

Spectroscopie moléculaire pour les applications atmosphériques



Groupe de Spectrométrie
Moléculaire et Atmosphérique
(GSMA), Reims

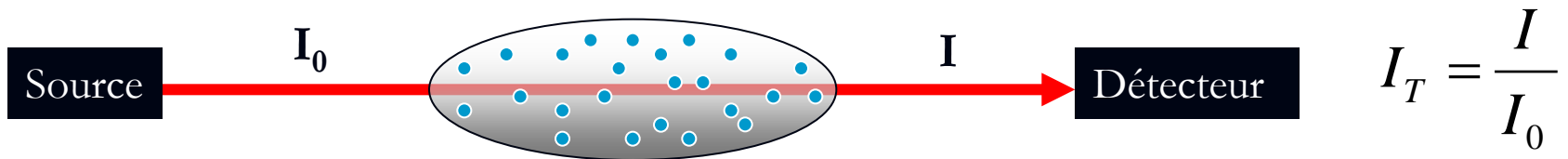


Laura GOMEZ-MARTIN

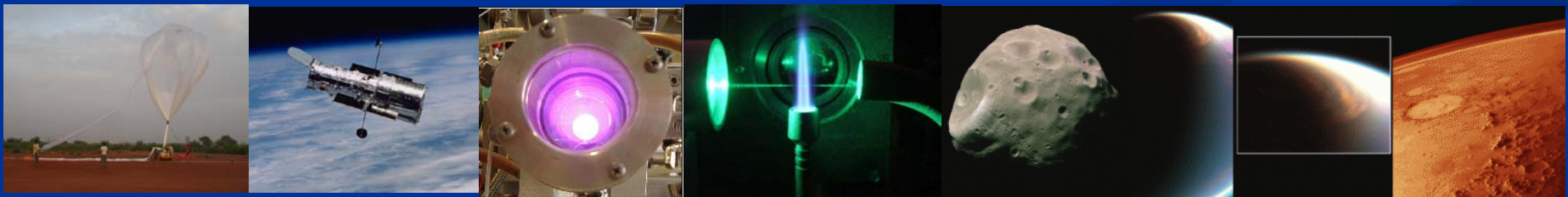
RESUME DE L'EXPOSÉ

- Introduction à la spectroscopie.
- Paramètres spectroscopiques. Calcul théorique.
- Effets « fins » dans les profils des raies: CO₂
- Mesures de laboratoire.
- Bases de Données.
- Mesures in situ.
- Recherche au GSMA.

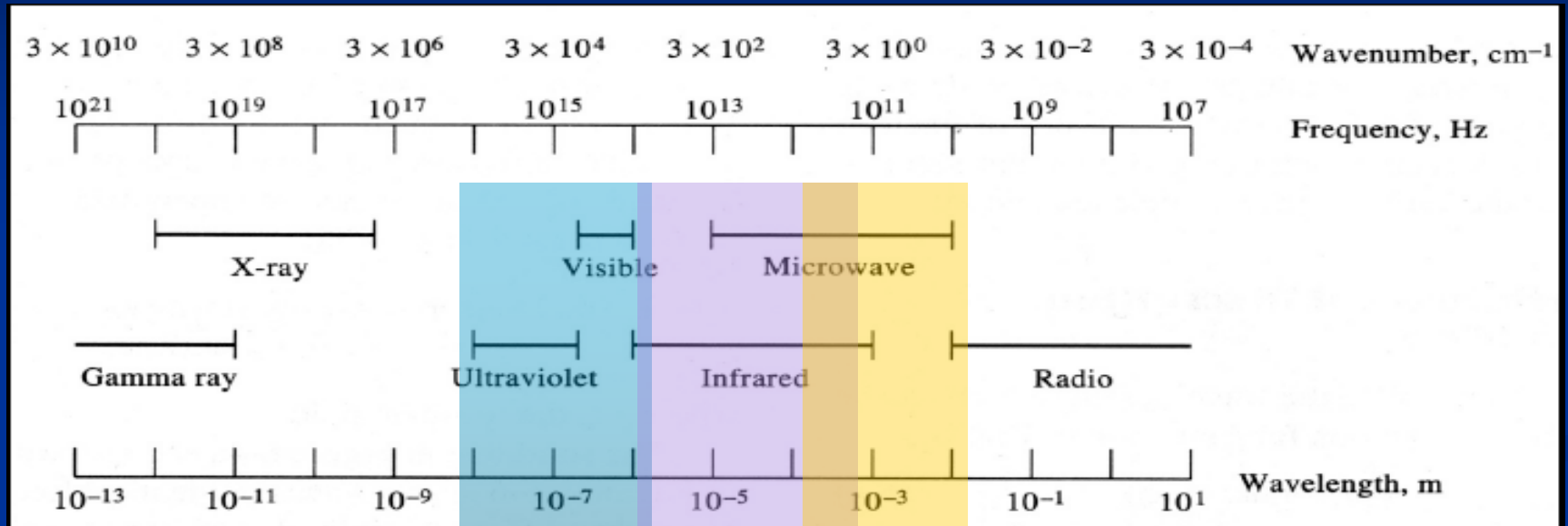
Introduction à la Spectroscopie



- La spectroscopie permet de sonder les milieux de façon non intrusive
- On peut sonder des milieux lointains
- C'est une technique sélective
- Mesures depuis le sol, sur ballon, sur satellite..

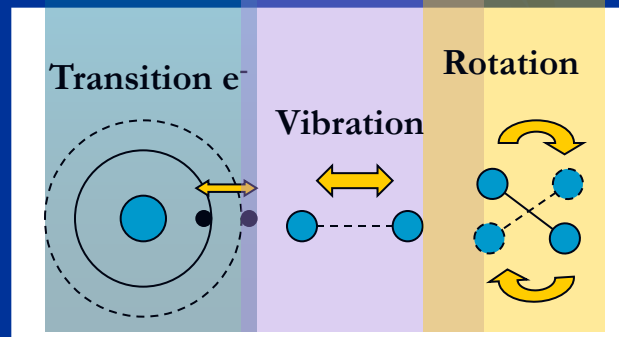


Domaines spectraux



Interaction

Rayonnement-Matière



Domaine Spectral

Phénomène physique

Rayons-X: 0.1 - 1.0 nm

e^- internes, ionisation

UV: 0 - 200 nm

Visible: 200 - 800 nm

e^- de valence

IR: 800nm - 1mm

Vibration moléculaire, rotation

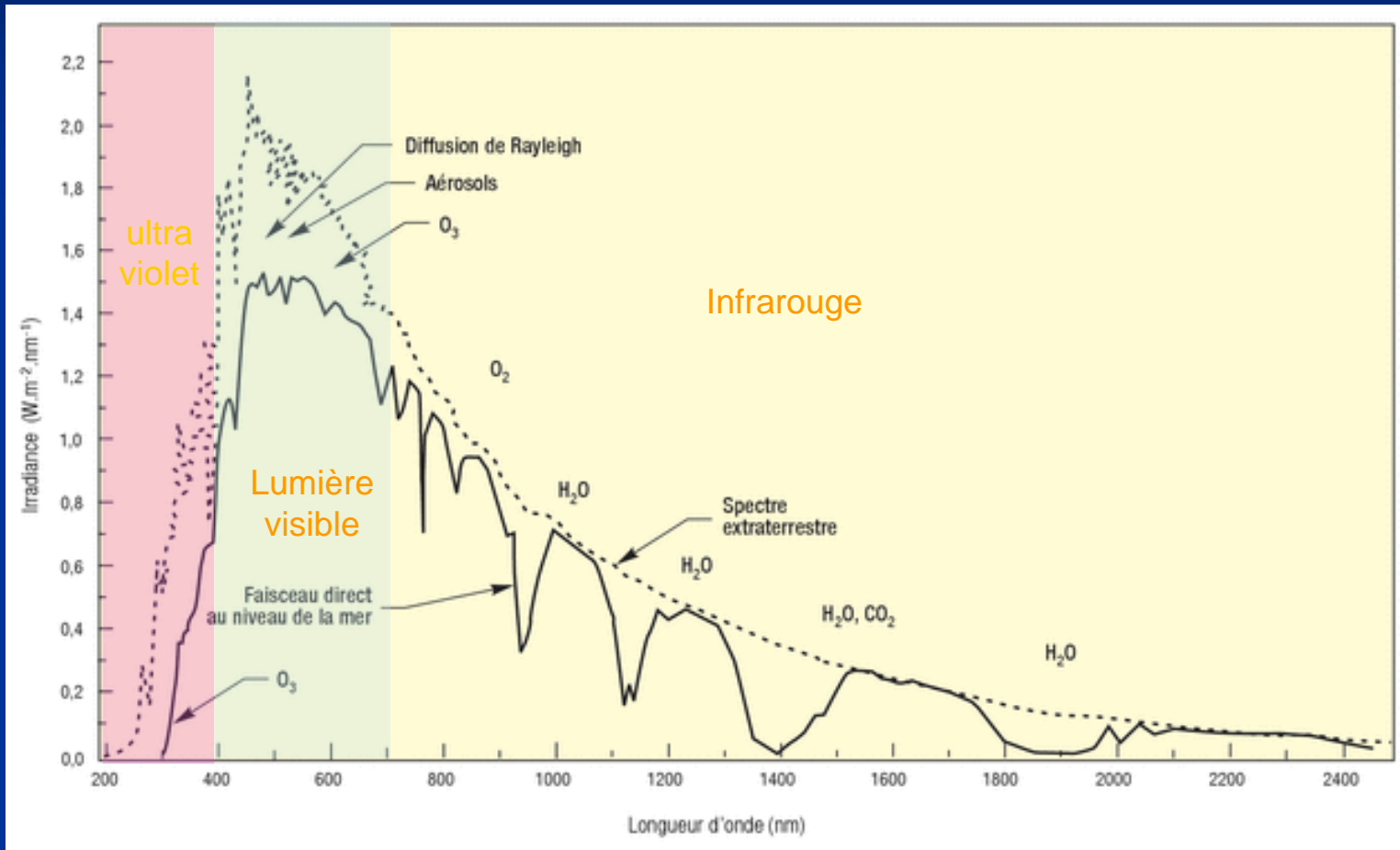
Microondes:
400 μ m - 30cm

Rotation et orientation de spin
dans un champ magnétique

Ondes radio: > 100 cm

Orientation de spin nucléaire dans
un champ magnétique

Spectre solaire



Paramètres spectroscopiques

Position (σ) : fréquence de la transition \rightarrow Identification de la raie.

Intensité (k) \rightarrow Nombre de molécules (P, ρ).

Élargissement (γ) \rightarrow Rend compte de différents phénomènes.

Déplacement des raies (δ)

\rightarrow Collisions moléculaires

Profil (Gauss, Lorentz, Voigt, Rautian..)

