \leftarrow 8F_{1,2}$) ayant une intensité de raie $S = 2,07 \times 10^{-20} \text{ cm.molécule}^{-1}$ répertoriée dans la base de données de HITRAN (Rothman et al., 2005). La longueur effective du parcours optique L utilisée dans cette simulation est égale à 175 m. Ce graphique montre surtout qu'il n'existe aucune interférence avec le dioxyde de carbone CO_2

(présent à 400 ppm) et avec la vapeur d'eau H₂O (présente à 10000 ppm). Bien que l'intensité de l'absorption de la transition du CH₄ sélectionnée ne soit pas la plus forte de tout le domaine d'absorption IR, elle constitue un bon compromis entre sensibilité et spécificité requise pour la détection et la surveillance spectroscopique du méthane atmosphérique d'une concentration naturelle de ~ 2 ppm aux alentours de 40 mbar.

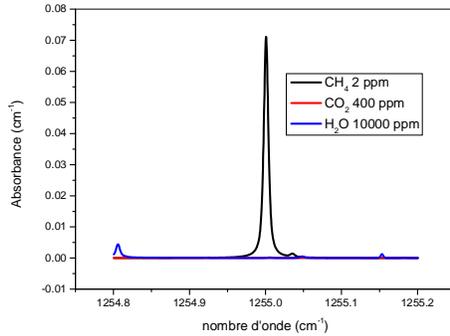


Figure III-4 : Simulation de la raie d'absorption du méthane à 2 ppm utilisée pour la détection dans l'atmosphère ainsi que pour de la vapeur d'eau (10000 ppm) et du dioxyde de carbone (400 ppm).

ii- Exactitude et précision de mesure

L'exactitude de la concentration déterminée est majoritairement affectée par la longueur d'interaction L et l'intensité de raie utilisées pour la quantification spectroscopique (EI-7) du méthane.

Afin de déterminer la valeur de L , nous mesurons les spectres d'absorption d'un gaz à concentration connue (dans notre cas, nous avons utilisé du méthane à concentration calibrée de 3000 ppm \pm 60 ppm) à différentes pressions. Nous déterminons ensuite l'absorbance intégrée par chaque transition grâce à un ajustement du profil de Voigt au spectre enregistré. Nous déduisons alors la longueur optique effective de la cellule multipassages en utilisant l'équation suivante (EIII-1). Les paramètres de cette équation sont définis précédemment dans le chapitre 1.

$$L_{(cm)} = \frac{A}{P} \frac{P_0 T}{\chi S N_L T_0} \times 10^6 \quad \text{EIII-1}$$

La figure III-5 montre (a) les raies du méthane enregistrées à différentes pressions et (b) les valeurs des absorbances « A » spécifiques à chaque raie en fonction de la pression du

gaz injecté « P ». La pente de la courbe d'ajustement correspond au rapport A/P de l'équation précédente. L calculée vaut 175,109 m avec une incertitude de ΔL égale à 8 cm, soit donc $L = 175,11 \pm 0,08$ m. Une incertitude de 28 ppb sur la valeur de la concentration du CH_4 mesurée dans l'air ambiant est déterminée : elle est estimée par la propagation d'erreur liée à l'incertitude de la valeur de S (entre 5 et 10%), de l'absorbance déterminée par l'ajustement de la raie au profil de Voigt ($< 1\%$), de la ΔL (0,045%), de la température et de la pression estimée à partir des fiches techniques des appareils et qui sont (0,03%) et (0,24%) respectivement.

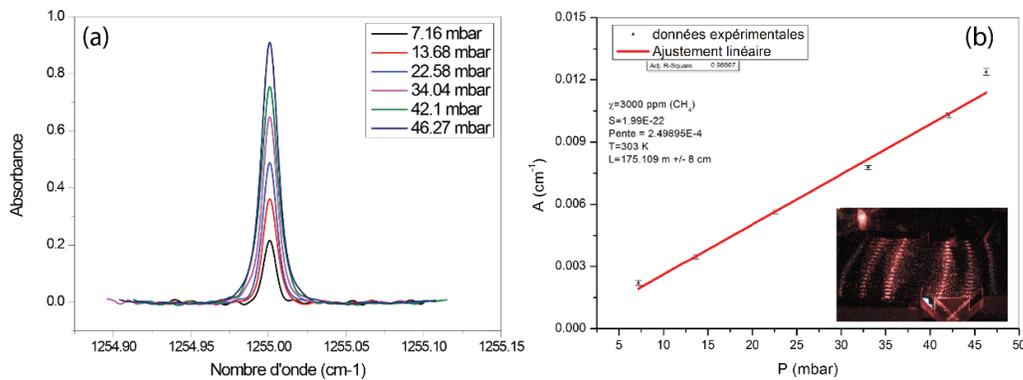


Figure III-5: (a) Raies du méthane enregistrées à 3000 ppm pour différentes pressions. (b) Ajustement linéaire de l'absorbance de chaque raie en fonction de la pression du méthane injecté dans la cellule multipassages afin de déterminer le parcours optique. La photo représente des spots du laser rouge utilisé pour l'alignement optique.

La précision de mesure, déterminée précédemment par l'étude de la variance d'Allan est caractérisée par une incertitude relative de 1,17% en un temps d'intégration de 180 s.

III-1-2 Campagne de mesure de l'air environnemental

i- Le site d'observation

Le site d'observation est situé dans l'avenue Maurice Schumann (latitude/longitude : 51,0358613°/2,3654160°), entre la zone industrielle et le centre-ville de Dunkerque (Figure III-6).

L'air ambiant est collecté dans la cellule multipassages par l'intermédiaire d'un tuyau en Téflon. L'extrémité du tuyau est fixée sur un mat à l'extérieur à un niveau de prélèvement correspondant à la hauteur de respiration de l'homme à environ 1,80 m (Figure III-7). La sortie de la cellule est reliée au groupe de pompage via un débitmètre réglé à 0,4 m³/h (soit

41,6 L/min). Le temps de résidence du gaz dans la cellule est d'environ 36 secondes, permettant ainsi un échange continu du gaz à mesurer. La température de la cellule est maintenue à $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ et la pression du gaz est égale à $42,0 \pm 0,1$ mbar pendant toute la campagne de mesure (Figure III-3).

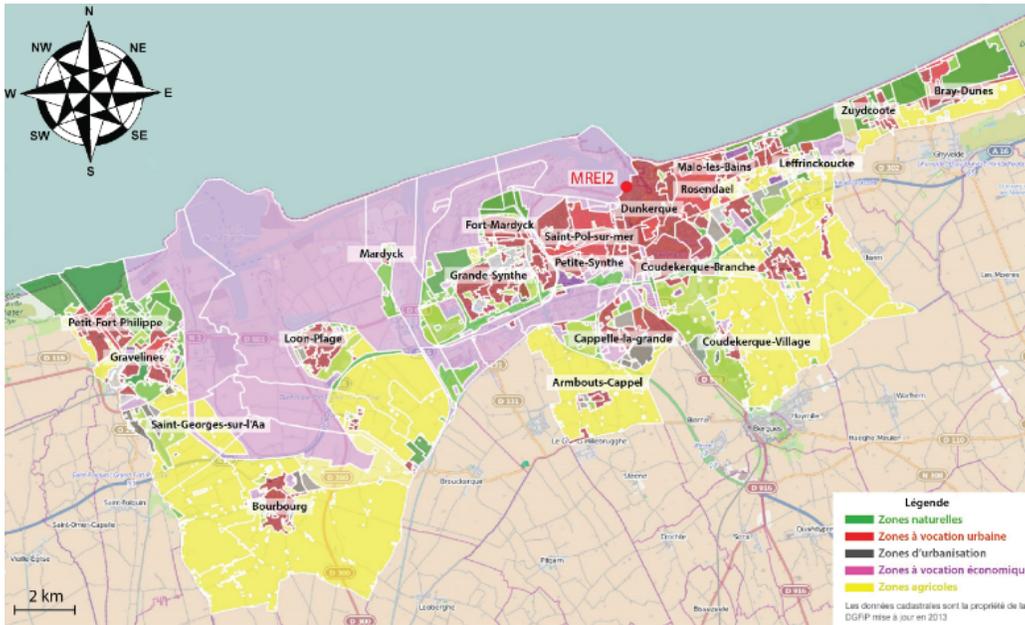


Figure III-6 : Carte de Dunkerque. Le site d'échantillonnage se situe à la MREI2.



Figure III-7 : Tube en Téflon utilisé pour l'échantillonnage et fixé à 1,8 m du sol.

ii- La baie de mesures

La baie de mesures du Centre Commun de Mesure de l'ULCO (Figure III-8) a été déployée pour mesurer simultanément:

- Les oxydes d'azote (NO_x , NO , NO_2) sont considérés comme les polluants caractéristiques des processus de combustion (industrie, transport, chauffage, ...). Ils sont mesurés à l'aide d'un analyseur « AC31M – Environnement SA » dont le principe est basé

sur la chimiluminescence. Sa limite de détection (2σ) est de 0,35 ppb d'après les données du constructeur.

- L'ozone (O_3), un polluant secondaire lié à la présence concomitante de composés organiques volatils (COV) et de NO_x . Il est mesuré à l'aide d'un analyseur « O3 41M - Environnement SA » dont le principe est basé sur la technique d'absorption des rayonnements ultraviolets (UV). Sa limite de détection (2σ) est de 1 ppb d'après les données du constructeur.

- Le dioxyde de soufre (SO_2) est un polluant caractéristique de la combustion des combustibles fossiles (impurétés soufrées) ou de processus industriels (raffinage, métallurgie, ...), est aussi un précurseur important de particules. Il est mesuré à l'aide d'un analyseur « AF22M – Environnement SA » dont le principe est basé sur la fluorescence UV en utilisant une lampe à vapeur de zinc. Sa limite de détection (2σ) est de 1 ppb d'après les données du constructeur.

- Le monoxyde de carbone (CO) est émis par la combustion et les processus industriels ainsi que par les moyens de transport. Il est mesuré à l'aide d'un analyseur « CO 12M – Environnement SA » dont le principe est basé sur la technique d'absorption infrarouge. Sa limite de détection 2σ est de 50 ppb d'après les données du constructeur.



Figure III-8 : Unité mobile du CCM-ULCO dédiée à la surveillance des NO_x , NO , NO_2 , O_3 , SO_2 , CO .

Les mesures des NO , NO_2 , NO_x et SO_2 ont été lancées le 14 janvier 2013 à 15h00. Les mesures du O_3 et de CO ont commencé le 15 janvier 2013 à 6h00 et minuit respectivement. Le 18 janvier 2013 vers 18h00 toutes les mesures ont été arrêtées afin de recalibrer les instruments avec des cylindres de gaz à concentrations connues. Les heures notées ici et celles dans le reste du manuscrit correspondent à l'heure locale (GMT+1).

iii- Enregistrements des données météorologiques

Nous avons interprété l'évolution temporelle de la concentration du méthane en nous basant sur les paramètres météorologiques (direction et vitesse du vent, ...). Ils ont été

enregistrés en continu par la station météo du laboratoire « Davis Vantage Pro2 » positionnée près du site de prélèvement sur le toit du bâtiment (Figure III-9(a)). Le tableau III-2 résume les principales caractéristiques de cet instrument. Cependant, par vent faible ($< 0,5$ m/s), la résolution de cette station est insuffisante pour décrire de manière fine l'évolution de la concentration du méthane. Ainsi, dans ce type de condition météorologique, nous utiliserons les données enregistrées par l'anémomètre ultrasonique (USA1, Metek) situé à environ 1 km au nord du site de prélèvement (port Est, à une hauteur d'environ 15 mètres). Cet anémomètre ultrasonique est un capteur fixe qui mesure la vitesse du vent dans les trois directions de l'espace avec une résolution de 0,01 m/s pour la vitesse du vent, et de 1° pour la direction à une fréquence de 20 Hz. De plus, la résolution temporelle élevée de cet instrument permet de déduire les paramètres de la turbulence (écart type de la vitesse verticale du vent exprimée en m/s) et ainsi d'observer des phénomènes de courtes durées susceptibles de modifier l'évolution de la concentration du méthane.

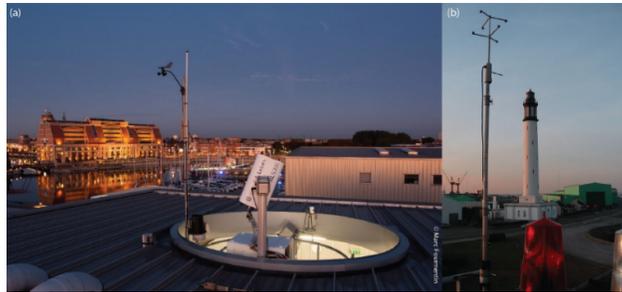


Figure III-9: Photographies (a) de la station météo Davis Vantage Pro2 située sur le toit du bâtiment et de (b) l'anémomètre ultrasonique au port Est à 1 km au nord du laboratoire.

Variable	Capteur	Résolution	Gamme	Précision nominale (+/-)
Pression	Inclus dans la console	0,1 mbar	880 à 1080 mbar	1 mbar
Humidité	ISS ou Temp/Hum station	1%	0 à 100 %	3% RH et 4% au-delà de 90 %
Taux de pluie	Collecteur de pluie	0,25 mm	1999,9 mm/h	>5% ou bien 1 mm/h
Radiation Solaire	Capteur solaire	1W/m ²	0 à 1800 W/m ²	5%
Température externe	ISS, Temp Station ou Temp Hum Station	0,1 °C	-40 °C à +65 °C	0,5 °C
Vitesse du vent	Anémomètre	0,5 m/s (1 km/h)	1 à 68 m/s (3 à 241 km/h)	1 m/s (5 km/h)
Direction du vent	Anémomètre	1°	0 à 360°	7°

Tableau III-2 : Principales caractéristiques de la station météo Davis Vantage Pro2.

Partie 2 : Résultats et discussions

Suivant les jours, la pollution de l'air ambiant peut varier énormément et ainsi atteindre des concentrations supérieures à la moyenne (Chen et al., 2001). Ces variations peuvent s'expliquer, en partie, par la variabilité des émissions atmosphériques mais aussi par la complexité des phénomènes météorologiques favorisant la dispersion ou l'accumulation des polluants.

Nous avons suivi la concentration du méthane à l'aide de notre spectromètre à QCL entre le 9 et 22 janvier 2013. Elles ont été relevées toutes les 0,6 seconde (moyennage de ~1500 spectres) puis ont été moyennées sur une période de 15 minutes afin de les synchroniser avec les mesures simultanées des polluants (NO_x, NO, NO₂, O₃, SO₂, CO) et les mesures des paramètres météorologiques. Pour ce faire, J'ai développé une interface (basée sur le logiciel labview) permettant d'enregistrer les données issues du détecteur, réaliser la métrologie de fréquence du laser, normaliser les spectres recueillies et déterminer les concentrations en se basant sur la loi de Beer-Lambert et enfin de moyenner les valeurs obtenues sur une plage de temps prédéfinie.

Lors de cette campagne de mesure de mesure nous avons rencontré trois cas de figure : une diminution, une augmentation et une variation complexe de la concentration du méthane au cours de trois journées typiques. Nous étendrons ces observations aux 14 jours consécutifs afin d'en déduire une tendance.

III-2-1 Cas n °1 : Diminution de la concentration du méthane (Mercredi 9/01/2013)

Au cours de cette journée, nous avons observé une baisse de 35% du taux de mélange du méthane entre 12h30 à 19h00 (Figure III-10). En effet, durant la première partie de cette journée, le taux de mélange du méthane était plus ou moins stable avec des valeurs fluctuantes entre 2,06 et 1,86 ppm accompagnées d'un vent de secteur Sud-Sud-Ouest (SSW) à Sud-Ouest (SW) (Figure III-6) avec une vitesse comprise entre 1,3 et 4 m/s. A partir de 13h15 (Figure III-10), la concentration en méthane décroît pour se stabiliser en fin de journée autour de 1,54 ppm. Ce phénomène coïncide avec un brusque changement de la direction du vent qui passe alors du secteur Sud-Sud-Ouest (SSW) au secteur Nord-Nord-Est (NNE).

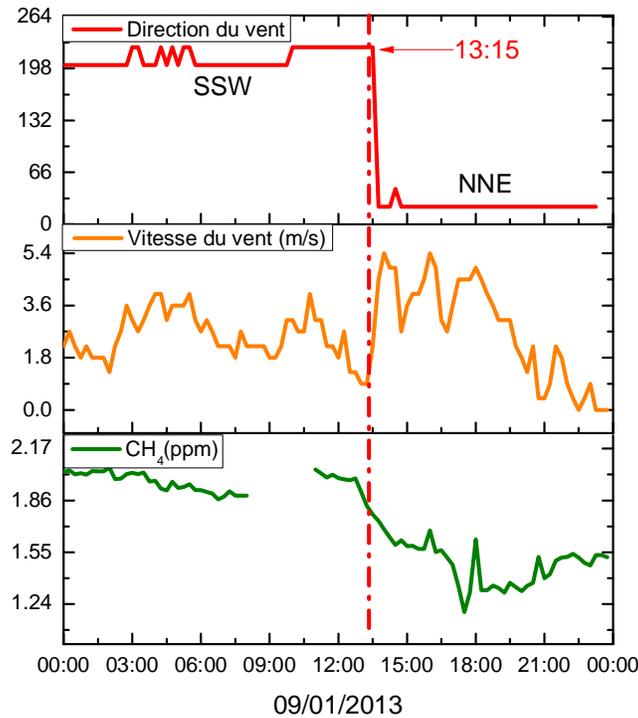


Figure III-10 : Détails de la première journée de la campagne de mesure. Nous y représentons la concentration du méthane (en vert), la vitesse du vent (en orange) et la direction du vent (en rouge).

III-2-2 Cas n°2 : Augmentation de la concentration du méthane (Jeudi 17/01/2013)

La figure III-11 représente l'évolution temporelle du taux de mélange de certains polluants (CH₄, O₃, NO, NO_x et CO) et des paramètres météorologiques (vent et turbulence). Elle met en évidence une augmentation de la concentration du méthane à partir de 15h00. En effet, en début de journée, le vent était de secteur S (SSE et SW) jusqu'à 15h00 avec des vitesses relativement faibles (~2 m/s). En parallèle, les concentrations du monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azotes (NO et NO_x) et du méthane baissent progressivement.

A partir de 15h00, on observe un changement de la direction du vent (du secteur SSW à SE) accompagné d'une augmentation du taux de mélange de l'ozone (O₃), confirmant un changement de masse d'air (augmentation de l'O₃ d'environ 6,7 ppb) plus riche en méthane. Pendant cette période, les concentrations des oxydes d'azote et du monoxyde de carbone augmentent progressivement jusqu'à 19h15, avec des valeurs maximales de méthane légèrement supérieures à 3 ppm. A partir de 19h15, la direction du vent change progressivement passant du secteur SE à SSE, associée à une baisse du taux de mélange du

méthane. Ce phénomène est accompagné par une augmentation de la vitesse du vent ainsi que de l'écart type de la vitesse verticale du vent pouvant favoriser une dispersion des polluants. En effet, l'écart type de la vitesse verticale du vent, exprimant la turbulence verticale, est certainement responsable de la dispersion et la dilution des polluants dans l'atmosphère.

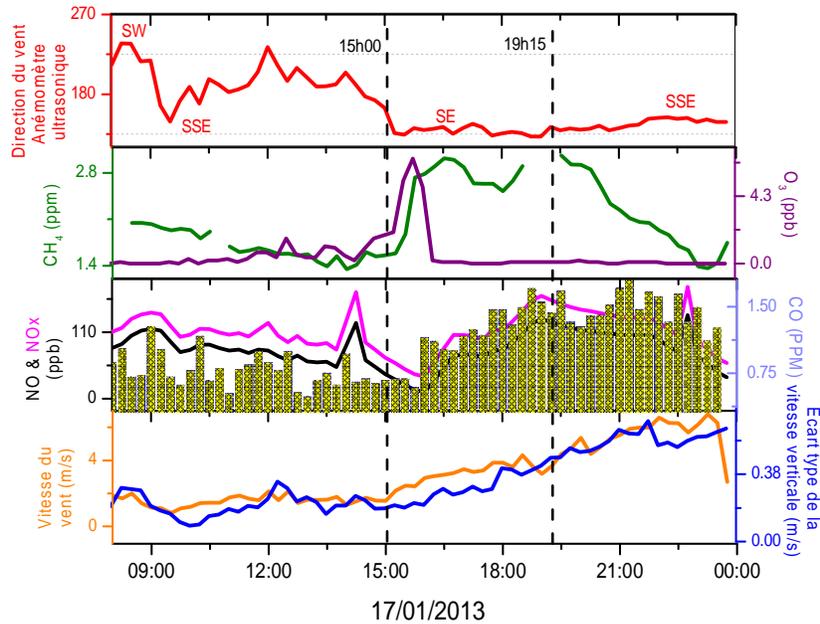


Figure III-11 : Détails de la journée du 17 janvier 2013. Nous y représentons la concentration du méthane (en vert), la vitesse du vent (en orange), l'écart type de la vitesse verticale du vent (en bleu), la direction du vent (en rouge) et la concentration en O_3 (en violet).

III-2-3 Cas n °3 : Variation complexe de la concentration du méthane (Mardi 17/01/2013)

La figure III-12 représente les évolutions temporelles des taux de mélange de certains polluants dont le méthane ainsi que les paramètres de vent durant la journée du 15/01/2013. Cette journée est particulière puisque des variations atypiques du taux de mélange du méthane ont été observées. Afin de mieux comprendre l'évolution complexe du méthane et de mieux cerner l'influence des masses d'air, nous avons divisé cette journée en 7 parties :

Au cours de la nuit (partie 1 : période nocturne), le taux de mélange du méthane fluctue autour de 1,7 ppm correspondant à la valeur moyenne du taux observé pendant toute la campagne. Le vent est de secteur ouest avec des vitesses diminuant progressivement de

5 m/s à environ 1 m/s vers 6h00. Puis, nous constatons, dans la matinée, un changement de la direction du vent (de l'ouest à nord) associé à une baisse du taux de mélange du méthane (de 1,81 à 1,48 ppm) entre 6h00 et 8h00 (partie 2: période de transition matinale). A l'issue de cette période de transition, la direction du vent devient stationnaire (NNE) et le taux de mélange en méthane augmente (partie 3: matinale) jusqu'à atteindre des valeurs maximales de la matinée d'environ 1,8 ppm. Entre 12h30 et 16h00 (partie 4: après-midi), le vent change légèrement de direction (du NNE1 (24,5°) au NNE2 (14°)). Le taux de mélange du méthane atteint les valeurs les plus élevées de cette journée ainsi que pour le taux de mélange de l'O₃. Entre 16h00 et 18h15, la chute importante de CH₄ (et de l'O₃) pourrait s'expliquer par la présence d'une période de transition (partie 5) avec un vent de nord perturbant l'évolution des polluants. A la fin de cette période de transition, l'ozone et le méthane augmentent de nouveau (partie 6). Enfin, le méthane atteint des valeurs élevées à partir de 20h30 (partie 7), correspondant à une masse d'air provenant du secteur ESE (origine urbaine).

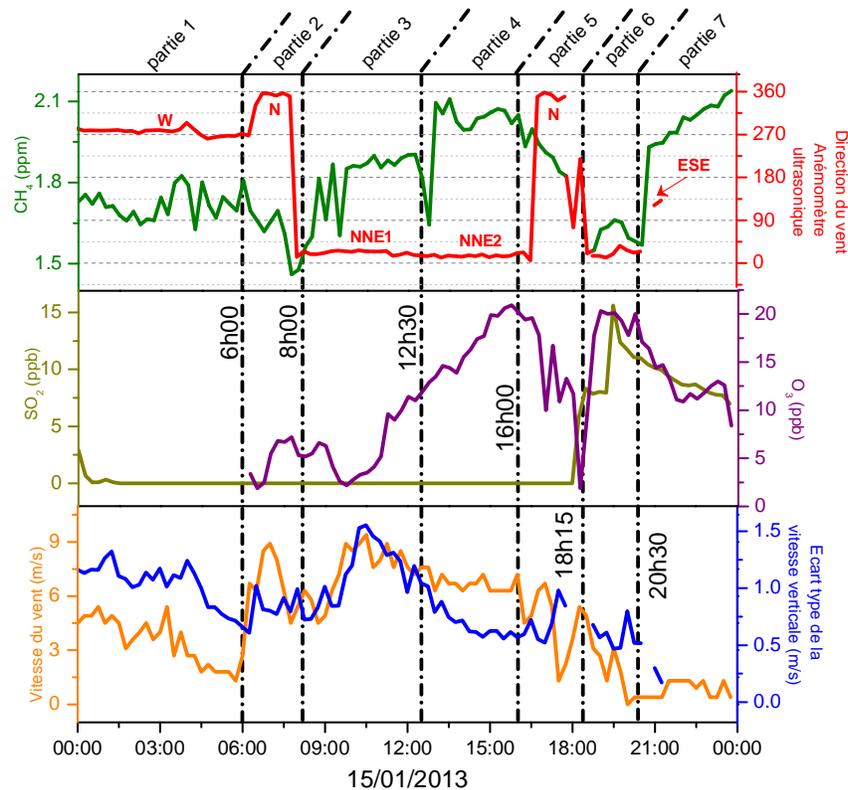


Figure III-12 : Détails de la journée du 15 janvier 2013. Nous y présentons la concentration du méthane (en vert), la vitesse du vent (en orange), l'écart type de la vitesse verticale du vent (en bleu), la direction du vent (en rouge), la concentration en O₃ (en violet) et finalement à la concentration en SO₂ (en jaune).

III-2-4 Variation de la concentration du méthane sur l'ensemble de la campagne de mesure

La figure III-13 montre l'évolution de la concentration du méthane, de la température, de la vitesse et de la direction du vent obtenue sur toute la période de mesure. La concentration moyenne du méthane observée est de 1,77 ppm ($\pm 0,20$ ppm) avec de fortes valeurs atteignant 3,06 ppm (au cours de la journée du 17/01/2013). La concentration moyenne du méthane calculée au cours de la semaine (1,76 ppm avec un écart type de 0,23 ppm) est similaire à celle des week-ends (1,79 ppm avec un écart type de 0,18 ppm). Les températures observées varient entre $-9,6$ °C et $+9,6$ °C, accompagnées d'épisodes neigeux à partir de 16/01/2013, associées à de faibles vitesses de vent (4,5 m/s au maximum).