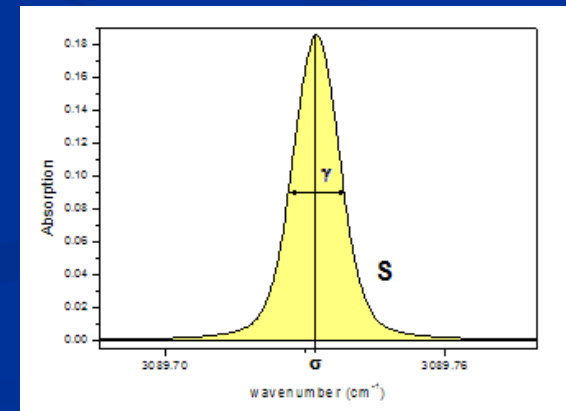
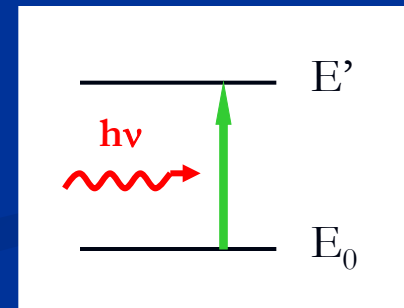
\rightarrow Modèle de la forme des raies

\rightarrow Il dépend des phénomènes considérés.

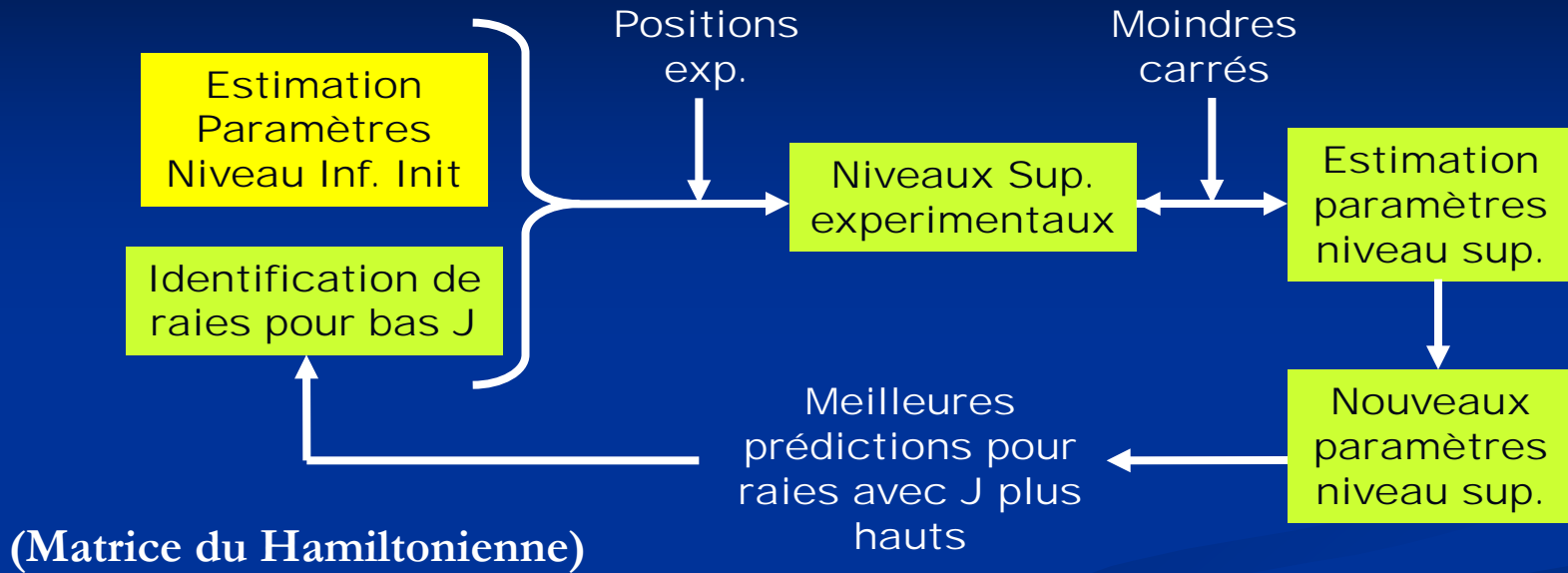
Energie des niveaux (E_0, E')

\rightarrow Fonctions de partition

Moment dipolaire (μ)



Positions et intensités



$$k_{\tilde{\nu}}^N = \frac{8\pi^3 \tilde{\nu}}{3hc} \frac{g_N}{Z(T)} \exp\left(-\frac{hcE_L}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{k_B T}\right)\right] R_L^U$$

$$Z(T) = Z_{vib}(T)Z_{rot}(T)$$

L → Lower, U → Upper

R_L^U = carré de l'élément de la matrice $\mu'_z \rightarrow$ Probabilité de transition

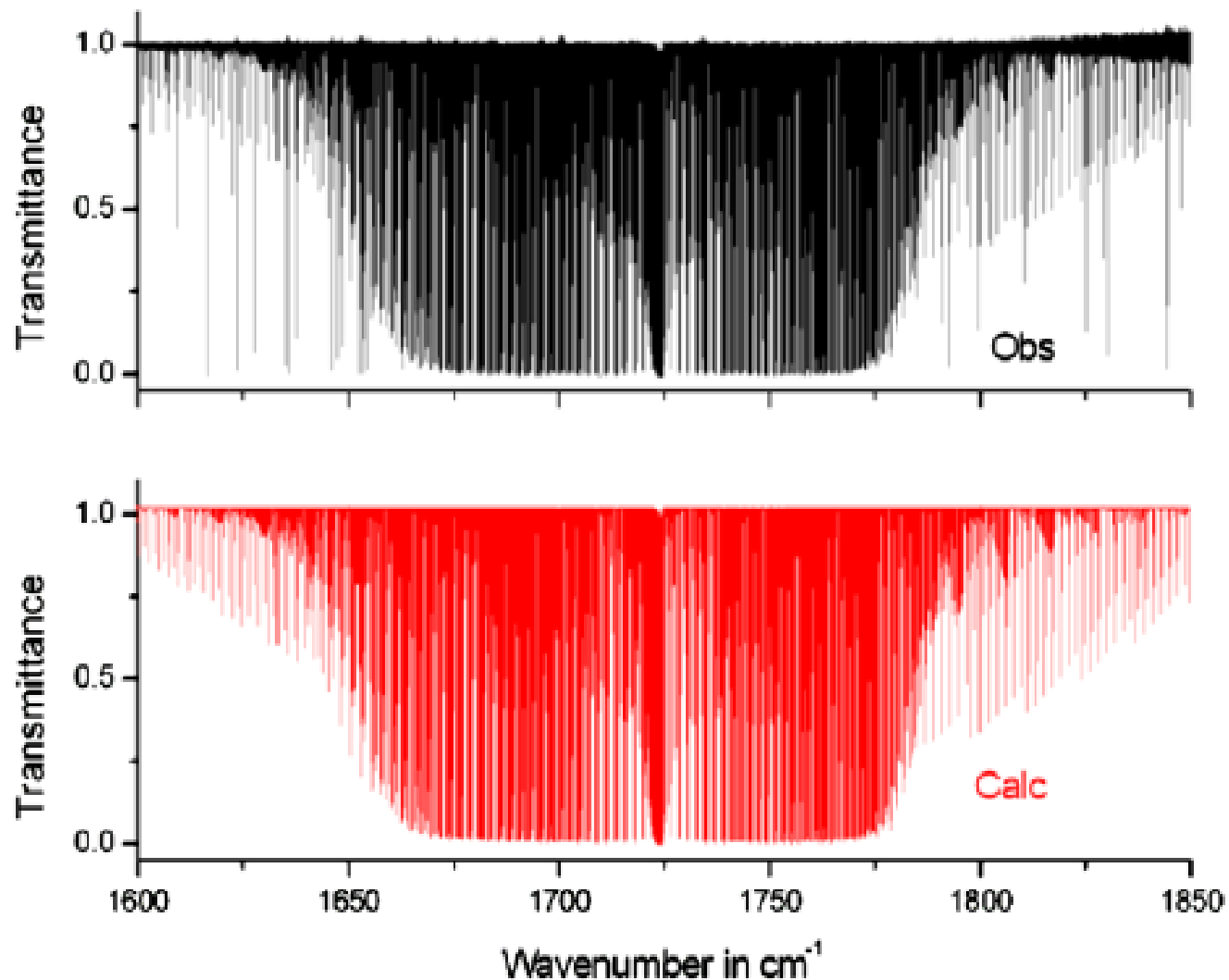


Fig. 1. Overview of the 1600–1850 cm^{-1} spectral region of mono deuterated formaldehyde. The upper trace corresponds to the experimental spectrum ($T = 296 \text{ K}$ and $P = 0.15 \text{ hPa}$). The lower trace is the line by line calculation for HDCO.

Largueurs et profils

■ Élargissement naturel:

- Principe d'incertitude de Heisenberg
- Profil de Lorentz
- Très petit $\rightarrow \sim 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$

■ Élargissement Doppler

- Fréquence apparente $\omega = \omega_0(1 + v_z/c)$
- Profil Gaussien
- Effet dominant au régime des basses pressions ($P \leq 0.5 \text{ mbar}$ approx.)
- De l'ordre de $\sim (10^{-2} - 10^{-3}) \text{ cm}^{-1}$