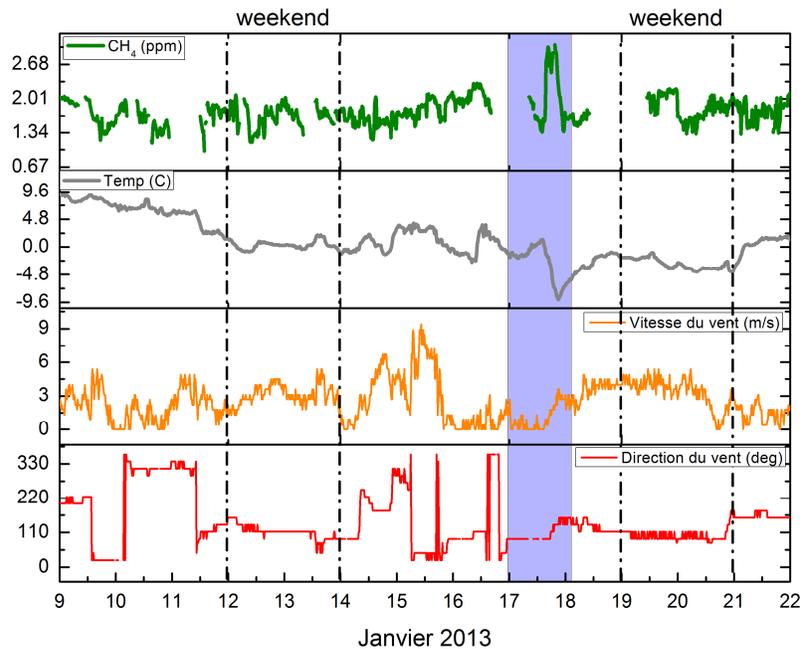


Figure III-13 : Surveillance en continu sur l'ensemble de la campagne de mesure. Nous y représentons la concentration du méthane (en vert), la température extérieure (en gris), la vitesse du vent (en orange) et la direction du vent (en rouge).

L'évolution journalière de la concentration de CH_4 au cours des 14 jours de mesure est présentée par le tableau III-3 qui résume les valeurs importantes à retenir : les concentrations minimale et maximale du méthane détectées ainsi que leurs valeurs moyennes et leurs écarts types pendant toute la campagne de mesure. Elles sont reportées sur la figure III-14.

Nous remarquons que la concentration moyenne du méthane varie entre 1,592 ppm et 2,075 ppm avec une valeur instantanée maximale de 3,06 ppm atteinte le 17/01/2013 entre 16h30 et 17h30, correspondant à la partie encadrée en mauve sur la figure III-13.

Jour	[CH ₄] en ppm	incertitude	[CH ₄] _{min}	[CH ₄] _{max}
9/01	1,73163	0,26325	1,19094	2,05676
10/01	1,59264	0,2169	1,13985	1,99424
11/01	1,7175	0,18817	0,98128	1,93672
12/01	1,64487	0,25477	1,15274	2,08321
13/01	1,69721	0,1446	1,29766	2,0387
14/01	1,59423	0,19323	1,19683	2,04558
15/01	1,81677	0,17393	1,46131	2,13897
16/01	2,05303	0,15169	1,73434	2,31381
17/01	2,05227	0,54037	1,34885	3,06069
18/01	1,6295	0,08702	1,463	1,83412
19/01	2,07544	0,1166	1,68128	2,20756
20/01	1,7328	0,1911	1,31607	2,0914
21/01	1,73955	0,20532	1,31159	2,12026
22/01	1,67242	0,26839	1,05904	2,29293

Tableau III-3 : Valeurs journalières du méthane pendant la campagne de mesure en janvier 2013 à Dunkerque.

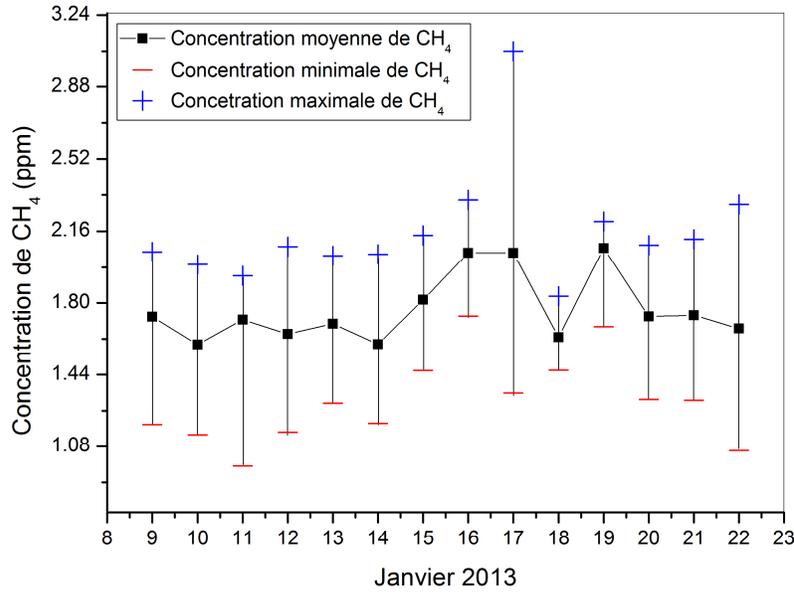


Figure III-14 : Variation journalière de la valeur moyenne de la concentration du méthane.

III-2-5 Rose de fréquences des concentrations du méthane

La figure III-15 représente la rose des fréquences des concentrations du méthane par secteur de vent au cours de la campagne de mesure du 9 au 22 janvier 2013. Cette rose permet de représenter la distribution de la concentration du méthane en fonction du secteur de vent. Le site de prélèvement est au centre de la rose. La longueur du secteur indique la fréquence de la direction du vent (en %) et la couleur correspond à la concentration du méthane (en ppm). La direction du vent est dirigée vers le centre de la rose. La décomposition en couleur de chaque secteur de vent donne la fréquence de chaque gamme de concentration sur l'ensemble des mesures. Par exemple, on constate qu'environ 19% des mesures correspondent à un vent de secteur Est (E) dont 5% et 6% des concentrations de méthane sont comprises, respectivement, entre 2 – 2,2 ppm et 1,6 – 1,8 ppm.

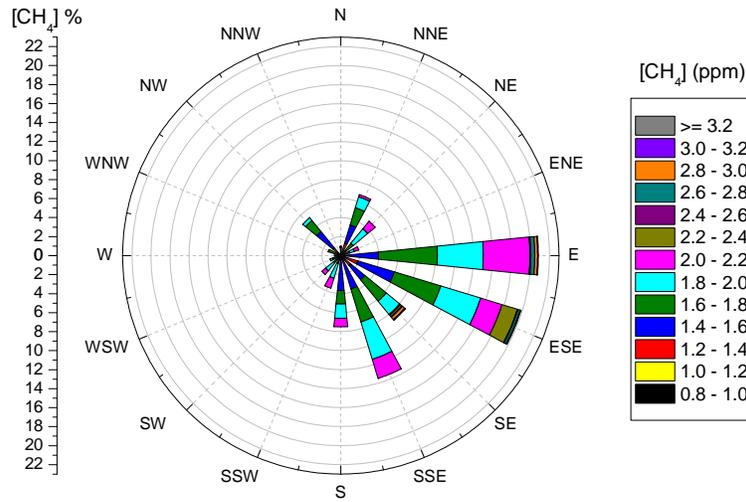


Figure III-15 : Rose des fréquences des teneurs en méthane par secteur de vent (du 9 au 22 janvier 2013).

Nous en déduisons que les niveaux de concentration les plus élevés du méthane ($> 1,8$ ppm) proviennent majoritairement des secteurs E à SSE, influencés par les émissions urbaines. En revanche, on remarque que des concentrations de méthane relativement faibles par vent de secteur NW correspondent aux masses d'air provenant de la mer.

Conclusion

Le travail effectué dans ce chapitre consistait à déployer un spectromètre pour des mesures en continu et en temps réel de la concentration du méthane dans l'environnement.

Une concentration moyenne de $1,77 \text{ ppm} \pm 0,2 \text{ ppm}$ du méthane a été mesurée pendant les 14 jours de campagne. Les mesures conjointes de polluants (CO, NO_x, O₃, ...) et des paramètres météorologiques nous ont permis d'identifier les zones du littoral dunkerquois contenant les niveaux de concentration les plus élevés en méthane. Ces résultats prometteurs nous permettent d'envisager l'intégration de ce spectromètre dans un réseau de surveillance de fuites de méthane dans le dunkerquois.

La fréquence d'échantillonnage élevée du spectromètre (à 2,5 kHz) nous permettra de l'utiliser dans des applications spécifiques telles que la covariance d'Eddy. Les capteurs commerciaux (tableau III-1), possédant des temps de réponse de l'ordre de la seconde, n'ont pas la résolution temporelle nécessaire pour ce type d'applications.

Partie 3 : Mesure du taux isotopique du $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ par IRLS

Nous allons montrer dans cette partie le développement expérimental effectué au laboratoire d'un IRLS (Isotope Ratio Laser Spectrometry) dans le but de pouvoir identifier les sources potentielles du méthane actuellement difficile à réaliser. Il s'agit d'un résultat préliminaire qualitatif qui doit être amélioré afin de d'optimiser les précisions de mesure.

III-3-1 Introduction

Il est reconnu que la composition isotopique d'espèces stables reflète les différents mécanismes de production et de transport aussi bien sur terre que dans l'atmosphère (Bergamaschi et al., 2000, 1998). Dans l'atmosphère, l'émission du méthane, dont les abondances naturelles sont présentées dans le tableau III-4, est différente selon le type de source d'émission. Chaque isotopologue est associé à des sources de méthane qui lui sont propres. Nous nous intéressons ici à la source du méthane enrichi en $^{13}\text{CH}_4$, signature d'une production d'énergies fossiles (charbon, pétrole ou gaz naturel). Cette signature sera caractéristique du méthane stocké par le terminal méthanier fin 2016.

Marik a compilé des données sur les compositions isotopiques de diverses sources du méthane (Figure III-16) déterminées expérimentalement de 1981 à 1998 (Marik, 1998).

Isotopologue	Abondance naturelle
$^{12}\text{CH}_4$	98,8%
$^{13}\text{CH}_4$	1,1%
$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	0,06%
CD_4	10^{-8} %
$^{14}\text{CH}_4$	10^{-10} %

Tableau III-4 : Abondances naturelles des isotopologues du méthane.

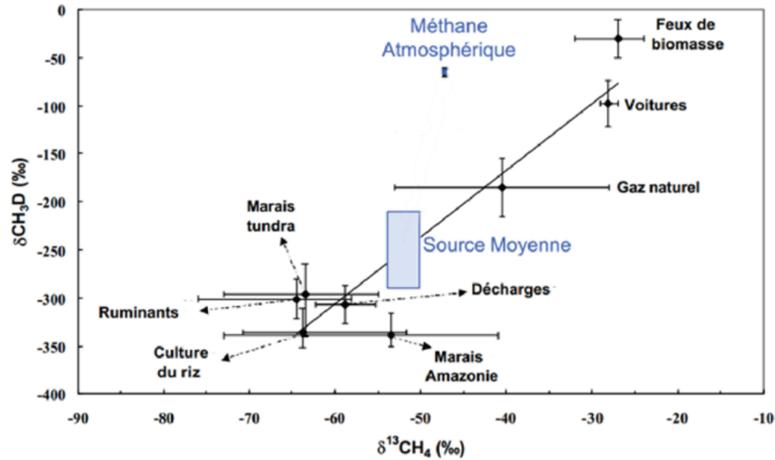


Figure III-16 : Compositions isotopiques de diverses sources du méthane (Marik, 1998).

La technique standard pour la détermination des taux isotopiques d'un composé est la spectrométrie de masse des rapports isotopiques (IRMS) (Nier, 2004). Elle est basée sur la conversion chimique des éléments en ions et molécules puis sur leur séparation dans un champ magnétique selon leurs masses respectives. Bien que cette technique fournisse des mesures très précises, elle possède certains inconvénients. Les mesures sont en effet perturbées dans le cas où plusieurs molécules de même masse interviennent dans l'échantillon à mesurer. Dans ce cas, il est nécessaire de procéder à la séparation des composants existants dans l'échantillon par des méthodes chimiques. Ces mesures ne sont donc plus effectuées en temps réel. De par ses dimensions et la nécessité d'un échantillonnage spécifique. L'IRMS n'est donc pas dédiée aux mesures sur terrain.

Contrairement à l'IRMS, la technique IRLS que nous développons est un dispositif compact et déployable sur le terrain, idéal pour les surveillances en continu et en temps réel du méthane atmosphérique.

III-3-2 Détermination du taux isotopique $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ par IRLS

La méthode de détermination du taux isotopiques nécessite l'enregistrement simultané d'une raie du $^{12}\text{CH}_4$ et d'une raie du $^{13}\text{CH}_4$. Un ajustement au profil théorique des raies (profil de Voigt par exemple) permet de déterminer les absorbances de chacune des transitions enregistrées (Figure III-17).

Le calcul du taux isotopique dépend donc des spectres expérimentaux, des intensités des raies, de l'abondance naturelle des espèces étudiées et de la constante internationale

représentant le taux isotopique du carbone : la constante de Vienna-PD Belemnite²⁰ notée R_{V-PDB} .

$$R_{V-PDB} = \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{PDB} = 0,0112372 \pm 0,00006 \quad \text{EIII-2}$$

$$^{13}R = \frac{\left[\frac{^{13}\text{CH}_4}{^{12}\text{CH}_4} \right]}{\left[\frac{^{13}\text{CH}_4}{^{12}\text{CH}_4} \right]} = \frac{A_{^{13}\text{CH}_4}}{A_{^{12}\text{CH}_4}} \times \frac{S_{^{12}\text{CH}_4} / n_{^{12}\text{CH}_4}}{S_{^{13}\text{CH}_4} / n_{^{13}\text{CH}_4}} \quad \text{EIII-3}$$

Par convention, le taux isotopique est exprimé comme une valeur de δ . Celle-ci correspond à l'écart relatif du rapport isotopique de l'échantillon à mesurer par rapport à la référence.

$$^{13}\delta \left(\text{‰} \right) = \frac{^{13}R - R_{V-PDB}}{R_{V-PDB}} \times 1000 \quad \text{EIII-4}$$

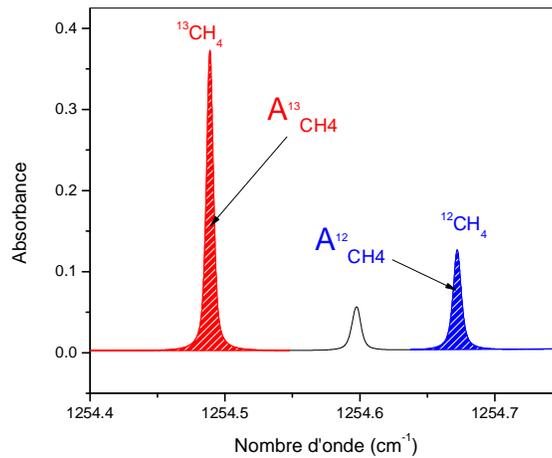


Figure III-17 : Illustration montrant l'absorbance des deux isotopologues du méthane.

L'IRLS permet d'atteindre une précision inférieure à 0,5‰ pour une concentration de 1,8 ppm de méthane en 15 minutes d'intégration²¹.

Pour déterminer le taux isotopique par spectroscopie d'absorption, il est nécessaire de vérifier que:

²⁰ www.camnl.wr.usgs.gov/isoig/res/funda.html

²¹ www.picarro.com

- (1) les deux raies présentent des niveaux d'énergie de l'état transitionnel inférieur similaires et suffisamment faibles pour limiter les effets de dépendance en température des intensités de raies ;
- (2) les deux raies ne se recouvrent pas spectralement afin que l'ajustement de leur profil soit optimal ;
- (3) les intensités d'absorption des deux raies correspondant aux deux isotopologues en abondance naturelle soient similaires et présentent une intensité d'absorption maximale.

Afin d'obtenir une meilleure détectivité, nous avons effectué des mesures dans les deux fenêtres principales de l'atmosphère: vers $8\ \mu\text{m}$ à l'aide du spectromètre à QCL et vers $3\ \mu\text{m}$ en utilisant un nouveau spectromètre à DFG (le mélange des ondes pompe et signal est ici totalement fibré). Une comparaison des intensités de raies du $^{12}\text{CH}_4$ et du $^{13}\text{CH}_4$ (Rothman et al., 2005) pour ces deux fenêtres est présentée sur la figure III-18.

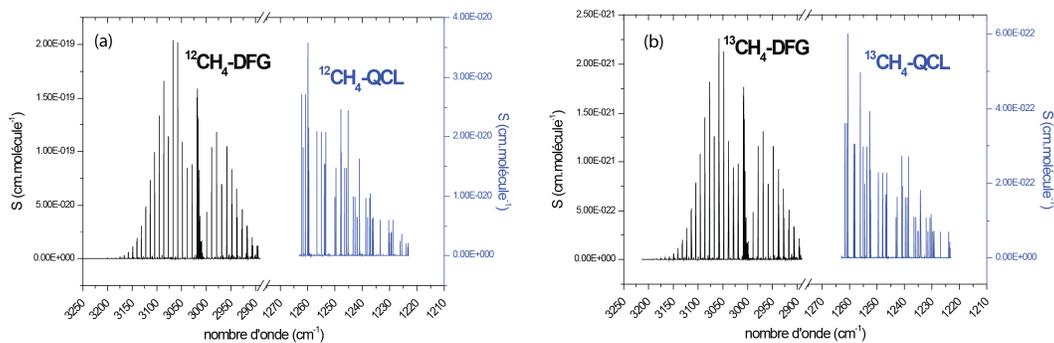


Figure III-18 : Intensités des raies à $3\ \mu\text{m}$ et à $8\ \mu\text{m}$ du $^{12}\text{CH}_4$ (a), du $^{13}\text{CH}_4$ (b).

III-3-3 Montage expérimental – Résultats préliminaires à $3\ \mu\text{m}$

Le premier laser « signal » est un « IPG erbium laser » ayant une longueur d'onde accordable entre 1543 et 1601 nm. Le laser « pompe » est un « Newfocus Velocity » à cavité étendue émettant entre 1040 et 1080 nm dont la sortie est amplifiée par un amplificateur à fibre « Kopsys fiber amplification ». Ces deux lasers sont guidés par des fibres optiques à maintien de polarisation (MP) et superposés à l'aide d'un multiplexeur en longueur d'onde (WDM). Ainsi les waists des faisceaux sont déterminés par le diamètre du cœur de la fibre de sortie du WDM ($6\ \mu\text{m}$). Une lentille de focale courte (11 mm) permet de collimater les faisceaux et offre une bonne adaptation de mode avec des rayons de faisceaux de 1,21 mm. Une deuxième lentille focalise les deux lasers au centre d'un cristal non linéaire (PPLN) de

LiNbO_3 avec des dimensions de 41 et 40,9 μm respectivement pour les deux lasers. La fréquence de l'onde idler générée est scannée avec une fréquence de 400 Hz et une amplitude de 1,2 V_{pp} grâce à un générateur de fonction qui pilote le laser pompe. Ceci permet un balayage de la longueur d'onde de $\sim 0,5 \text{ cm}^{-1}$ autour de la valeur centrale. La DFG peut s'étendre alors de 2,967 μm (soit $3369,28 \text{ cm}^{-1}$) jusqu'à 3,599 μm (soit $2778,377 \text{ cm}^{-1}$) en fonction du canal choisi et de la température appliquée au PPLN. A la sortie du cristal, l'onde idler est collimatée dans la cellule multipassages par un miroir parabolique de focale 12 cm. En sortie, le faisceau est focalisé par un miroir parabolique de focale 5 cm sur un détecteur Vigo (PVI-4TE-3.4) en passant préalablement par un filtre au germanium (Ge) afin de bloquer les faisceaux pompe et signal. Le signal est ensuite amplifié par un facteur de 100 puis envoyé dans une détection synchrone. Le schéma du dispositif expérimental est représenté par la figure III-19.

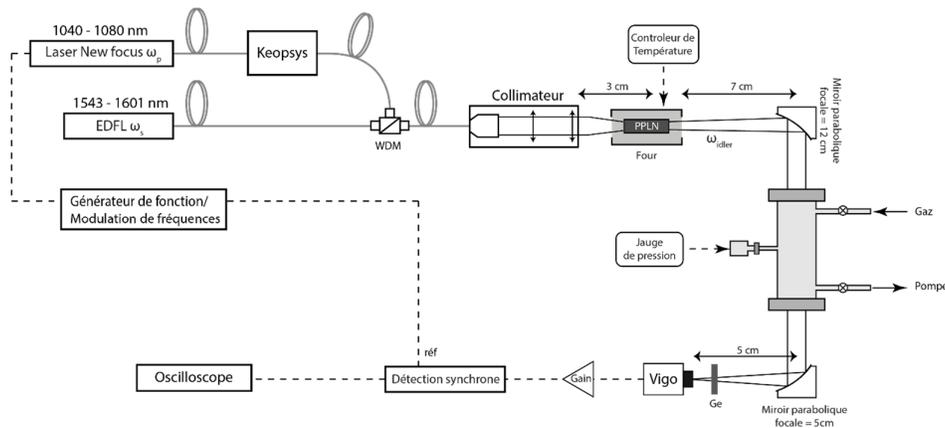


Figure III-19 : Montage DFG à 3 μm pour la mesure de l'isotopologue $^{13}\text{CH}_4$ du méthane.

La figure III-20 correspond à un signal brut enregistré dans les mêmes conditions que la simulation, le laser « Newfocus Velocity » émettant à 1070,9 nm et le « IPG erbium laser » à 1549,5 nm. La figure III-21 permet de comparer notre résultat à un spectre simulé (Rothman et al., 2005; Whiting, 1968). Le bruit présent dans le spectre (Figure III-20) est lié au dysfonctionnement du WDM. L'étude expérimentale devrait être poursuivie après sa réparation.

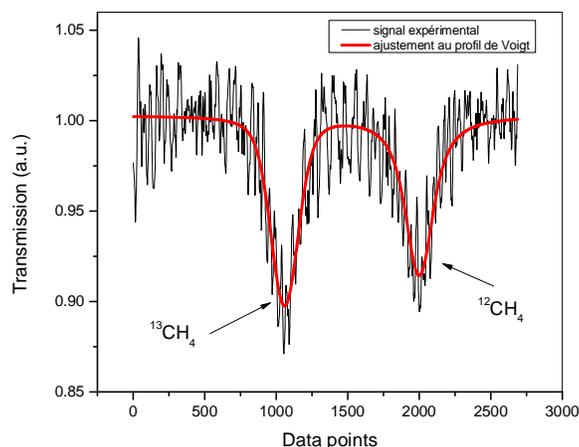


Figure III-20 : Signal brut enregistré à 25 mbar de méthane 1470 ppm. La longueur effective de la cellule était de 100 mètres environ.

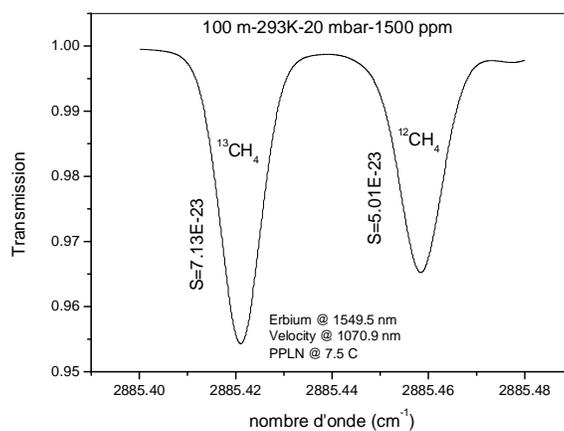


Figure III-21 : Simulation des raies d'absorption du méthane en se basant sur la base de données de HITRAN (Rothman et al., 2005).

III-3-4 Montage expérimental – Résultats préliminaires à 8 μm

Nous avons ensuite utilisé le spectromètre à QCL pour réaliser cette étude. Comme précédemment, nous avons fait une simulation (Figure III-22) des raies d'absorption du méthane et de ses isotopes. Nous avons réalisé ensuite un enregistrement d'un spectre expérimental dans la même région spectrale (Figure III-23) et dans les mêmes conditions que la simulation (concentration égale à 1470 ± 30 ppm, pression de 38,83 mbar). Le parcours dans la cellule multipassages utilisée dans cette partie est égal à 110 mètres.

Ci-dessous sont présentées les valeurs de ^{13}R et $^{13}\delta$ obtenues à partir du spectre expérimental enregistré et les équations (EIII-3) et (EIII-4). Ce spectromètre semble donc prometteur pour les mesures du taux isotopiques du méthane.

$$^{13}\text{R} = \frac{[^{13}\text{CH}_4]}{[^{12}\text{CH}_4]} = 0,0097 \pm 0,0011 \quad \text{EIII-5}$$

$$^{13}\delta \left(\frac{0}{\infty} \right) = -132,41 \pm 15,67 \quad \text{EIII-6}$$

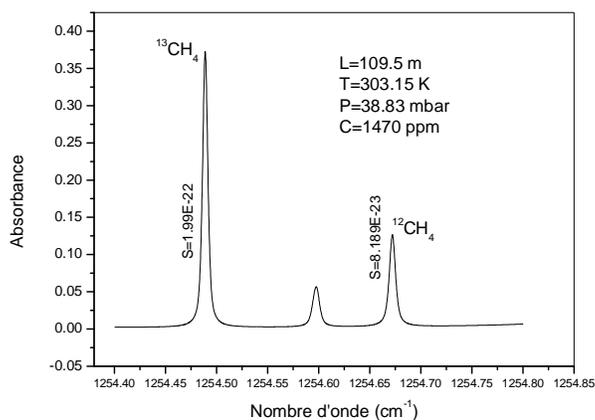


Figure III-22 : Simulation des raies d'absorption du méthane basée sur la base des données de HITRAN (Rothman et al., 2005).