$$\gamma_D = 3.5812 \cdot 10^{-7} \tilde{\nu}_0 \sqrt{\frac{T}{m}}$$

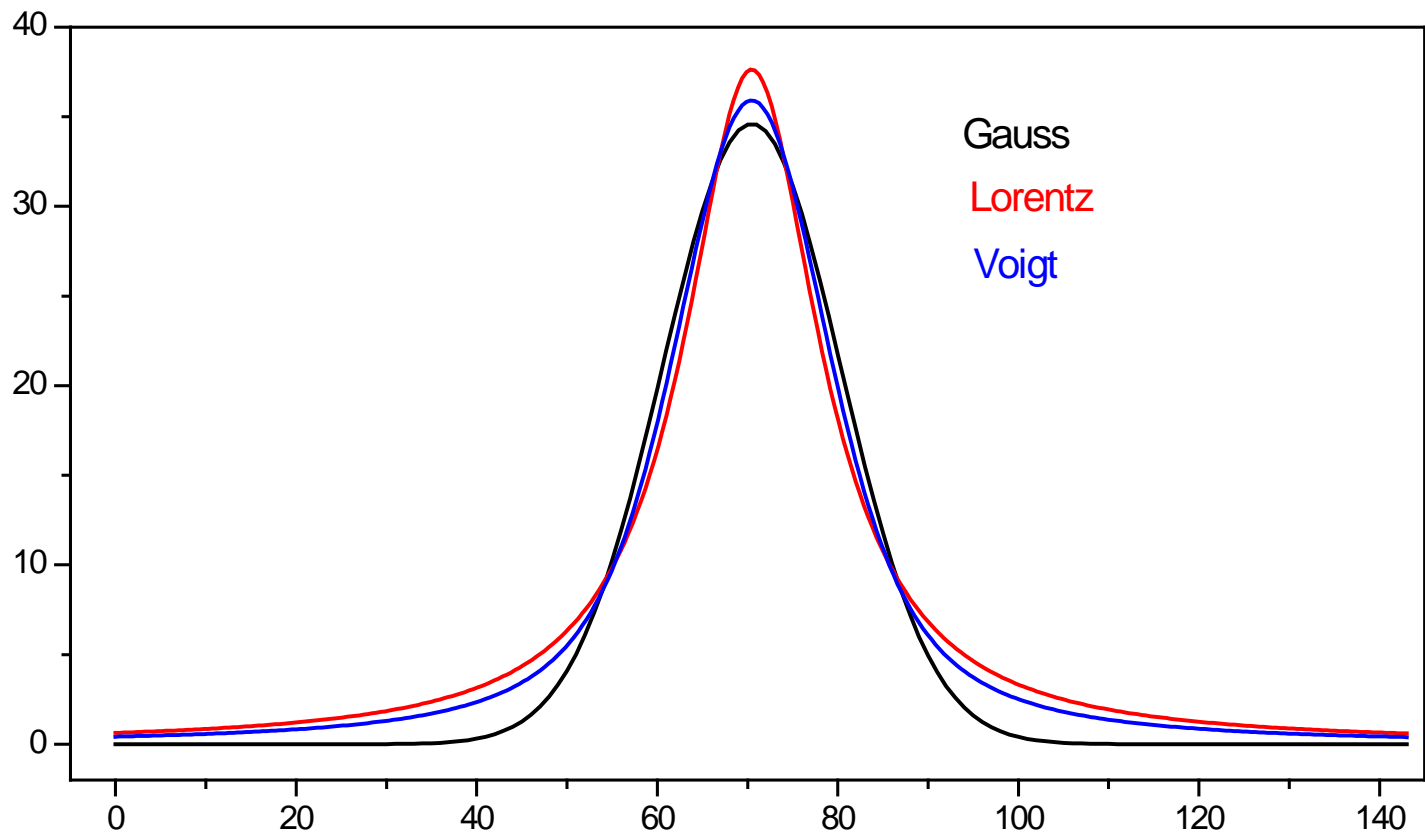
\rightarrow HWHM en cm^{-1}

■ Élargissement par collisions:

- Collisions entre molécules (molécule active avec perturbateur)
→ Déphasages du rayonnement absorbé (ou émis)
- Profil de Lorentz (approximation d'impact)
- Élargissement de l'ordre de $\sim(10^{-3}-10^{-1}) \text{ cm}^{-1}$
- Déplacement par rapport au nombre d'onde de la résonance
 $\sim(10^{-5} - 10^{-3})\text{cm}^{-1}$
- Dominante pour le régime des hautes pressions ($\geq 10^4$ mbar à T_{amb})

■ Régime intermédiaire de pression

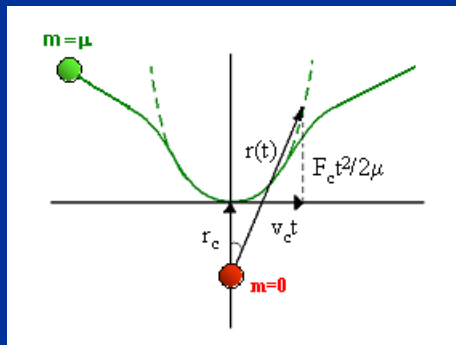
- Profil Voigt
- Prend en compte l'effet Doppler et l'élargissement par pression
- Profil couramment utilisé



Calcul d'élargissements

■ Modèle Semi-classique Robert-Bonamy:

- Translation classique et rotation quantique
- Plus simple que modèles quantiques mais nécessaire pour hautes températures où les modèles quantiques deviennent non-viables



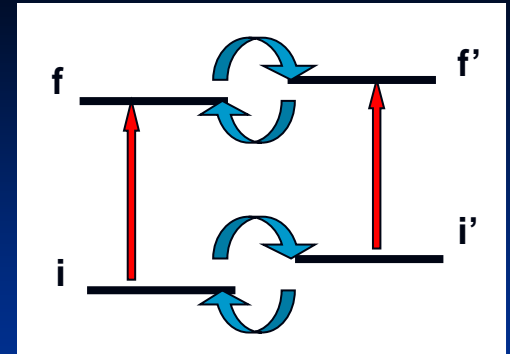
$$V^{total} = V^{elect} + V^{site-site}$$

$$\gamma_{ij} = \frac{n_p v_{th}}{2\pi c} \sum_{j_2} \rho_{j_2} \int_0^{\infty} 2\pi b \{1 - \exp[-\text{Re } S_2(b, v_{th}, j_2)]\} db$$

■ Modèles purement quantiques:

- Traitement quantique
- Calculs « exacts » mais couteux en temps computationnel

- Effets des interférences des raies
 - Échanges de population entre niveaux proches (branches Q)
 - Rétrécissement des largeurs



Le coefficient d'absorption, α , que prend compte le *line-mixing* dépend de la matrice de relaxation, $\mathbf{W}(T)$

Termes diagonaux de \mathbf{W}

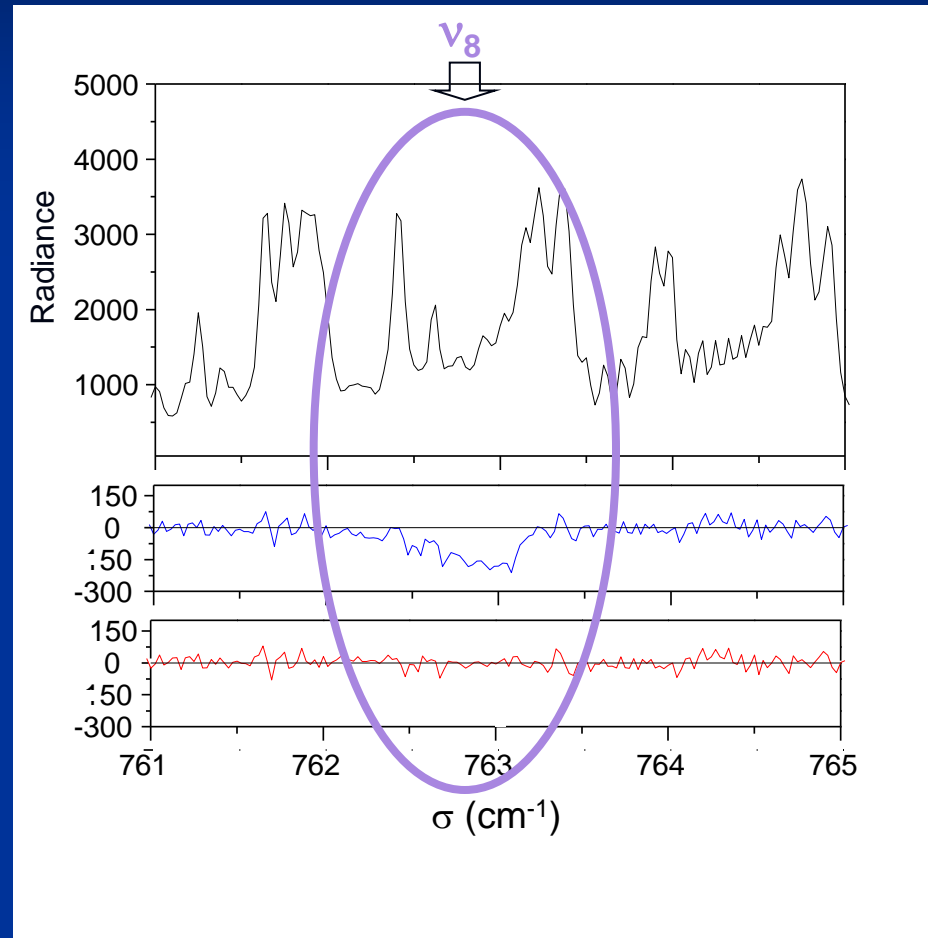
$$\langle\langle \ell | \mathbf{W}(T) | \ell \rangle\rangle = \gamma_\ell(T) - i\delta_\ell(T)$$

Termes non diagonaux de \mathbf{W}

$$\langle\langle \ell | \mathbf{W}(T) | k \rangle\rangle = -A_{\ell,k} \times K(i_\ell \leftarrow i_k, T)$$

Les taux de transfert sont modélisés par une *Exponential Power Gap fitting Law* (EPGL) ou une autre loi de ce type

Spectre d'émission atmosphérique de HNO_3 obtenu par l'instrument MIPAS sur le satellite ENVISAT



Effets « fins » dans les profils de raies

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\int_0^{+\infty} e^{i(\omega - \omega_0)t} d(t) dt \right]$$

$$d(t) = \iiint d(\vec{v}, t) d^3\vec{v}$$

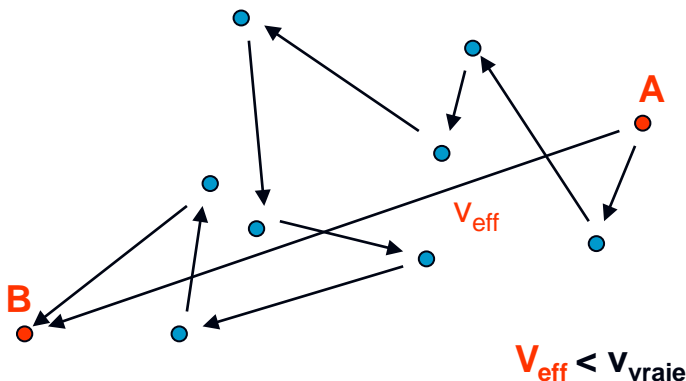
$$\text{Voigt} \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} d(\vec{v}, t) = -[\bar{\Gamma} + i\bar{\Delta} + i\vec{k} \cdot \vec{v}] d(\vec{v}, t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} d(\vec{v}, t) = - \int f(\vec{v}', \vec{v}) d(\vec{v}, t) \partial \vec{v}' + \int f(\vec{v}, \vec{v}') d(\vec{v}', t) \partial \vec{v}' - [\Gamma(v) + i\Delta(v) + i\vec{k} \cdot \vec{v}] d(\vec{v}, t)$$

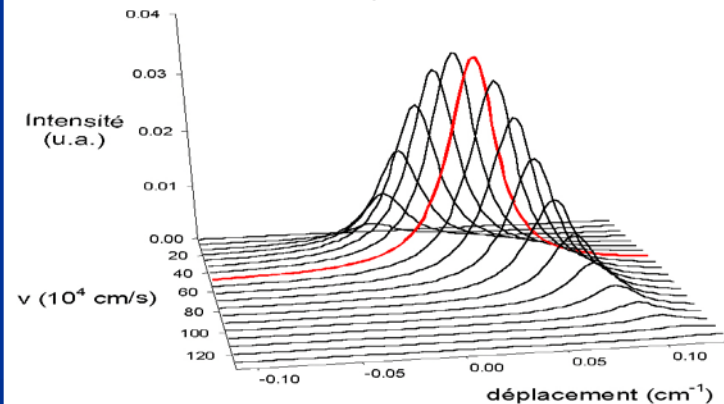
Effets des changements de la vitesse induits par collisions