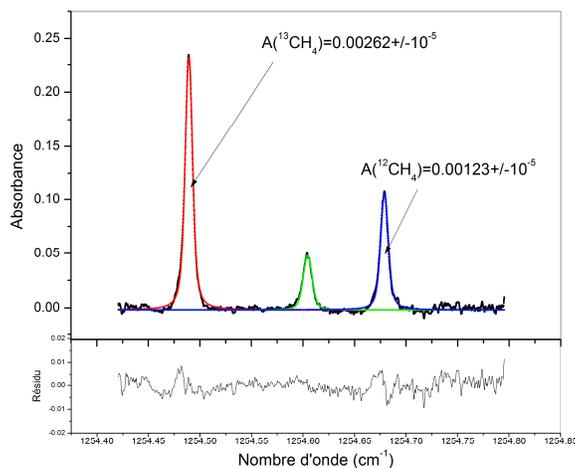


Figure III-23 : Spectre d'absorption du méthane et de son isotope enregistré dans les mêmes conditions que la simulation et avec un moyennage de 200 spectres.

Conclusion

Le rapport signal sur bruit de 85,6 pour la raie du $^{12}\text{CH}_4$ à $8\ \mu\text{m}$, conduit à une limite de détection de 17,2 ppm. Pour l'améliorer il faut d'une part augmenter la longueur du trajet optique, et d'autre part stabiliser la longueur d'onde du laser QCL en contrôlant sa température et son courant. Afin d'atteindre une limite de détection inférieure à la concentration naturelle du méthane ($\sim 2\ \text{ppm}$), il est nécessaire de gagner un facteur ~ 10 sur le parcours optique et ainsi passer à des longueurs supérieures au kilomètre. La technique OA-ICOS, utilisée dans les travaux d'une thèse précédente (Lengignon, 2012), a prouvé qu'un parcours effectif de 1,2 km pouvait être atteint dans une cellule de 50 cm de long, en utilisant un jeu de miroirs de réflectivité supérieure à 99,996.

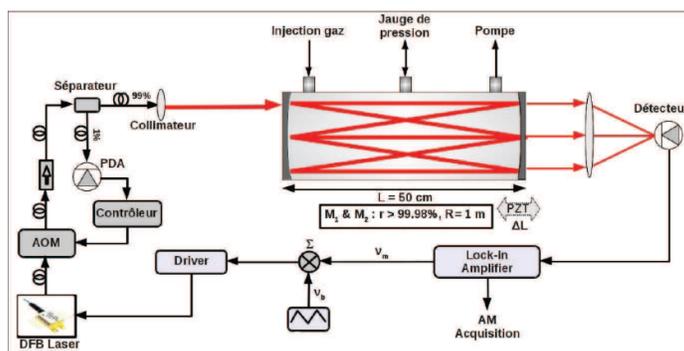


Figure III-24 : Dispositif expérimental du spectromètre OA-ICOS (Lengignon, 2012).

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse j'ai développé un spectromètre à DFG vers 2,78 μm pour la détermination des intensités des raies de l'acide nitreux (HONO) et un spectromètre à QCL fonctionnant à 8 μm dédié à la surveillance du méthane (CH_4) dans l'atmosphère.

Dans un premier temps, nous avons mis en œuvre un spectromètre basé sur la DFG entre un laser Ti-Sa accordable (entre 707 et 840 nm) et un laser YFDL émettant à 1062,34 nm. Le spectromètre à DFG est continument accordable de 2,5 à 4 μm avec une puissance de l'ordre de quelques dizaines de microwatt.

Le HONO étant une molécule à courte durée de vie, nous avons été confrontées aux instabilités de la concentration du gaz au cours de l'acquisition du spectre. Une mesure croisée a alors été effectuée entre le spectromètre à DFG vers 2,78 μm et un spectromètre à QCL vers 8 μm afin d'utiliser les intensités des raies de la bande fondamentale ν_3 de *trans*-HONO reportées à 8 μm comme référence pour calibrer les intensités de raies à 2,78 μm . Une trentaine de raies d'absorption les plus intenses de la branche Q de la bande fondamentale ν_1 de *trans*-HONO ont été ainsi déterminées pour la première fois avec une précision inférieure à 11,5%. Nous avons estimé que la raie $10_{3,8} \leftarrow 9_{3,7}$ à 3598,49 cm^{-1} (ayant une intensité de $1,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2}$, n'interférant ni avec le H_2O , ni avec le CO_2 atmosphérique) pouvait être utilisée ultérieurement pour la surveillance de HONO dans l'air ambiant.

La deuxième partie de ces travaux de thèse consistait à exploiter le spectromètre à QCL pour la mesure du méthane atmosphérique. Cet instrument permet de mesurer des concentrations dans l'environnement avec une précision de 89 ppb en 180 s (3σ) déterminée grâce à une étude de la variance d'Allan et en temps réel. Il est couplé à une cellule multipassages permettant d'assurer une longueur d'interaction rayonnement-molécule de 175 m afin d'améliorer la sensibilité pour la transition de la bande fondamentale ν_4 ($7F_{2,4} \leftarrow 8F_{1,2}$) aux alentours de 1255 cm^{-1} .

Le spectromètre a ensuite été déployé pour la mesure du méthane proche d'une route à trafic modéré pendant le mois de janvier 2013. La concentration moyenne du méthane mesurée était de $1,77 \pm 0,20$ ppm pendant la période de la campagne se déroulant du 9 au

22 janvier 2013. Les niveaux de concentration les plus élevés du méthane (> à 1,8 ppm) proviendraient majoritairement des secteurs influencés par les émissions urbaines. En revanche, les concentrations de méthane relativement faibles correspondraient aux masses d'air provenant de la mer.

Afin d'identifier les sources de CH₄ mesurées, nous nous sommes intéressés à la mesure de l'isotopologue du méthane: ¹³CH₄. Cet isotope est la signature propre à l'émission du méthane en provenance des sources de production d'énergies fossiles (gaz naturel). Nous avons prouvé la faisabilité de la mesure à 8 μm grâce au spectromètre à QCL dont les résultats sont très prometteurs. La limite de détection de 17,2 ppm devrait être améliorée par l'augmentation du trajet optique (par la technique OA-ICOS par exemple) afin de parvenir à un dispositif complètement opérationnel sur le terrain. La rapidité de l'acquisition des données (0,4 ms par spectre) rend cet instrument bien adapté à l'application des mesures de flux par la méthode de la covariance d'Eddy par exemple.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Acker, K., Möller, D., Wieprecht, W., Meixner, F.X., Bohn, B., Gilge, S., Plass-Dülmer, C., Berresheim, H., **2006**.
« Strong daytime production of OH from HNO₂ at a rural mountain site ».
Geophys. Res. Lett. **33**, L02809.
- Alicke, B., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Konrad, S., Pätz, H.W., Schäfer, J., Stutz, J., Volz-Thomas, A., Platt, U., **2003**.
« OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment ».
J. Geophys. Res. Atmospheres **108**, 3–1.
- Appel, B.R., Winer, A.M., Tokiwa, Y., Biermann, H.W., **1990**.
« Comparison of atmospheric nitrous acid measurements by annular denuder and differential optical absorption systems ».
Atmospheric Environ. Part Gen. Top. **24**, 611–616.
- Atkinson, R., Carter, W.P.L., Pitts Jr., J.N., Winer, A.M., **1986**.
« Measurements of nitrous acid in an urban area ».
Atmospheric Environ. 1967 **20**, 408–409.
- Barney, W.S., Wingen, L.M., Lakin, M.J., Brauers, T., Stutz, J., Finlayson-Pitts, B.J., **2000**.
« Infrared Absorption Cross-Section Measurements for Nitrous Acid (HONO) at Room Temperature ».
J. Phys. Chem. A **104**, 1692–1699.
- Battle, M., Bender, M., Sowers, T., Tans, P.P., Butler, J.H., Elkins, J.W., Ellis, J.T., Conway, T., Zhang, N., Lang, P., Clark, A.D., **1996**.
« Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole ».
Nature **383**, 231–235.
- Becker, K.H., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Febo, A., Gherardi, M., Sparapani, R., **1995**.
« Line strength measurements of trans-HONO near 1255 cm⁻¹ by tunable diode laser spectrometry ».
Geophys. Res. Lett. **22**, 2485–2488.
- Beckett, W.S., Russi, M.B., Haber, A.D., Rivkin, R.M., Sullivan, J.R., Tameroglu, Z., Mohsenin, V., Leaderer, B.P., **1995**.
« Effect of nitrous acid on lung function in asthmatics: a chamber study ».
Environ. Health Perspect. **103**, 372–375.
- Bejan, I., Abd El Aal, Y., Barnes, I., Benter, T., Bohn, B., Wiesen, P., Kleffmann, J., **2006**.
« The photolysis of ortho-nitrophenols: a new gas phase source of HONO ».
Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 2028–2035.
- Bergamaschi, P., Bräunlich, M., Marik, T., Brenninkmeijer, C.A.M., **2000**.

- « Measurements of the carbon and hydrogen isotopes of atmospheric methane at Izaña, Tenerife: Seasonal cycles and synoptic-scale variations ».
J. Geophys. Res. Atmospheres **105**, 14531–14546.
- Bergamaschi, P., Lubina, C., Königstedt, R., Fischer, H., Veltkamp, A.C., Zwaagstra, O., **1998**.
 « Stable isotopic signatures ($\delta^{13}\text{C}$, δD) of methane from European landfill sites ».
J. Geophys. Res. Atmospheres **103**, 8251–8265.
- Blake, D.R., Mayer, E.W., Tyler, S.C., Makide, Y., Montague, D.C., Rowland, F.S., **1982**.
 « Global increase in atmospheric methane concentrations between 1978 and 1980 ».
Geophys. Res. Lett. **9**, 477–480.
- Bongartz, A., Kames, J., Welter, F., Schurath, U., **1991**.
 « Near-UV absorption cross sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid ».
J. Phys. Chem. **95**, 1076–1082.
- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J.B., Dlugokencky, E.J., Hauglustaine, D.A., Prigent, C., Van der Werf, G.R., Peylin, P., Brunke, E.-G., Carouge, C., Langenfelds, R.L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L.P., Tyler, S.C., White, J., **2006**.
 « Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability ».
Nature **443**, 439–443.
- Boyd, G.D., Kleinman, D.A., **1968**.
 « Parametric Interaction of Focused Gaussian Light Beams ».
J. Appl. Phys. **39**, 3597–3639.
- Brust, A.S., Becker, K.H., **2000**.
 « UV absorption cross sections of nitrous acid ».
Atmospheric Environ. **34**, 13–19.
- Calvert, J.G., Yarwood, G., Dunker, A.M., **1994**.
 « An evaluation of the mechanism of nitrous acid formation in the urban atmosphere ».
Res. Chem. Intermed. **20**, 463–502.
- Canarelli, P., Benko, Z., Curl, R., Tittel, F.K., **1992**.
 « Continuous-wave infrared laser spectrometer based on difference frequency generation in AgGaS₂ for high-resolution spectroscopy ».
J. Opt. Soc. Am. B **9**, 197–202.
- Chan, W.H., Nordstrom, R.J., Calvert, J.G., Shaw, J.H., **1976a**.
 « Kinetic study of nitrous acid formation and decay reactions in gaseous mixtures of nitrous acid, nitrogen oxide (NO), nitrogen oxide (NO₂), water, and nitrogen ».
Environ. Sci. Technol. **10**, 674–682.
- Chan, W.H., Nordstrom, R.J., Galvert, J.G., Shaw, J.H., **1976b**.
 « An IRFTS spectroscopic study of the kinetics and the mechanism of the reactions in the gaseous system, HONO, NO, NO₂, H₂O ».
Chem. Phys. Lett. **37**, 441–446.
- Chen, W., Cousin, J., Kassi, S., Campargue, A., Romanini, D., **2005**.

« CW fiber laser cavity ring down spectroscopy ».
OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy 2000-2009
(<http://hdl.handle.net/1811/30312>).

Chen, W., Cousin, J., Pouillet, E., Burie, J., Boucher, D., Gao, X., Sigrist, M.W., Tittel, F.K., **2007**.

« Continuous-wave mid-infrared laser sources based on difference frequency generation ».

Comptes Rendus Phys. **8**, 1129–1150.

Chen, W., Kuze, H., Uchiyama, A., Suzuki, Y., Takeuchi, N., **2001**.

« One-year observation of urban mixed layer characteristics at Tsukuba, Japan using a micro pulse lidar ».

Atmos. Environ. **35**, 4273–4280.

Chen, W., Przygodzki, C., Delbarre, H., Pez , P., Burie, J., Boucher, D., **1998**.

« Difference–frequency infrared generation and application to the water vapor trace monitoring ».

Infrared Phys. Technol. **39**, 415–421.

Chen, W., Wu, T., Zha, Q., Xu, Z., Wang, T., **2013**.

« Field chemical sensing with LEDs ».

SPIE Newsroom. Sensing & Measurement.

DOI: 10.1117/2.1201301.004689

Chernin, S.M., Barskaya, E.G., **1991**.

« Optical multipass matrix systems ».

Appl. Opt. **30**, 51–58.

Cousin, J., **2006**.

« Instruments de mesure multi-polluants par spectroscopie infrarouge bas s sur des lasers fibr s et par génération de différence de fréquences : développement et applications ».

Thèse de doctorat – Université du Littoral Côte d’Opale.

Cousin, J., Chen, W., Bigourd, D., Fourmentin, M., Kassi, S., **2009**.