Dépendance en vitesse des paramètres collisionnels

Effet Dicke: Rétrécissement profils



Dépendance de Δ de \vec{v} : profil asymétrique et élargi



Dépendance de Γ de \vec{v} : profil plus rétréci

Profils

■ Profil de Rautian

- Prend en compte l'effet Dicke
- Modèle des collision dures
- Perte totale de mémoire des collisions
- Approximation pour molécules petites perturbées par grandes molécules

■ Profil de Galatry

- Prend en compte l'effet Dicke
- Modèle des collisions douces
- Très longue mémoire des collisions
- Modèle diffusif
- Approximation pour des grandes molécules perturbées par petites molécules

■ Modèle de Keilson-Storer

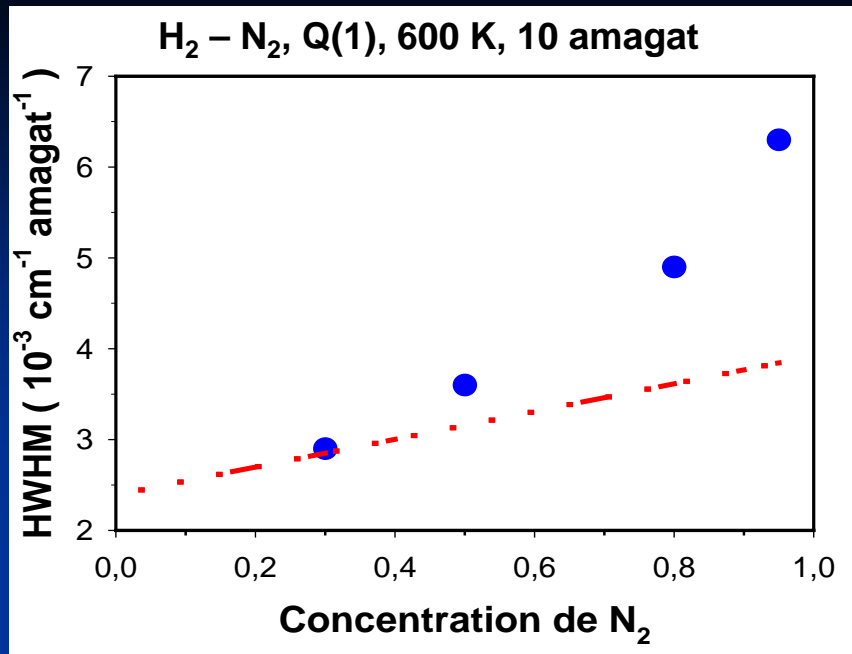
- Cas entre les deux précédents
- Paramètre de mémoire: $0 \leq \gamma \leq 1$

$\gamma = 0 \rightarrow$ Perte de la mémoire des collisions
après chaque collision \rightarrow M. Collisions dures
 \rightarrow Rautian

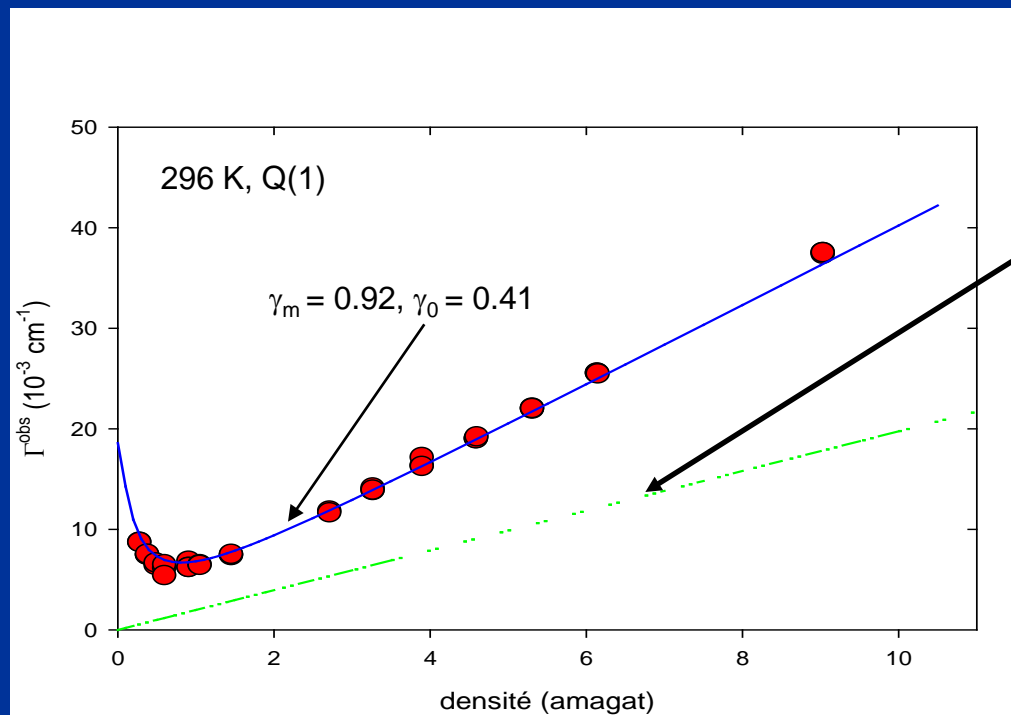
$\gamma = 1 \rightarrow$ Grande mémoire des collision
 \rightarrow M. Collisions douces \rightarrow Galatry

■ Modèle bi-paramétrique de Keilson-Storer

- Deux paramètres de mémoire, un pour les changements du module de la vitesse et un pour les changements d'orientation de la vitesse: γ_m, γ_o



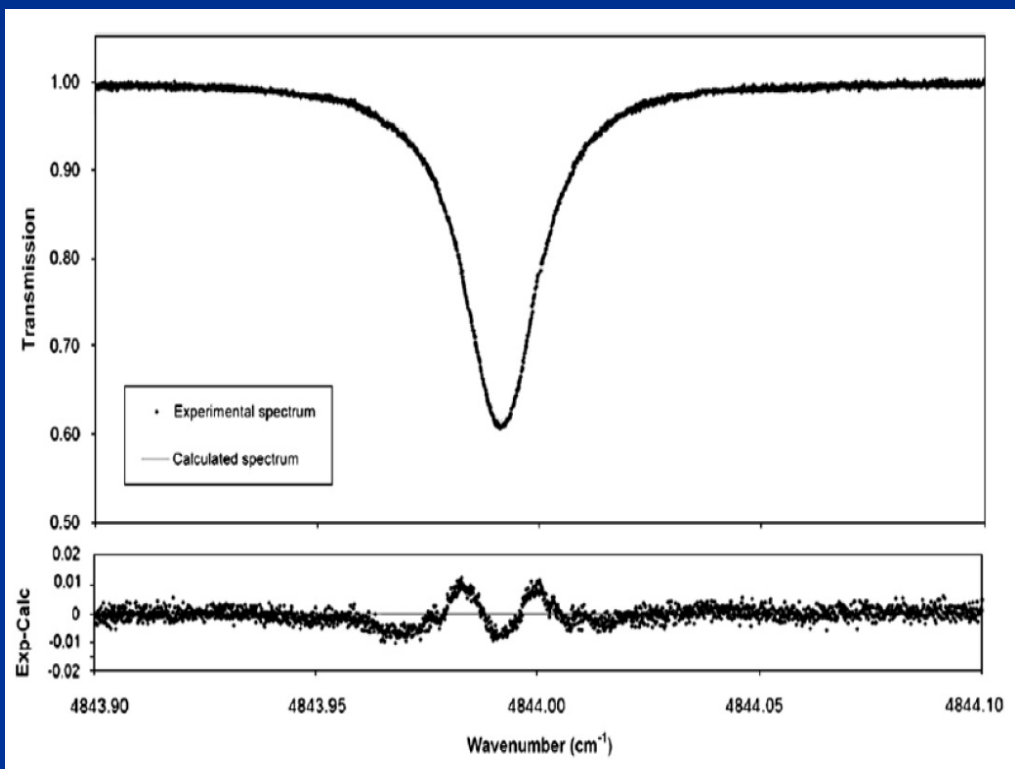
Largeur mesurée en fonction de la concentration du perturbateur



Largeur collisionnelle

Cartographie et quantification de sources et puits de CO₂ avec une précision de 0.3% (eg: GOSAT)

Défauts du profil de Voigt très peu étudiés pour CO₂. Modèles très simplistes et fortement empiriques



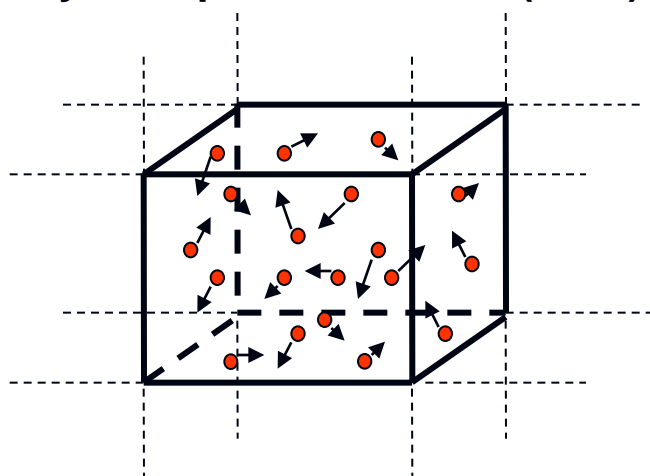
Transmission mesurée de la raie P(12) de CO₂ à 4844 cm⁻¹. La courbe du bas donne le résidu d'un ajustement utilisant un profil de Voigt (Joly *et al.* 2008)

On propose une étude (et modélisation) des écarts au profil de Voigt dûs aux effets de la vitesse, pour CO₂ (JM. Hartmann, H. Tran du LISA, Créteil)

But: Large étude expérimentale, développement d'un modèle « très » physiquement fondé (sans paramètre ajustable ?) et évaluation des conséquences pour les sondages de l'atmosphère

Effets des changements de la vitesse induits par collisions

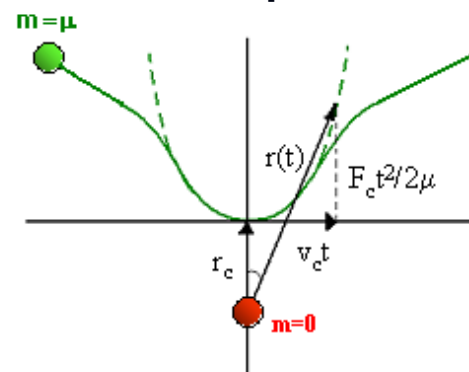
$f(v, v')$: Simulation de dynamique moléculaire (SDM)



Modèle de Keilson et Storer

Dépendance en vitesse des paramètres collisionnels

$\Gamma(v)$, $\Delta(v)$: Approche semi-classique RB



(éventuels calculs purement quantiques)

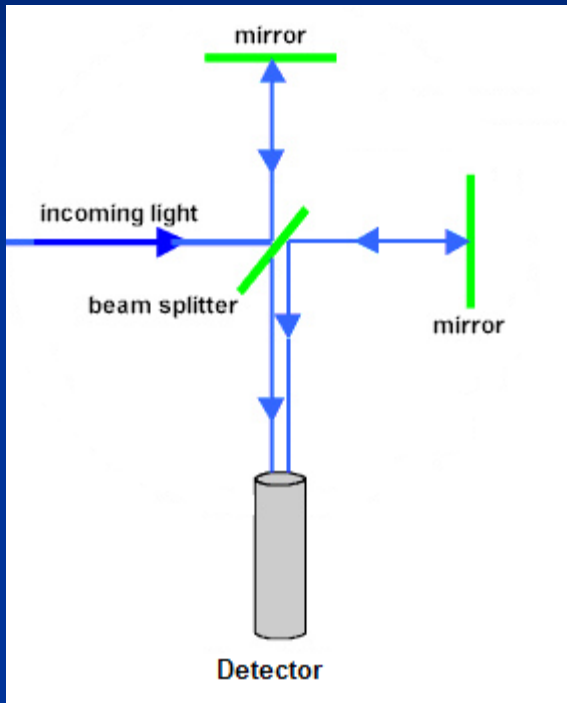
Comparaison avec mesures de laboratoire.

Conséquences pour les applications atmosphériques

Mesures en laboratoire

- On mesure les paramètres spectroscopiques en laboratoire dans des conditions de mesures contrôlées (P, T..)
- On parlera ici de deux des techniques les plus couramment utilisées:
 - Spectroscopie Transformation de Fourier
 - Spectroscopie laser

Spectroscopie par Transformation de Fourier



- Pour un interféromètre idéal, l'intensité enregistrée par le détecteur est:

$$I(t) = \frac{I_0}{2} \left[1 + \cos\left(\frac{2\nu}{c} \omega_0 t\right) \right]$$

$$T = \frac{\lambda_0}{2\nu}$$

Mesure absolue de λ_0

- Pour lumière poly-chromatique:

$$I(t) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} d\omega I_n(\omega) \left[1 + \cos\left(\frac{2\nu\omega}{c} t\right) \right]$$

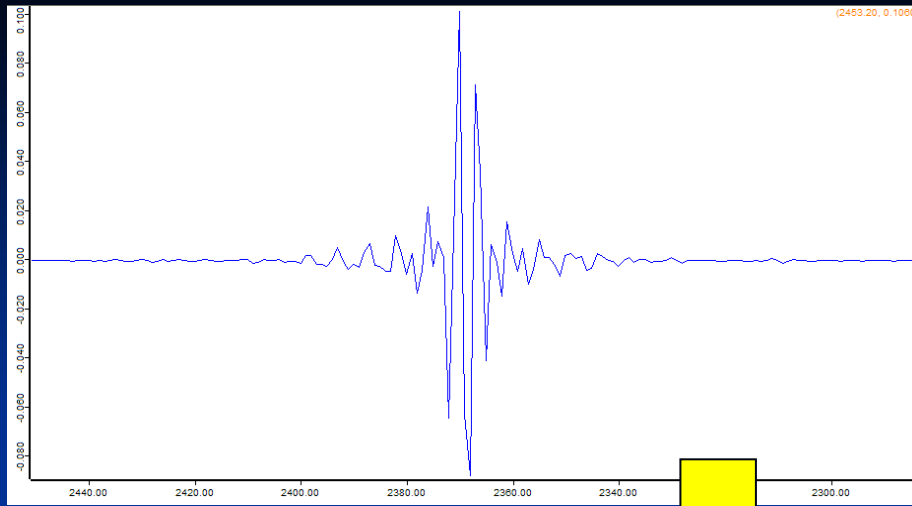
Si profil normalisé:

$$\int_0^{+\infty} d\omega I_n(\omega) = 1$$

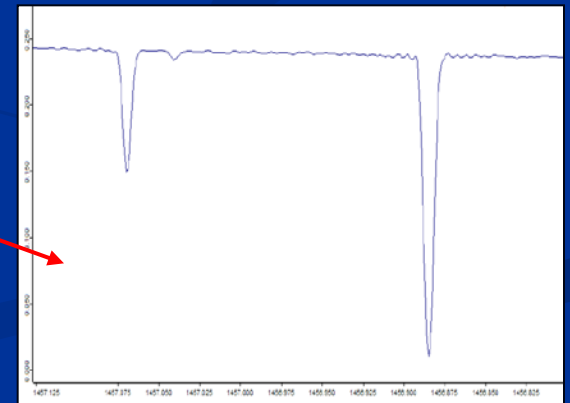
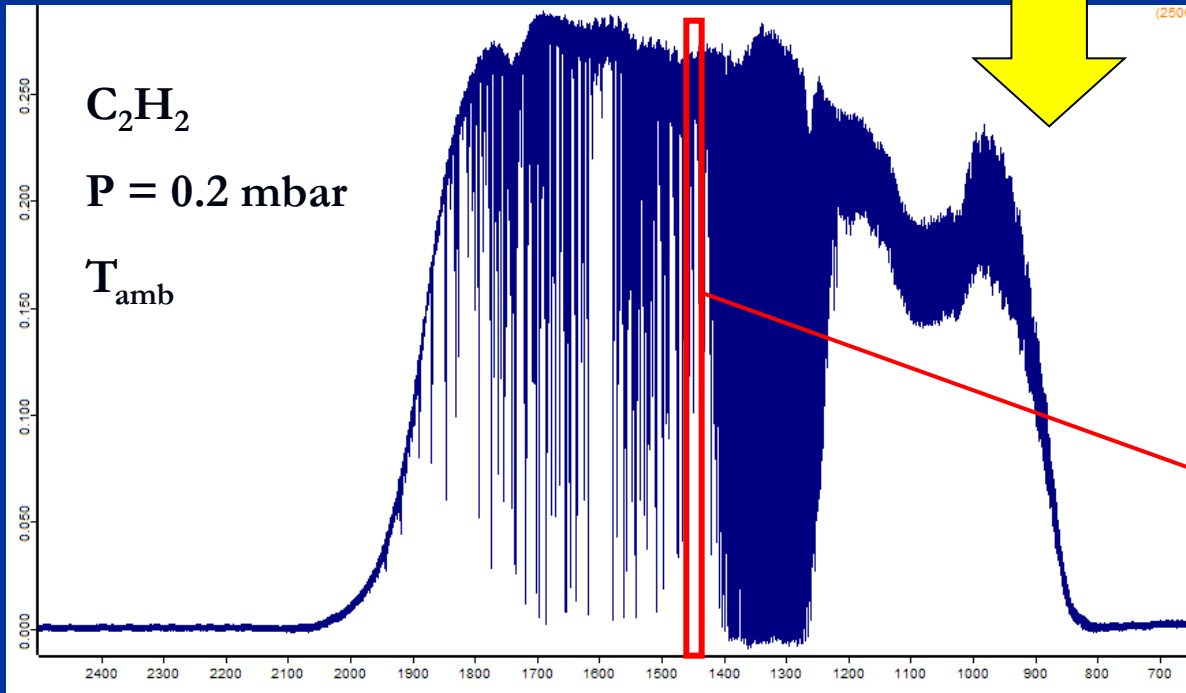


$$I(t) = \int_0^{+\infty} d\omega I_n(\omega) \cos\left(\frac{2\nu\omega}{c} t\right)$$

TF du profil spectral de la source

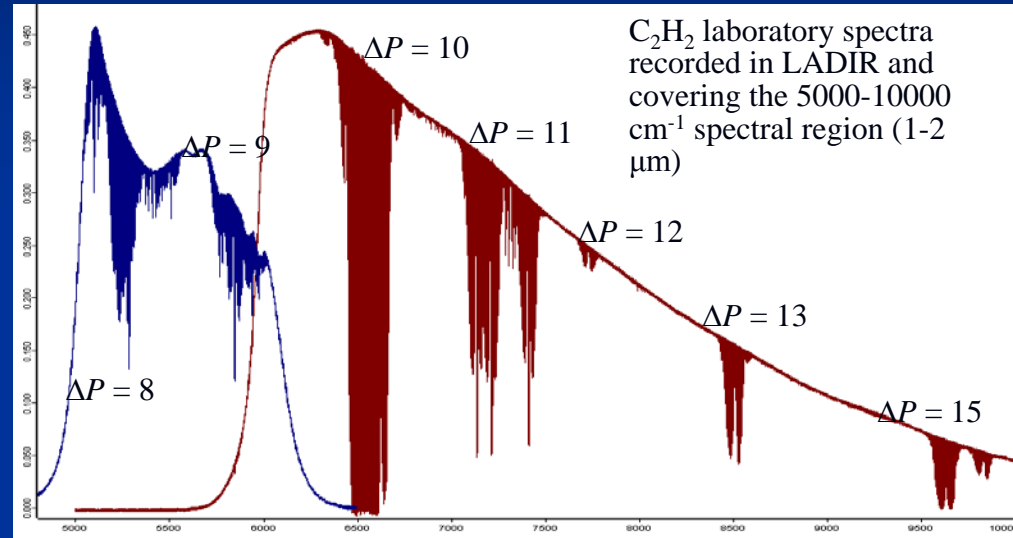


Transformée de Fourier



Avantages:

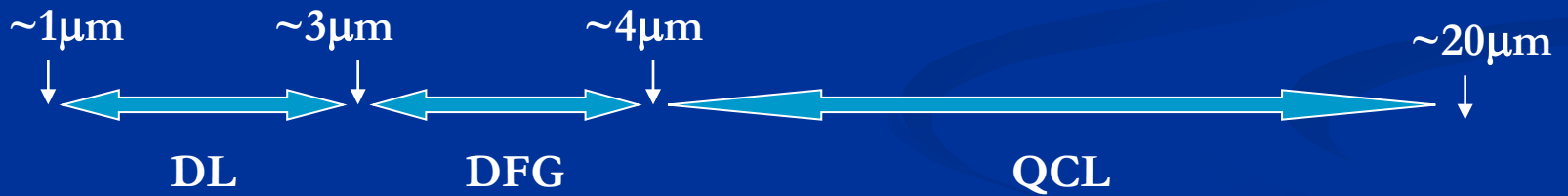
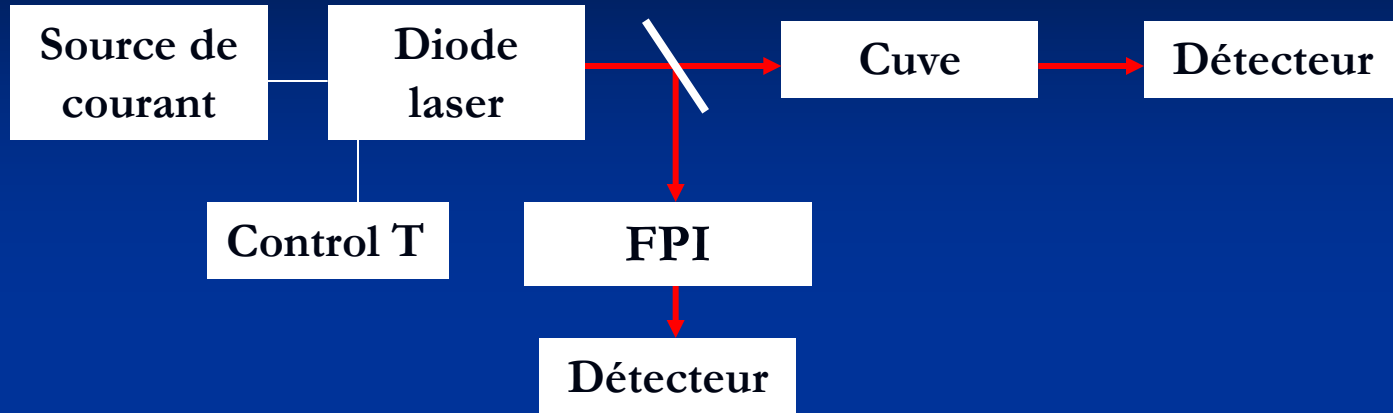
- Mesure absolue de la longueur d'onde (sans calibration)
- Pas d'éléments dispersifs → Plus grande quantité de lumière au détecteur
- En théorie on peut déterminer le spectre complet de la source à partir d'une seule mesure $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$