« Telecom-grade fiber laser-based difference-frequency generation and ppb-level detection of benzene vapor in air around 3 μm ».

Appl. Phys. B **97**, 919–929.

Cousin, J., Chen, W., Fourmentin, M., Fertein, E., Boucher, D., Cazier, F., Nouali, H., Dewaele, D., Douay, M., Rothman, L.S., **2008**.

« Laser spectroscopic monitoring of gas emission and measurements of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio in CO_2 from a wood-based combustion ».

J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **109**, 151–167.

Crosson, E.R., **2008**.

« A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor ».

Appl. Phys. B **92**, 403–408.

Cui, X., **2011**.

- « Research of trace gases detection methods based on mid-infrared modern photonic instruments ».
Thèse de doctorat – Université du Littoral Côte d’Opale.
- Cui, X., Lengignon, C., Tao, W., Zhao, W., Wysocki, G., Fertein, E., Coeur, C., Cassez, A., Croize, L., Chen, W., Wang, Y., Zhang, W., Gao, X., Liu, W., Zhang, Y., Dong, F., **2012**.
« Photonic sensing of the atmosphere by absorption spectroscopy ».
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., Three Leaders in Spectroscopy **113**, 1300–1316.
- Dehayem-Kamadjeu, A., Pirali, O., Orphal, J., Kleiner, I., Flaud, P.-M., **2005**.
« The far-infrared rotational spectrum of nitrous acid (HONO) and its deuterated species (DONO) studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy ».
J. Mol. Spectrosc. **234**, 182–189.
- Detto, M., Verfaillie, J., Anderson, F., Xu, L., Baldocchi, D., **2011**.
« Comparing laser-based open- and closed-path gas analyzers to measure methane fluxes using the eddy covariance method ».
Agric. For. Meteorol. **151**, 1312–1324.
- Dibb, J., Gregory, H., Slusher, D., Tanner, D., **2004**.
« Soluble reactive nitrogen oxides at South Pole during ISCAT 2000 ».
Atmos. Env. **38**, 5399-5409.
- Dickinson, R.E., Cicerone, R.J., **1986**.
« Future global warming from atmospheric trace gases ».
Nature **319**, 109–115.
- Djehiche, M., Tomas, A., Fittschen, C., Coddeville, P., **2011**.
« First direct detection of HONO in the reaction of methyl nitrite (CH₃ONO) with OH radicals »
Environ. Sci. Technol. **45**, 608–614.
- Dlugokencky, E.J., Masarie, K.A., Lang, P.M., Tans, P.P., **1998**.
« Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden ».
Nature **393**, 447–450.
- Dlugokencky, E.J., Steele, L.P., Lang, P.M., Masarie, K.A., **1994**.
« The growth rate and distribution of atmospheric methane ».
J. Geophys. Res. Atmospheres **99**, 17021–17043.
- Dmitriev, P.V.G., Gurzadyan, G.G., Nikogosyan, P.D.N., **1997**.
« Applications of Nonlinear Crystals ».
Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer Series in Optical Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 289–365.
- Edwards, G.C., Neumann, H.H., den Hartog, G., Thurtell, G.W., Kidd, G., **1994**.
« Eddy correlation measurements of methane fluxes using a tunable diode laser at the Kinosheo Lake tower site during the Northern Wetlands Study (NOWES) ».
J. Geophys. Res. Atmospheres **99**, 1511–1517.
- Faist, J., Capasso, F., Sivco, D.L., Sirtori, C., Hutchinson, A.L., Cho, A.Y., **1994**.

- « Quantum Cascade Laser ».
Science **264**, 553–556.
- Fan, S.M., Wofsy, S.C., Bakwin, P.S., Jacob, D.J., Anderson, S.M., Keabian, P.L., McManus, J.B., Kolb, C.E., Fitzjarrald, D.R., **1992**.
« Micrometeorological measurements of CH₄ and CO₂ exchange between the atmosphere and subarctic tundra ».
J. Geophys. Res. Atmospheres **97**, 16627–16643.
- Febo, A., Perrino, C., Allegrini, I., **1996**.
« Measurement of nitrous acid in Milan, Italy, by DOAS and diffusion denuders ».
Atmos. Environ. **30**, 3599–3609.
- Febo, A., Perrino, C., Gherardi, M., Sparapani, R., **1995**.
« Evaluation of a high-purity and high-stability continuous generation system for nitrous Acid ».
Environ. Sci. Technol. **29**, 2390–2395.
- Ferm, M., Sjödin, A., **1985**.
« A sodium carbonate coated denuder for determination of nitrous acid in the atmosphere ».
Atmospheric Environ. **19**, 979–983.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., **1986**.
« Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques ».
In Chemical Analysis : A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, Wiley Interscience, New York.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., **2000**.
« Chemistry of the upper and lower atmosphere »
Academic Press, San Diego.
- Gherman, T., Venables, D.S., Vaughan, S., Orphal, J., Ruth, A.A., **2008**.
« Incoherent Broadband Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy in the near-Ultraviolet: Application to HONO and NO₂ ».
Environ. Sci. Technol. **42**, 890–895.
- Ghysels, M., Gomez, L., Cousin, J., Amarouche, N., Jost, H., Durry, G., **2011**.
« Spectroscopy of CH₄ with a difference-frequency generation laser at 3.3 micron for atmospheric applications ».
Appl. Phys B. **104**, 989-1000.
- Gordy, W., Cook, R.L., **1984**.
« Microwave molecular spectra ».
In Techniques of chemistry, **18** Wiley, 1953.
- Graedel, T.E., Crutzen, P.J., **1993**.
« Atmospheric change: an earth system perspective ».
J. Chem. Educ. **9**, pA252.
- Graham, R.F., Tyler, B.J., **1972**.

- « Formation of nitrous acid in a gas-phase stirred flow reactor ».
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases **68**, 683–688.
- Gratien, A., Lefort, M., Picquet-Varrault, B., Orphal, J., Doussin, J.-F., Flaud, J.-M., **2009**.
« Experimental intercomparison of the absorption cross-sections of nitrous acid (HONO) in the ultraviolet and mid-infrared spectral regions ».
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **110**, 256–263.
- Greenhall, C.A., **1987**.
« Frequency stability review ».
Telecommunications and Data Acquisition Progress Report **42-88**, 200–212.
- Grossel, A., Zeninari, V., Joly, L., Parvitte, B., Courtois, D., Durry, G., **2006**.
« New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser sensor: A comparison between near-IR diode lasers and mid-IR quantum cascade lasers ».
Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. **63**, 1021–1028.
- Grossel, A., Zéninari, V., Parvitte, B., Joly, L., Courtois, D., **2007**.
« Optimization of a compact photoacoustic quantum cascade laser spectrometer for atmospheric flux measurements: application to the detection of methane and nitrous oxide ».
Appl. Phys. B **88**, 483–492.
- Guilmot, J.M., Carleer, M., Godefroid, M., Herman, M., **1990**.
« The ν_1 fundamental band of trans-HNO₂ ».
J. Mol. Spectrosc. **143**, 81–90.
- Hanst, P.L., Wong, N.W., Bragin, J., **1982**.
« A long-path infra-red study of Los Angeles smog ».
Atmospheric Environ. 1967 **16**, 969–981.
- Harris, G.W., Carter, W.P.L., Winer, A.M., Pitts, J.N., Platt, U., Perner, D., **1982**.
« Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for predictions of ozone-precursor relationships ».
Environ. Sci. Technol. **16**, 414–419.
- Heland, J., Kleefmann, J., Kurtenbach, R., Wiesen, P., **2001**.
« A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HONO) in the atmosphere ».
Environ. Sci. Technol. **35**, 3207–3212.
- Hendriks, D.M.D., Dolman, A.J., van der Molen, M.K., van Huissteden, J., **2008**.
« A compact and stable eddy covariance set-up for methane measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy ».
Atmos Chem Phys **8**, 431–443.
- Herriott, D., Kogelnik, H., Kompfner, R., **1964**.
« Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers ».
Appl. Opt. **3**, 523–526.
- Huang, G., Zhou, X., Deng, G., Qiao, H., Civerolo, K., **2002**.

- « Measurements of atmospheric nitrous acid and nitric acid ».
Atm. Environ. **36**, 2225-2235.
- Jacquinet-Husson, N., Arié, E., Ballard, J., Barbe, A., Bjoraker, G., Bonnet, B., Brown, L.R., Camy-Peyret, C., Champion, J.P., Chédin, A., Chursin, A., Clerbaux, C., Duxbury, G., Flaud, J.-M., Fourrié, N., Fayt, A., Graner, G., Gamache, R., Goldman, A., Golovko, V., Guelachvili, G., Hartmann, J.M., Hilico, J.C., Hillman, J., Lefèvre, G., Lellouch, E., Mikhailenko, S.N., Naumenko, O.V., Nemtchinov, V., Newnham, D.A., Nikitin, A., Orphal, J., Perrin, A., Reuter, D.C., Rinsland, C.P., Rosenmann, L., Rothman, L.S., Scott, N.A., Selby, J., Sinitsa, L.N., Sirota, J.M., Smith, A.M., Smith, K.M., Tyuterev, V.G., Tipping, R.H., Urban, S., Varanasi, P., Weber, M., **1999**.
« The 1997 spectroscopic GEISA databank ».
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **62**, 205–254.
- Jahjah, M., Ren, W., Stefański, P., Lewicki, R., Zhang, J., Jiang, W., Tarka, J., Tittel, F.K., **2014**.
« A compact QCL based methane and nitrous oxide sensor for environmental and medical applications ».
Analyst **139**, 2065–2069.
- Jarvis, D.L., Leaderer, B.P., Chinn, S., Burney, P.G., **2005**.
« Indoor nitrous acid and respiratory symptoms and lung function in adults ».
Thorax **60**, 474–479.
- Jenkin, M.E., Cox, R.A., Williams, D.J., **1988**.
« Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour ».
Atmospheric Environ. **1967** **22**, 487–498.
- Joly, L., Zéninari, V., Decarpenterie, T., Cousin, J., Groulez, B., Mammez, D., Durry, G., Carras, M., Marcadet, X., Parvitte, B., **2011**.
« Continuous-wave quantum cascade lasers absorption spectrometers for trace gas detection in the atmosphere ».
Laser Physics. **21**, 805-812.
- Jundt, D.H., **1997**.
« Temperature-dependent Sellmeier equation for the index of refraction, n_e , in congruent lithium niobate ».
Opt. Lett. **22**, 1553–1555.
- Kagann, R.H., Maki, A.G., **1983**.
« Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands ».
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **30**, 37-44.
- Kaiser, E.W., Wu, C.H., **1977**.
« A kinetic study of the gas phase formation and decomposition reactions of nitrous acid ».
J. Phys. Chem. **81**, 1701–1706.
- Kessler, C., Platt, U., **1984**.
« Nitrous Acid in Polluted Air Masses — Sources and Formation Pathways »

- Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Littlejohn, D., **1996**.
« Measurement of Nitrous Acid in Motor Vehicle Exhaust ».
Environ. Sci. Technol. **30**, 2843–2849.
- Kleffmann, J., Lörzer, J.C., Wiesen, P., Kern, C., Trick, S., Volkamer, R., Rodenas, M., Wirtz, K., **2006**.
« Intercomparison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO) ».
Atmos. Environ. **40**, 3640–3652.
- Kleffmann, J., Wiesen, P., **2008**.
« Technical Note: Quantification of interferences of wet chemical HONO LOPAP measurements under simulated polar conditions ».
Atmospheric Chem. Phys. **8**, 6813–6822.
- Köhring, M., Pohlkötter, A., Willer, U., Angelmahr, M., Schade, W., **2011**.
« Tuning fork enhanced interferometric photoacoustic spectroscopy: a new method for trace gas analysis ».
Appl. Phys. B **102**, 133–139.
- Kosterev, A.A., Bakhirkin, Y.A., Curl, R.F., Tittel, F.K., **2002**.
« Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy ».
Opt. Lett. **27**, 1902–1904.
- Kosterev, A.A., Bakhirkin, Y.A., Tittel, F.K., **2005**.
« Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region ».
Appl. Phys. B **80**, 133–138.
- Kurtenbach, R., Becker, K.H., Gomes, J.A.G., Kleffmann, J., Lörzer, J.C., Spittler, M., Wiesen, P., Ackermann, R., Geyer, A., Platt, U., **2001**.
« Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel ».
Atmos. Environ. **35**, 3385–3394.
- Langridge, J.M., Ball, S.M., Shillings, A.J.L., Jones, R.L., **2008**.
« A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, in situ trace gas detection ».
Rev. Sci. Instrum. **79**, 123110.
- Lee, B.H., Wood, E.C., Zahniser, M.S., McManus, J.B., Nelson, D.D., Herndon, S.C., Santoni, G.W., Wofsy, S.C., Munger, J.W., **2011**.
« Simultaneous measurements of atmospheric HONO and NO₂ via absorption spectroscopy using tunable mid-infrared continuous-wave quantum cascade lasers ».
Appl. Phys. B **102**, 417–423.
- Lelieveld, J., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., **1998**.
« Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane ».
Tellus B **50**, 128–150.