Inconvénients:

- Fonction d'appareil ~ 10 fois plus large que pour spectroscopie laser
- Échantillonnage
- Long temps d'acquisition (par rapport au spectroscopie laser)
- Plus basse portabilité (Instrumentation plus lourde)

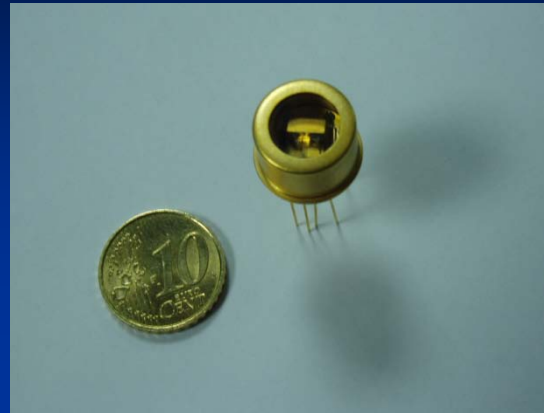
Spectroscopie laser



- Lasers opérant à température ambiante
- DETECTEURS: photodiodes InGaAS et InAs ..

Lasers à diode

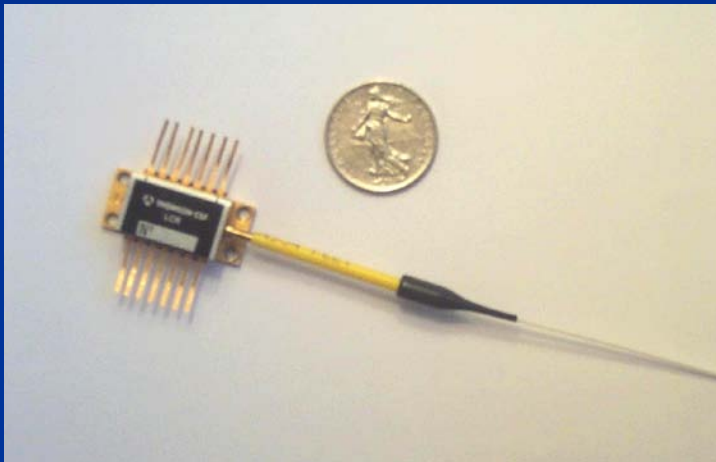
- Très petit taille



GaInAsSb / GaAlAsSb :

$$2 \mu\text{m} < \lambda_{\text{laser}} < 2.75 \mu\text{m}$$

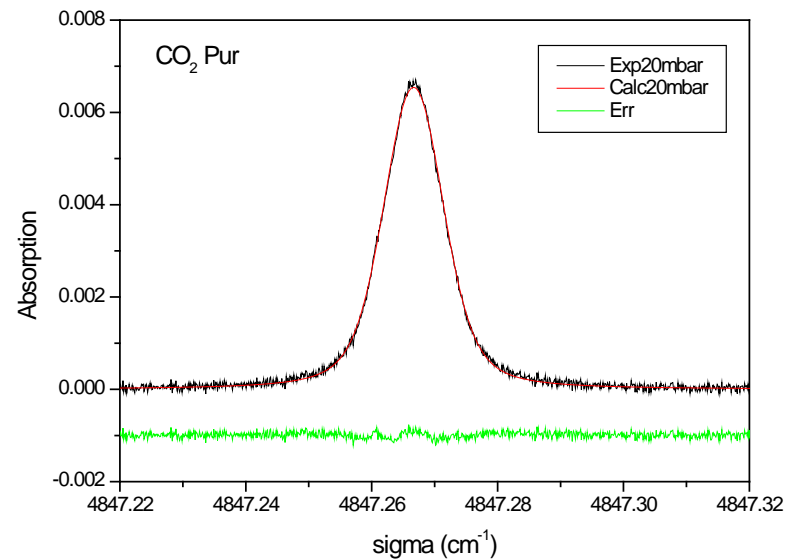
H₂O , CO₂ isotopes



DFB - InGaAsP :

$$1 \mu\text{m} < \lambda_{\text{laser}} < 1.8 \mu\text{m}$$

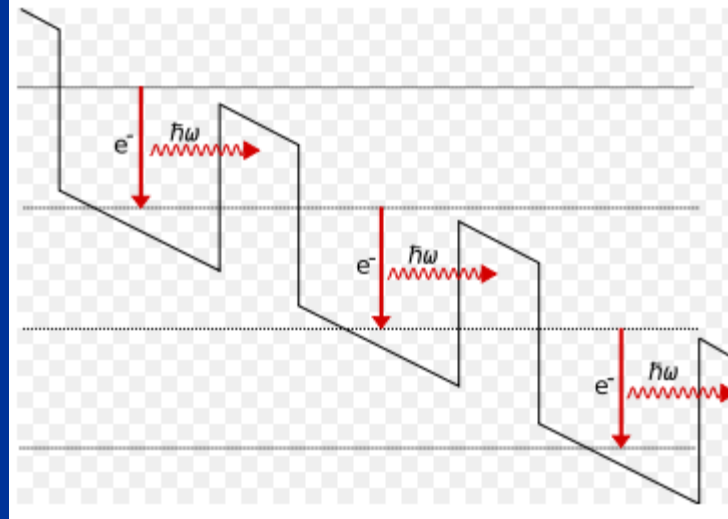
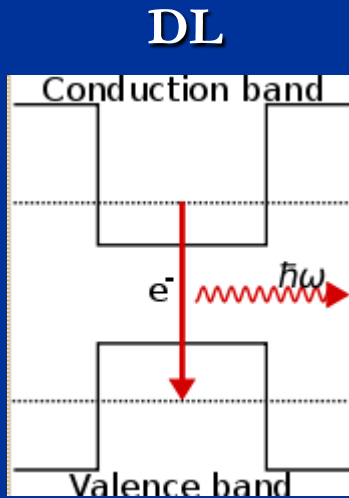
H₂O , CH₄ , CO₂



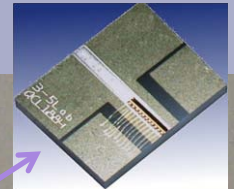
Lasers à cascade quantique

- Un seul électron \rightarrow plusieurs photons (cascade)
- Plus grande puissance, de l'ordre de $\sim 10^2$ mW
- Emission dans le moyen infrarouge

QCL



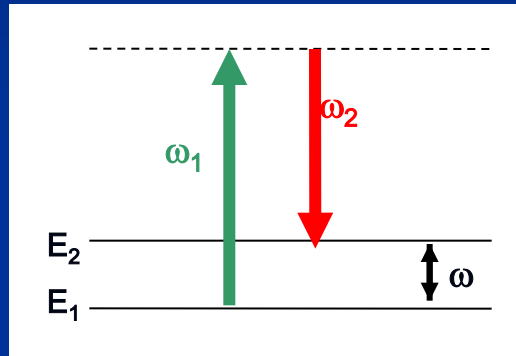
NEW !



Quantum Cascade Laser

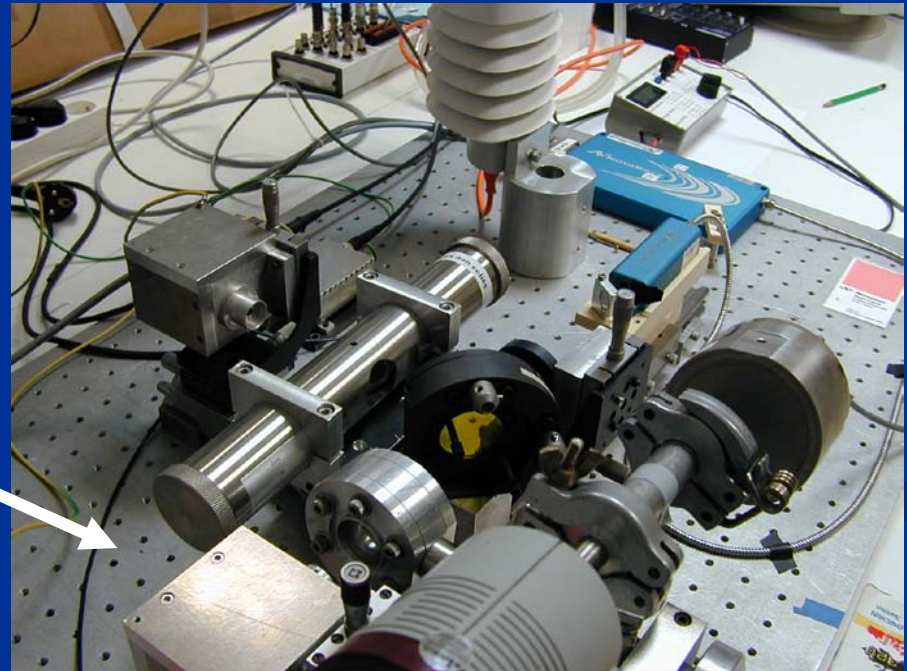
Laser par différence de fréquence

- Deux faisceaux laser sont conduits à un cristal non linéaire $\rightarrow \omega = \omega_2 - \omega_1$

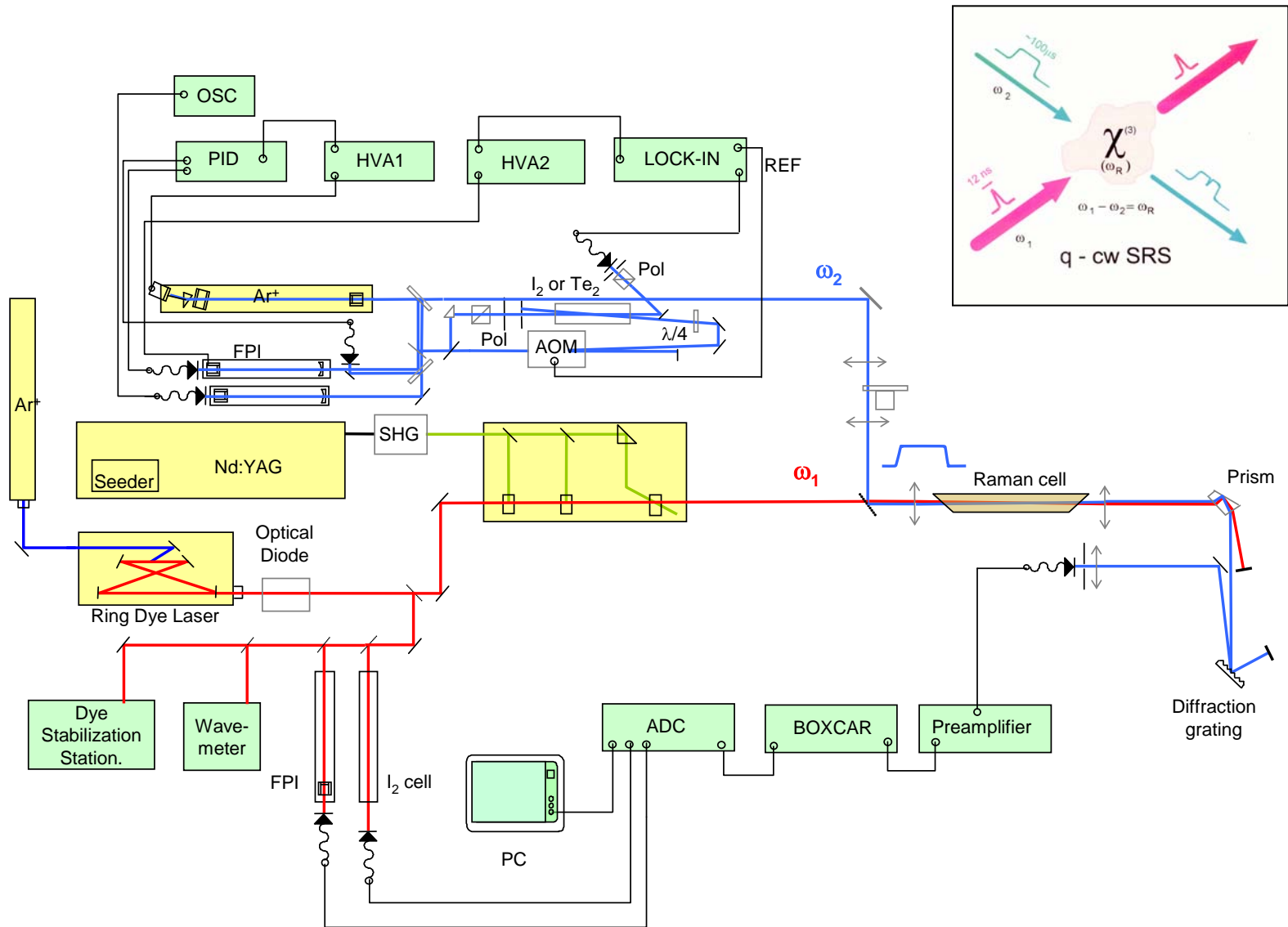


- Normalement un des laser à une fréquence fixe, et l'autre modulable \rightarrow balayage

- Dispositif DFG du GSMA pour ν_3 du CH_4 avec source portable



Dispositif Raman stimulé (Madrid)



Spectroscopie laser

Inconvénients:

- Puissance de quelques mW
- Seulement 1 ou 2 cm^{-1} par spectre
- Calibration (FPI)

Avantages:

- Fonction d'appareil très étroite ~ 10 MHz
- Court temps d'acquisition (~ 1 s)
- Haute portabilité (Instrumentation légère)
- Plus de points pour chaque raie \rightarrow Idéal pour formes de raie

Bases de données

- Elles contiennent les paramètres spectroscopiques des molécules d'intérêt atmosphérique/astrophysique
- Il y a plusieurs bases de données disponibles sur internet et en libre accès:
HITRAN, GEISA

HITRAN

<http://www-cfa.harvard.edu/HITRAN>

- *High-resolution TRANsmission molecular absorption database*
- *1960's Air Force Cambridge Research Laboratories*
→ Actuellement on peut la trouver sur un ftp localisé au *Smithsonian Astrophysical Observatory* à Cambridge, USA.
- HITRAN08 contient information de 2.713.968 raies pour 39 différentes molécules, avec l'atome O et l'ion NO⁺
- Information: base de données des raies d'absorption, sections efficaces IR, données d'absorption UV, Tableaux des index de réfraction des aérosols, fichiers d'information générale et algorithmes de couplage des raies.

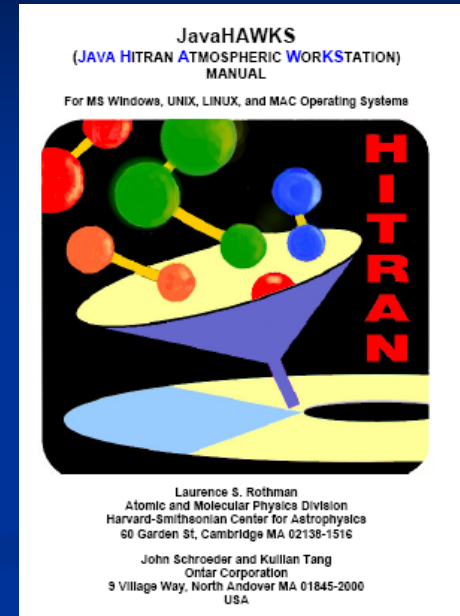


Table 10

Definitions and units associated with the *HITRAN* database.

Variable	Definition	Units	Comments
<i>Mol</i>	Molecule number	Unitless	Chronological assignment
<i>I_a</i>	Isotopologue number	Unitless	Ordering based on terrestrial values of atoms given in Ref. [389]
<i>v</i>	Transition wavenumber	cm ⁻¹	Line position in vacuum
<i>S</i>	Intensity	cm ⁻¹ /(molecule cm ⁻²)	At 296 K
<i>A</i>	Einstein <i>A</i> -coefficient	s ⁻¹	See Ref. [387]
<i>γ_{air}</i>	Air-broadened half-width	cm ⁻¹ atm ⁻¹	HWHM at 296 K
<i>γ_{self}</i>	Self-broadened half-width	cm ⁻¹ atm ⁻¹	HWHM at 296 K
<i>E''</i>	Lower-state energy	cm ⁻¹	Referenced to zero for lowest possible level
<i>n_{air}</i>	Temperature-dependence exponent of <i>γ_{air}</i>	Unitless	
<i>δ_{air}</i>	Air pressure-induced shift	cm ⁻¹ atm ⁻¹	At 296 K
<i>v', v''</i>	Upper- and lower-state "global" quanta	Unitless	See Table 3 of Ref. [1]
<i>q', q''</i>	Upper- and lower-state "local" quanta	Unitless	See Table 4 of Ref. [1]
<i>ierr</i>	Uncertainty indices	Unitless	See Table 5 of Ref. [1]
<i>iref</i>	Reference indices	Unitless	Pointers to sources in <i>HITRAN</i>
<i>g', g''</i>	Upper- and lower-state statistical weights	Unitless	Includes state-independent factors in <i>HITRAN</i> , see Ref. [387]
<i>Other properties or constants</i>			
<i>Q</i>	Partition sum	Unitless	Function of temperature
<i>h</i>	Planck constant	erg s	6.62606896(33) × 10 ⁻²⁷
<i>c</i>	Speed of light	cm s ⁻¹	2.99792458 × 10 ¹⁰
<i>k_B</i>	Boltzmann constant	erg K ⁻¹	1.3806504(24) × 10 ⁻¹⁶
<i>T</i>	Temperature	K	

121	853	046110	3.160E-25	2.442E-02	0.9800	807	1159.75600	750.000000	V5+V7	V7	36	32	4	37	32	5	4322201818	3	3	2	0
121	853	046680	3.040E-23	2.961E-02	1.0900	807	151.05230	750.000000	V5	GROUND	21	4	18	22	5	17	4352201717	2	2	1	0
121	853	046680	9.290E-24	9.049E-03	1.0900	807	151.05230	750.000000	V5	GROUND	21	4	18	22	6	17	4352201717	2	2	1	0
121	853	047930	3.170E-25	2.373E-02	0.9900	807	1135.56480	750.000000	V5+V6	V6	33	31	3	34	29	6	4352201818	3	3	2	0
121	853	048100	3.150E-25	2.434E-02	0.9800	807	1159.75420	750.000000	V5+V7	V7	36	32	5	37	32	6	4322201818	3	3	2	0
121	853	048390	8.260E-23	7.709E-01	0.9800	807	756.17090	750.000000	V5	GROUND	42	30	13	43	31	12	4322201717	2	2	1	0
121	853	048640	7.580E-24	2.682E+00	0.9800	807	1539.53990	750.000000	V5+V6	V6	50	19	31	51	20	32	4322201818	3	3	2	0
121	853	048640	9.990E-25	3.535E-01	0.9800	807	1539.53990	750.000000	V5+V6	V6	50	19	31	51	19	32	4322201818	3	3	2	0
121	853	048800	6.850E-24	6.092E-02	1.0900	807	615.40110	750.000000	3V9	V9	22	11	9	21	9	13	4352201717	2	2	1	0
121	853	049050	9.990E-25	3.535E-01	0.9800	807	1539.53990	750.000000	V5+V6	V6	50	20	31	51	20	32	4322201818	3	3	2	0
121	853	049050	7.580E-24	2.682E+00	0.9800	807	1539.53990	750.000000	V5+V6	V6	50	20	31	51	19	32	4322201818	3	3	2	0
121	853	049090	1.620E-24	6.459E-03	0.9800	807	544.14370	750.000000	V5	GROUND	35	27	8	36	30	7	4322201717	2	2	1	0
121	853	049110	1.820E-25	6.822E-03	1.0500	807	945.00370	750.000000	V5+V6	V6	26	20	6	27	19	9	4352201818	3	3	2	0
121	853	049550	3.160E-25	2.051E-02	1.0000	807	1099.99420	750.000000	V5+V6	V6	32	25	7	33	26	8	4352201818	3	3	2	0
121	853	049660	4.400E-24	8.399E-03	0.9800	807	392.61940	750.000000	2V9	GROUND	35	6	29	36	8	28	4322201717	2	2	1	0
121	853	050480	9.210E-26	4.884E-03	1.0200	807	1045.31930	750.000000	V5+V6	V6	30	24	7	31	23	8	4352201818	3	3	2	0
121	853	050720	4.400E-24	8.399E-03	0.9800	807	392.61940	750.000000	2V9	GROUND	35	7	29	36	9	28	4322201717	2	2	1	0
121	853	051840	1.130E-23	1.208E-01	0.9800	807	784.12790	750.000000	V5	GROUND	42	37	6	43	38	5	4322201717	2	2	1	0
121	853	051880	1.130E-23	1.208E-01	0.9800	807	784.12780	750.000000	V5	GROUND	42	37	5	43	38	6	4322201717	2	2	1	0
121	853	052260	1.320E-24	1.078E+00	0.9800	807	1715.67480	750.000000	V5+V7	V7	51	45	6	52	45	7	4322201818	3	3	2	0
121	853	052330	1.320E-24	1.078E+00	0.9800	807	1715.67480	750.000000	V5+V7	V7	51	44	7	52	45	8	4322201818	3	3	2	0
121	853	052360	3.090E-24	2.026E-02	0.9800	807	668.46500	750.000000	V5	GROUND	39	30	9	40	33	8	4322201717	2	2	1	0