- Lengignon, C., **2012**.
 « Développement d'un système de mesure de radicaux hydroxyles par spectroscopie d'absorption en cavité résonante hors axe ».
 Thèse de doctorat – Université du Littoral Côte d'Opale.
- Liu, K., Guo, X., Yi, H., Chen, W., Zhang, W., Gao, X., **2009**.
 « Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy ».
Opt. Lett. **34**, 1594–1596.
- Liu, K., Yi, H., Kosterev, A.A., Chen, W., Dong, L., Wang, L., Tan, T., Zhang, W., Tittel, F.K., Gao, X., **2010**.
 « Trace gas detection based on off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy: Optimization and performance evaluation ».
Rev. Sci. Instrum. **81**, 103103.
- Li, X., Brauers, T., Häsel, R., Bohn, B., Fuchs, H., Hofzumahaus, A., Holland, F., Lou, S., Lu, K.D., Rohrer, F., Hu, M., Zeng, L.M., Zhang, Y.H., Garland, R.M., Su, H., Nowak, A., Wiedensohler, A., Takegawa, N., Shao, M., Wahner, A., **2012**.
 « Exploring the atmospheric chemistry of nitrous acid (HONO) at a rural site in Southern China ».
Atmos Chem Phys **12**, 1497–1513.
- Li, Y.Q., Schwab, J.J., Demerjian, K.L., **2008**.
 « Fast time response measurements of gaseous nitrous acid using a tunable diode laser absorption spectrometer: HONO emission source from vehicle exhausts ».
Geophys. Res. Lett. **35**, L04803.
- Lyakh, A., Pflugl, C., Diehl, L., Wang, Q.J., Capasso, F., Wang, X.J., Fan, J.Y., Tanbun-Ek, T., Maulini, R., Tsekoun, A., Go, R., Kumar N. Patel, C., **2008**.
 « 1.6 W high wall plug efficiency, continuous-wave room temperature quantum cascade laser emitting at 4.6 μm ».
Applied Physics Letters **92**, 111110-111113.
- Marik, T., **1998**.
 « Atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ and measurements to balance the global methane budget ».
 Thèse de doctorat – Universität Heidelberg – Institute of Environmental Physics.
- Max, J., **1987**.
 « Méthodes et techniques de traitement du signal et application aux mesures physiques ».
Tome 2. Masson.
- McManus, J.B., Keabian, P.L., Zahniser, M.S., **1995**.
 « Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy ».
Applied Optics **34**, 3336-3348.
- Michiel, N., **2010**.
 « The Contribution of Natural Gas Vehicles to Sustainable Transport »
International Energy Agency. ed. OECD/IEA.

- Nägele, M., Sigrist, M.W., **2000**.
« Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing ».
Appl. Phys. B **70**, 895–901.
- Nier, A.O., **2004**.
« A Mass Spectrometer for Routine Isotope Abundance Measurements ».
Rev. Sci. Instrum. **11**, 212–216.
- Pagsberg, P., Bjergbakke, E., Ratajczak, E., 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 ».
Chem. Phys. Lett. **272**, 383–390.
- Paul, J.B., Lapson, L., **2001**.
« Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment ».
Appl. Opt. **40**, 4904–10.
- Perner, D., Platt, U., **1979**.
« Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption ».
Geophys. Res. Lett. **6**, 917–920.
- Pitts, J.N., Sanhueza, E., Atkinson, R., Carter, W.P.L., Winer, A.M., Harris, G.W., Plum, C.N., **1984**.
« An investigation of the dark formation of nitrous acid in environmental chambers ».
Int. J. Chem. Kinet. **16**, 919–939.
- Pitts Jr., J.N., Biermann, H.W., Winer, A.M., Tuazon, E.C., **1984**.
« Spectroscopic identification and measurement of gaseous nitrous acid in dilute auto exhaust ».
Atmospheric Environ. **1967** **18**, 847–854.
- Platt, U., **1986**.
« The Origin of Nitrous and Nitric Acid in the Atmosphere ».
Springer Berlin Heidelberg, 299–319.
- Platt, U., Perner, D., Harris, G.W., Winer, A.M., Pitts, J.N., **1980**.
« Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption ».
Nature **285**, 312–314.
- Platt, U., Stutz, J., **2008**.
« Differential Optical Absorption Spectroscopy ».
Springer Berlin Heidelberg, 77–90.
- Pouillet, E., **2012**.
« Analyse et quantification de Composés Organiques Volatils (COV) par spectroscopie infrarouge à l'aide d'une source laser à différence de fréquences ».
Thèse de doctorat – Université du Littoral Côte d'Opale.

- Rasmussen, R.A., Khalil, M. a. K., **1981**.
 « Atmospheric methane (CH₄): Trends and seasonal cycles ».
J. Geophys. Res. Oceans **86**, 9826–9832.
- Rasmussen, T.R., Brauer, M., Kjaergaard, S., **1995**.
 « Effects of nitrous acid exposure on human mucous membranes ».
Am. J. Respir. Crit. Care Med. **151**, 1504–1511.
- Rehle, D., Leleux, D., Erdelyi, M., Tittel, F., Fraser, M., Friedfeld, S., **2001**.
 « Ambient formaldehyde detection with a laser spectrometer based on difference-frequency generation in PPLN ».
Appl. Phys. B Lasers Opt. **72**, 947–952.
- Roberts, J.M., Veres, P., Warneke, C., Neuman, J.A., Washenfelder, R.A., Brown, S.S., Baasandorj, M., Burkholder, J.B., Burling, I.R., Johnson, T.J., Yokelson, R.J., de Gouw, J., **2010**.
 « Measurement of HONO, HNCO, and other inorganic acids by negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry (NI-PT-CIMS): application to biomass burning emissions ».
Atmos. Meas. Technol. **3**, 981–990.
- Rossi, A., Buffa, R., Scotoni, M., Bassi, D., Iannotta, S., Boschetti, A., **2005**.
 « Optical enhancement of diode laser-photoacoustic trace gas detection by means of external Fabry-Perot cavity ».
Appl. Phys. Lett. **87**, 041110.
- Rothman, L.S., Gamache, R.R., Goldman, A., Brown, L.R., Toth, R.A., Pickett, H.M., Poynter, R.L., Flaud, J.-M., Camy-Peyret, C., Barbe, A., Husson, N., Rinsland, C.P., Smith, M.A.H., **1987**.
 « The HITRAN database: 1986 edition ».
Appl. Opt. **26**, 4058–4097.
- Rothman, L.S., Jacquemart, D., Barbe, A., Chris Benner, D., 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., **2005**.
 « The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database ».
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **96**, 139–204.
- 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., Varanasi, P., **1998**.
 « The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 EDITION ».
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **60**, 665–710.
- Sakamaki, F., Hatakeyama, S., 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 ».
Int. J. Chem. Kinet. **15**, 1013–1029.
- Schiller, C.L., Locquiao, S., Johnson, T.J., Harris, G.W., **2001**.
« Atmospheric Measurements of HONO by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy ».
J. Atmospheric Chem. **40**, 275–293.
- Sigrist, M.W., **1994**.
« Air Monitoring by Spectroscopic Techniques ».
In Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, **127** John Wiley & Sons.
- Sjödín, Å., Ferm, M., **1986**.
« Authors' reply ».
Atmospheric Environ. **1967** **20**, 409–411.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., Miller, H.L., **2007**.
« The Physical Science Basis »
Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press. ed.
- Stemmler, K., Ammann, M., Donders, C., Kleffmann, J., George, C., **2006**.
« Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid ».
Nature **440**, 195–198.
- Stockwell, W.R., Calvert, J.G., **1978**.
« The near ultraviolet absorption spectrum of gaseous HONO and N₂O₃ ».
J. Photochem. **8**, 193–203.
- Stutz, J., Kim, E.S., Platt, U., Bruno, P., Perrino, C., Febo, A., **2000**.
« UV-visible absorption cross sections of nitrous acid ».
J. Geophys. Res. Atmospheres **105**, 14585–14592.
- Stutz, J., Oh, H.-J., Whitlow, S.I., Anderson, C., Dibb, J.E., Flynn, J.H., Rappenglück, B., Lefer, B., **2010**.
« Simultaneous DOAS and mist-chamber IC measurements of HONO in Houston, TX ».
Atmos. Environ. **44**, 4090–4098.
- Su, H., Cheng, Y., Oswald, R., Behrendt, T., Trebs, I., Meixner, F.X., Andreae, M.O., Cheng, P., Zhang, Y., Pöschl, U., **2011**.
« Soil Nitrite as a Source of Atmospheric HONO and OH Radicals ».
Science **333**, 1616–1618.
- Svanberg, S., **1996**.
« Chemical sensing with laser spectroscopy ».
Sens. Actuators B Chem. **33**, 1–4.

- Tanaka, T., Miyamoto, Y., Morino, I., Machida, T., Nagahama, T., Sawa, Y., Matsueda, H., Wunch, D., Kawakami, S., Uchino, O., **2012**.
« Aircraft measurements of carbon dioxide and methane for the calibration of ground-based high-resolution Fourier Transform Spectrometers and a comparison to GOSAT data measured over Tsukuba and Moshiri ».
Atmos Meas Tech. **5**, 2003–2012.
- Thöny, A., Sigrist, M.W., **1995**.
« New developments in CO₂-laser photoacoustic monitoring of trace gases ».
Infrared Phys. Technol. **36**, 585–615.
- Vecera, Z., Dasgupta, P.K., **1994**.
« Indoor Nitrous Acid Levels. Production of Nitrous Acid from Open-Flame Sources ».
Int. J. Environ. Anal. Chem. **56**, 311–316.
- Verma, S.B., Ullman, F.G., Billesbach, D., Clement, R.J., Kim, J., Verry, E.S., **1992**.
« Eddy correlation measurements of methane flux in a northern peatland ecosystem ».
Bound.-Layer Meteorol. **58**, 289–304.
- Villarroel, J., Carnicero, J., Luedtke, F., Carrascosa, M., García-Cabañes, A., Cabrera, J.M., Alcazar, A., Ramiro, B., **2010**.
« Analysis of photorefractive optical damage in lithium niobate: application to planar waveguides ».
Opt. Express **18**, 20852-20861.
- Walter, K.M., Zimov, S.A., Chanton, J.P., Verbyla, D., Chapin, F.S., **2006**.
« Methane bubbling from Siberian thaw lakes as a positive feedback to climate warming ».
Nature **443**, 71–75.
- Wang, L., Zhang, J., **2000**.
« Detection of Nitrous Acid by Cavity Ring-Down Spectroscopy ».
Environ. Sci. Technol. **34**, 4221–4227.
- Wayne, L.G., Yost, D.M., **1951**.
« Kinetics of the Rapid Gas Phase Reaction between NO, NO₂, and H₂O ».
J. Chem. Phys. **19**, 41–47.
- Webber, M.E., Pushkarsky, M., Patel, C.K.N., **2003**.
« Fiber-amplifier-enhanced photoacoustic spectroscopy with near-infrared tunable diode lasers ».
Appl. Opt. **42**, 2119–2126.
- Werle, P., **1996**.
« Tunable diode laser absorption spectroscopy: recent findings and novel approaches ».
Infrared Phys. Technol. **37**, 59–66.
- Werle, P., Mücke, R., Slemr, F., **1993**.
« The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS) ».
Appl. Phys. B **57**, 131–139.

- Werle, P.W., Mazzinghi, P., D'Amato, F., De Rosa, M., Maurer, K., Slemr, F., **2004**.
« Signal processing and calibration procedures for in situ diode-laser absorption spectroscopy ».
Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. **60**, 1685–1705.
- White, J.U., **1942**.
« Long Optical Paths of Large Aperture ».
J. Opt. Soc. Am. **32**, 285–285.
- Whiting, E.E., **1968**.
« An empirical approximation to the Voigt profile ».
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **8**, 1379–1384.
- Winer, A.M., Biermann, H.W., **1994**.
« Long pathlength differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of gaseous HONO, NO₂ and HCNO in the California South Coast Air Basin ».
Res. Chem. Intermed. **20**, 423–445.
- Wu, T., Chen, W., Fertein, E., Cazier, F., Dewaele, D., Gao, X., **2012**.
« Development of an open-path incoherent broadband cavity-enhanced spectroscopy based instrument for simultaneous measurement of HONO and NO₂ in ambient air ».
Appl. Phys. B **106**, 501–509.
- Wu, T., Chen, W., Kerstel, E., Fertein, E., Gao, X., Koeth, J., Rößner, K., Brückner, D., **2010**.
« Kalman filtering real-time measurements of H₂O isotopologue ratios by laser absorption spectroscopy at 2.73 μm ».
Opt. Lett. **35**, 634–636.
- Wu, T., Zhao, W., Chen, W., Zhang, W., Gao, X., **2009**.
« Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO₂ with a blue light emitting diode ».
Appl. Phys. B **94**, 85–94.
- Yi, H., Liu, K., Chen, W., Tan, T., Wang, L., Gao, X., **2011**.
« Application of a broadband blue laser diode to trace NO₂ detection using off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy ».
Opt. Lett. **36**, 481–483.
- Yi, H., Maamary, R., Fertein, E., Gao, X., Chen, W., **2014a**.
« Simultaneous monitoring of CH₄, N₂O and H₂O vapor in ambient air by quantum cascade laser-based quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy ».
En cours de rédaction.
- Yi, H., Maamary, R., Gao, X., Sigrist, M.W., Zhang, W., Chen, W., **2014b**.
« Quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy applied to highly reactive nitrous acid detection ».
En cours de rédaction.
- Yi, H., Chen, W., Vicet, A., Cao, Z., Gao, X., Nguyen-Ba, T., Jahjah, M., Rouillard, Y., Nahle, L., Fischer, M., **2014c**.

- « T-shape microresonator-based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for ambient methane monitoring using 3.38- μm antimonide-distributed feedback laser diode ».
Appl. Phys. B: Lasers and Optics. **116**, 423-428.
- Zhang, F., Zhou, L., Xu, L., **2013**.
« Temporal variation of atmospheric CH_4 and the potential source regions at Waliguan, China ».
Sci. China Earth Sci. **56**, 727–736.
- Zhang, N., Zhou, X., Shepson, P.B., Gao, H., Alaghmand, M., Stirm, B., **2009**.
« Aircraft measurement of HONO vertical profiles over a forested region ».
Geophys. Res. Lett. **36**, L15820.
- Zhao, Y., Li, Y., Zhang, T., Wang, C., Liu, T., **2012**.
« Effect of temperature on methane gas concentration by tunable diode laser absorption spectroscopy ».
Proc. SPIE 8421, OFS2012 22nd International Conference on Optical Fiber Sensors, 8421AP, October 4 (2012).
- Zheng, J., Zhang, R., **2012**.
« Measurements of nitric acid (HONO) under polluted environments: results from the 2009 SHARP/SOOT campaign ».
92nd American Meteorological Society Annual Meeting, January 22-26 (2012).
- Zhou, X., Qiao, H., Deng, G., Civerolo, K., **1999**.
« A method for the measurement of atmospheric HONO based on DNPH derivatization and HPLC analysis ».
Environ. Sc. & Technol. **33**, 3672-3679.
- Zhou, X., Zhang, N., TerAvest, M., Tang, D., Hou, J., Bertman, S., Alaghmand, M., Shepson, P.B., Carroll, M.A., Griffith, S., Dusanter, S., Stevens, P.S., **2011**.
« Nitric acid photolysis on forest canopy surface as a source for tropospheric nitrous acid ».
Nat. Geosci. **4**, 440–443.

ANNEXE

a- PUBLICATIONS PARUES

[1] Weidong Chen, Rabih Maamary, Xiaojuan Cui, Tao Wu, Eric Fertein, Dorothee Dewaele, Fabrice Cazier, Qiaozhi Zha, Zheng Xu, Tao Wang, Yingjian Wang, Weijun Zhang, Xiaoming Gao, Wenqing Liu, Fengzhong Dong, “Photonic Sensing of Environmental Gaseous Nitrous Acid (HONO) : Opportunities and Challenges”, 693-737, Chapter 27, In The Wonder of Nanotechnology: Present and future of Optoelectronics Quantum Devices and their applications for Environment, Health, Security, and Energy, Manijeh Razeghi (ed.) © 2013 SPIE

[2] W. Chen, T. Wu, W. Zhao, G. Wysocki, X. Cui, C. Lengignon, R. Maamary, E. Fertein, C. Coeur, A. Cassez, Y. Wang, W. Zhang, X. Gao, W. Liu, F. Dong, G. Zha, Zheng Xu, T. Wang, “Atmospheric and Environmental Sensing by Photonic Absorption Spectroscopy”, Proc. of SPIE 8631 (2013) 86310Y-1-11

b- PUBLICATIONS EN COURS DE REDACTION

[1] R. Maamary, X. Cui, E. Fertein, M. Fourmentin, S. Plus, W. Chen, “Line strength measurements of the ν_1 band trans-HONO near 3600 cm^{-1} by difference-frequency generation spectrometry”

[2] R. Maamary, C. Cui, E. Fertein, M. Fourmentin, W. Chen, “Development of a quantum cascade laser spectrometer in the mid-infrared at $8\text{ }\mu\text{m}$ for continuous measurements of environmental methane-Dunkirk campaign measurement 2013”

[3] H. Yi, R. Maamary, X. Gao, M. W. Sigrist, W. Chen, “Nitrous acid detection with quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy using an external cavity quantum cascade laser”

[4] H. Yi, R. Maamary, E. Fertein, X. Gao, W. Chen, “Simultaneous monitoring of CH₄, N₂O and H₂O vapor in ambient air by quantum cascade laser-based quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy”

c- COMMUNICATIONS

[1] R. Maamary, X. Cui, S. Plus, E. Fertein, L. Guinet, W. Chen, “Difference-Frequency Spectra of Nitrous Acid (HONO) at $2.7\text{ }\mu\text{m}$ (poster)”, PAMO-JSM 2012, 3-6 juillet 2012, Campus du Saulcy, Université de Lorraine, Metz

[2] W. Chen, T. Wu, W. Zhao, G. Wysocki, X. Cui, C. Lengignon, R. Maamary, E. Fertein, C. Coeur, A. Cassez, Y. Wang, W. Zhang, X. Gao, W. Liu, F. Dong, G. Zha, Zheng Xu, T. Wang, “Atmospheric and Environmental Sensing by Photonic Absorption Spectroscopy (invited talk)”, SPIE Photonics West, 2-7 February 2013, San Francisco, California, USA

[3] W. Chen, R. Maamary, X. Cui, T. Wu, E. Fertein, C. Coeur, A. Cassez, W. Liu, F. Dong, Y. Wang, W. Zhang, X. Gao, G. Zha, Z. Xu, T. Wang, “Challenges and opportunities

for photonic sensing of key atmospheric short-lived species (**invited talk**)”, 9th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, June 17-21 2013, Moscow, Russia

[4] W. Chen, R. Maamary, X. Cui, T. Wu, E. Fertein, C. Coeur, A. Cassez, W. Liu, F. Dong, Y. Wang, W. Zhang, X. Gao, G. Zha, Z. Xu, T. Wang, “Photonic Sensing of Reactive Molecules in the Atmosphere: Challenges and Opportunities (**invited talk**)”, FocusSession SC3: Progress in Optical Sensing and Environmental Monitoring, PIERS 2013, August 12-15 2013, Stockholm, Sweden

[5] R. Maamary, X. Cui, E. Fertein, M. Fourmentin, F. Cazier, D. Dewaele, W. Chen, “Développement d’un spectromètre basé sur un laser à cascade quantique pour la surveillance du méthane atmosphérique (**présentation orale**) », 2^{ème} journée Franco-Libanaise, 22-25 Octobre 2013, Dunkerque, France

[6] R. Maamary, X. Cui, F. Dong, K. De Bondt, N. Mattielli, E. Fertein, M. Fourmentin, P. Flament, W. Liu, W. Chen, “Analysis of Stable Isotopic Composition (D/H, ¹⁸O/¹⁶O and ¹⁷O/¹⁶O in H₂O by Laser Absorption Spectroscopy (**présentation orale**)”, 6^{èmes} Journées des Jeunes Chercheurs 2013 – Société Française des Isotopes Stables, 28-30 Octobre 2013, Dunkerque, France

[7] H. Yi, R. Maamary, X. Gao, M. Sigrist, W. Zhang, W. Chen, “Quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy applied to highly reactive nitrous acid detection (**poster**)”, PAMO-JSM 2014, 7-10 juillet 2014, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims

[8] H. Yi, O. Laurent, W. Chen. M. Ramonet, R. Maamary, E. Fertein, X. Gao, “Simultaneous monitoring of CH₄, N₂O and H₂O vapor using a quantum cascade laser-based quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy (**poster**)”, PAMO-JSM 2014, 7-10 juillet 2014, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims

[9] G. Wang, H. Yi, R. Maamary, G. Chassard, P. Hubert, A. Deguine, N. Visez, D. Petitprez, W. Chen, F. Dong, J. Rey, M. Sigrist, “ Aerosol light absorption measurement using photoacoustic spectrometry (**poster**)”, PAMO-JSM 2014, 7-10 juillet 2014, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims

[10] H. Yi, O. Laurent, W. Chen. M. Ramonet, R. Maamary, E. Fertein, X. Gao, “Concentration measurements of atmospheric CH₄, N₂O and H₂O vapor using a quantum cascade laser-based QEPAS sensor (**poster**)”, PIERS 2014, August 25-28 2014, Guangzhou, China

[11] H. Yi, R. Maamary, X. Gao, M. Sigrist, W. Chen, “Nitrous acid detection with quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy using an external cavity quantum cascade laser (**poster**)”, PIERS 2014, August 25-28 2014, Guangzhou, China

[12] H. Yi, O. Laurent, W. Chen. M. Ramonet, R. Maamary, E. Fertein, X. Gao, “Simultaneous in situ monitoring of CH₄, N₂O and H₂O vapor using a quantum cascade laser-based quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy (**poster**)”, 1st ICOS International Conference on Greenhouse Gases and Biogeochemical Cycles, 23-25 September 2014, Brussels

[13] G. Wang, H. Yi, R. Maamary, G. Chassard, P. Hubert, A. Deguine, N. Visez, D. Petitprez, W. Chen, F. Dong, J. Rey, M. Sigrist, “ Measurements of aerosol light absorption by photoacoustic spectroscopy (**poster**)”, Journée IRENI, 3 Octobre 2014, Dunkerque, France

[14] H. Yi, R. Maamary, X. Gao, M. Sigrist, W. Zhang, W. Chen, "Highly reactive nitrous acid (HONO) detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) (**presentation orale**)", 12th Int. Conf. on Mid-infrared Optoelectronics : Materials and Devices (MIOMD XI), Oct. 5-9, 2014, Montpellier, France

[15] H. Yi, O. Laurent, W. Chen, M. Ramonet, R. Maamary, E. Fertein, X. Gao, "Quantum cascade laser quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy for simultaneous monitoring of atmospheric multi-species (CH₄, N₂O and H₂O vapor) (**poster**)", 12th Int. Conf. on Mid-infrared Optoelectronics : Materials and Devices (MIOMD XI), Oct. 5-9, 2014, Montpellier, France

d- CODES DÉVELOPPÉS SOUS LABVIEW

Pendant ma thèse, j'ai développé plusieurs programmes sous labview pour :

- [1] l'acquisition des données directement de l'oscilloscope LECROY ;
- [2] la détermination de la fréquence absolue de l'émission du laser par l'aide de l'interféromètre Pérot-Fabry mis en place ;
- [3] l'ajustement de la ligne de base des spectres enregistrés ainsi que les transformant en spectres d'absorption ;
- [4] la détermination des concentrations issues des spectres enregistrés pendant la campagne de mesure du méthane au mois de janvier 2013 à dunkerque en utilisant la surface intégrée par la raie et en utilisant le profil de Voigt et en se basant sur la loi d'absorption de Beer-Lambert ;
- [5] la détermination du taux isotopique ainsi que l'écart relatif du taux isotopique.

Résumé

Nous reportons dans ces travaux de thèse le développement de deux spectromètres à lasers fonctionnant dans la région spectrale du moyen infrarouge (2,78 μm et 8 μm) correspondant aux deux fenêtres atmosphériques pour la détection de traces de gaz. Le premier spectromètre, basé sur la génération de différence de fréquences (DFG) vers 2,78 μm , est couplé à un spectromètre utilisant un laser à cascade quantique (QCL) vers 8 μm dans une cellule multipassages. Ce montage croisé nous a permis de déterminer pour la première fois expérimentalement les intensités de 31 raies d'absorption les plus intenses de la branche Q de la bande fondamentale ν_1 de l'isomère *trans* de l'acide nitreux (*trans*-HONO), considéré comme espèce clé pour la capacité d'oxydation atmosphérique. Nous avons exploité le spectromètre à QCL lors d'une campagne de mesures ciblée sur la surveillance continue du méthane (CH_4) pendant le mois de janvier 2013 à Dunkerque. Les observations de la variation de la concentration du CH_4 ont été analysées à l'aide des paramètres météorologiques simultanément enregistrées. Face au besoin d'identification de ses sources d'émission, nous avons développé la technique IRLS (Isotope Ratio Laser Spectrometry) pour la mesure du taux isotopique de $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$. Les résultats préliminaires sont présentés.

Mots clés: spectromètre, moyen infrarouge, DFG, QCL, détection de traces, intensités de raies, acide nitreux, méthane, IRLS, taux isotopique

Abstract

I report in this PhD thesis on the development of two mid-infrared laser spectrometers, based on difference-frequency generation (DFG) and quantum cascade laser (QCL), for application to trace gas monitoring. The DFG spectrometer (2.78 μm) was coupled with the QCL spectrometer (8 μm) to simultaneously measure nitrous acid (HONO) absorption spectra of the ν_1 and ν_3 bands respectively. Such crossing measurements allow us to determine experimentally, for the first time, the line strengths of 31 absorption lines of the ν_1 band of *trans* isomer of nitrous acid that significantly impacts the air quality and climate change because of its crucial role in the atmospheric oxidation capacity. The QCL spectrometer is also deployed for continuous monitoring of methane (CH_4) during January 2013 in Dunkirk. Methane concentration variation is analyzed with the help of the simultaneously recorded meteorological parameters. In order to identify the sources of CH_4 emission, I developed an Isotope Ratio Laser Spectrometry (IRLS) technique to measure the isotopic ratio of $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$. Preliminary results are presented.

Keywords: spectrometer, mid-infrared, DFG, QCL, trace gas detection, line strength, nitrous acid, methane, IRLS, isotope ratio