GEISA

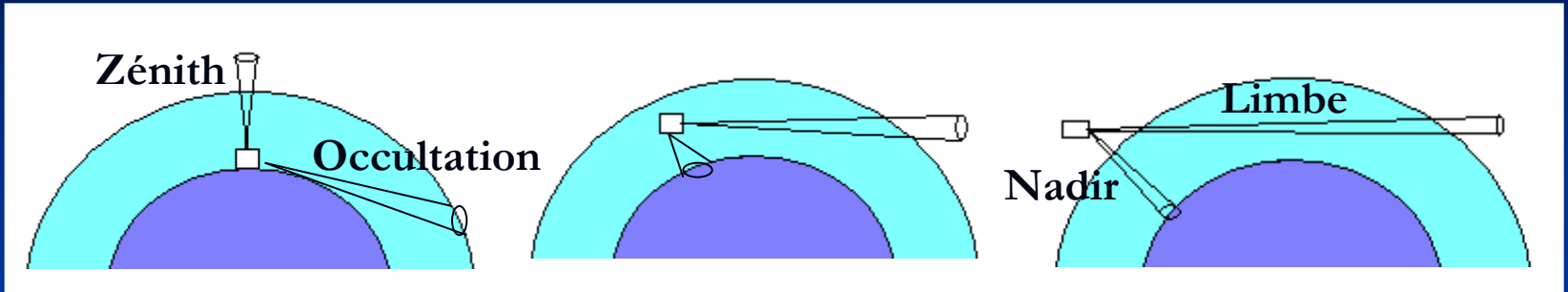


- On peut l'obtenir à partir du site de Ether:

<http://ether.ipsl.jussieu.fr/etherTypo/index.php?id=1283&L=1>

- Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques
- 1976, Laboratoire de Dynamique Moléculaire en France
- Elle contient 3.807.997 données sur 50 molécules (111 isotopes)
- Données du type de HITRAN

Mesures in situ



- Mesures au sol
- Mesures avec des instruments embarqués sur ballon, avion..
- Mesures avec des instruments embarqués dans des satellites

Mesures au sol ou embarquées

Fluorescence UV ou spectrométrie d'émission

- Emission des molécules excitées par rayonnement UV
- Obtention directe de la concentration: nombre de photons proportionnel au nombre de molécules

$$I_F = KQ_E I_0 \left(1 - 10^{-\alpha_\lambda LC}\right)$$

$$Q_E = \frac{n^\circ ph_{Abs}}{n^\circ ph_{Émis}}$$

K = fraction angulaire détectée

Si C faible: $< 10^{-5}$ M \rightarrow Développement en series de Taylor:

$$I_F \approx KQ_E I_0 2.303 \alpha_\lambda LC \approx Cte \cdot C$$

Étalonnage du appareil \rightarrow déterminer K et Q_E

Spectrométrie d'absorption

$$T = \frac{I_L}{I_0}$$

$$A = \alpha_\lambda LC = -\log T$$

Loi de Beer - Lambert

$$I_L = I_0 \exp(-\alpha_\lambda LC)$$

DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) :

- Mesures intégrées dans l'espace → Concentration moyenne sur le trajet
- Long trajet
- Absorption UV – visible
- Structures d'absorption propres à chaque espèce, caractérisées par section efficace
- Transitions ro-vibrationnelles
- Source de large émission (250 – 800 nm) → Plusieurs molécules dans un seul spectre

$$I_L = I_0 \exp[-\alpha_i(\lambda)L\bar{c}]$$



Forte dépendance en I_0 , pas déterminée avec haute précision (variations thermiques)



On utilise la forme différentielle:

$$\frac{\ln(dI(\lambda))}{d\lambda} = \left(\frac{\ln(dI_0(\lambda))}{d\lambda} \right) - L\bar{c} \left(\frac{d\alpha_{partic}(\lambda)}{d\lambda} \right) - L\bar{c} \left(\frac{d\alpha_{molec}(\lambda)}{d\lambda} \right)$$

Polluant	Domaine (nm)	$\Delta\lambda$	Limites de détection
SO ₂	290 – 310	1.5 nm	0.4 – 0.9 ppb
NO	215 – 226	0.5 nm	6.5 – 8.1 ppb
NO ₂	330 – 500	1.0 nm	1.6 – 4.7 ppb
O ₃	220 - 330	Sp. Cont	0.5 – 1.0 ppb
Benzène	240 - 300	0.5 nm	3.1 ppb
Toluène	240 - 300	0.5 nm	2.5 ppb
M-xylène	240 – 300	0.5 nm	2.3 ppb

R. Delmas, G. Mégie et VH. Peuch. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Ed Belin (Paris)

LIDAR (*L*ight *D*etection *A*nd *R*anging):

- Mesures résolues dans l'espace
- Envoi de courtes impulsions laser $I_0(\lambda)$ et détection de l'intensité rétrodiffusée
- Absorption UV ou IR

$$I(z, \lambda) = I_0(z, \lambda) \frac{A_0}{z^2} \beta(z, \lambda) \Delta z \xi(z, \lambda) \exp\left(-2 \int_0^z \alpha(z, \lambda) dz\right)$$

$$z = \frac{ct}{2}$$

$$\beta(z, \lambda) = \beta_{Ray}(z, \lambda) + \beta_{Mie}(z, \lambda)$$

$$\alpha(z, \lambda) = \alpha_{Ray}(z, \lambda) + \alpha_{Mie}(z, \lambda) + \alpha_{Abs}(z, \lambda)$$

$$z = \begin{cases} 100 - 200 \text{ m} \rightarrow \text{Troposphère} \\ 500 - 1000 \text{ m} \rightarrow \text{Stratosphère} \end{cases}$$

La dérivée partielle sur z de l'expression pour $I \rightarrow$ Extinction \rightarrow visibilité, mais pas concentration



On utilise DIAL

DIAL (Differential Absorption Lidar):

- On envoie différentes λ (cristal non linéaire, par exemple):

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{ON} \rightarrow \text{Polluant d'intérêt} \\ \lambda_{OFF} \rightarrow \text{caractéristique de l'atmosphère (référence)} \end{array} \right.$$

\ln
 d/dz

$$\frac{I(z, \lambda_{ON})}{I(z, \lambda_{OFF})} = \frac{I_0(z, \lambda_{ON}) \exp\left(-2 \int_0^z \alpha(z, \lambda_{ON}) dz\right)}{I_0(z, \lambda_{OFF}) \exp\left(-2 \int_0^z \alpha(z, \lambda_{OFF}) dz\right)}$$

$$N(z) = -\frac{1}{2\Delta\sigma} \frac{d}{dR} \ln\left(\frac{I(z, \lambda_{ON})}{I(z, \lambda_{OFF})}\right)$$

$$\Delta\sigma = \sigma(\lambda_{ON}) - \sigma(\lambda_{OFF})$$

$\cdot M_{\text{Poll}}$

$$C(z) = -\frac{M}{2\Delta\sigma} \frac{d}{dR} \ln\left(\frac{I(z, \lambda_{ON})}{I(z, \lambda_{OFF})}\right)$$

Exemples de mesures depuis le sol :

<u>Polluant</u>	<u>Méthode</u>	<u>Limites Détection</u>
SO ₂	Fluoresc. UV	5 ppb
	DOAS	1 ppb
	LIDAR	2.3 ppb/km

NO ₂	DOAS	2.5 ppb
	LIDAR	6.5 ppb/km

N ₂ O	TDL	1 ppb

O ₃	Photom. UV	2 ppb
	DOAS	1.5 ppb
	LIDAR	1.8 ppb/km

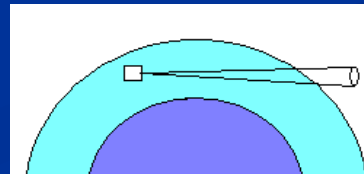
CH ₄	TDL	1 ppb

CO	Abs. IR	0.2 ppb

R. Delmas, G. Mégie et VH. Peuch. *Physique et chimie de l'atmosphère*.
Ed Belin (Paris)

Mesures sous ballon

- Concentrations de l'ordre du ppb
- Troposphère et basse et moyenne stratosphère
- On obtient l'évolution de la concentration avec l'altitude
- De l'UV à l'IR lointain
- Qualité des mesures de concentration dépend beaucoup de la précision des paramètres spectroscopiques et sa dépendance avec T
- Deux techniques d'observation:
 - { Occultation ou *in situ*. Source naturelle (0° - 5° d'élévation)
 - { Source embarquée: IR



■ 2 types de ballon:

Ballons stratosphériques ouverts: vie d'une dizaine d'heures.
Ascension rapide (jusqu'au 45 km approx.) et descente lente.

Ballons de longue durée: Transportent quelques dizaines de kg.
Peuvent faire plusieurs tours (vortex polaire, zones tropicales et équatoriales)

→ Ballons pressurisés: $z = \text{cte}$ (< 25 km)

→ Ballons Montgolfières IR: $\uparrow 25$ km (jour), $\downarrow 15$ km (nuit)



Instruments IR aérotransportés pour mesures atmosphériques

Instrument	Species	Time response	Precision (1σ)	Accuracy	λ (μm)
COLD	CO	4 s	the larger of 1% of ambient mixing ratio or 7–8 ppbv	6 to 9%	4.62 and 4.71
TRISTAR	CO	2 s	0.25%		4.63
	CH ₄	2 s	0.4%		7.88
	CH ₂ O	2 s	500 pptv		5.68
4-channel pulsed QCL system	CO ₂	1 s	50 ppbv ^a	≤ 200 ppbv	4.31
	CO	1 s	0.5 ppbv ^a	≤ 5 ppbv	4.61
	CH ₄	1 s	1 ppbv ^a	≤ 2 ppbv	7.84
	N ₂ O	1 s	0.1 ppbv ^a	≤ 0.4 ppbv	7.84
Argus	N ₂ O	2 s	3.9 ppbv		4.5
	CO	2 s	1.3 ppbv	3%	4.5
	CH ₄	2 s	9.8 ppbv	1.5%	3.3
Pico-SDLA	H ₂ O	800 ms		5%–10%	2.63
DLH	H ₂ O(v)	50 ms	0.1% or 0.01 ppmv (in 1 s)	5% or 1 ppmv	1.39
DACOM	CO	1 s	< 1% or 1 ppbv	2%	$\sim 4.7^b$
	CH ₄	1 s	< 0.1%	1%	$\sim 3.3^b$
	N ₂ O	1 s	< 0.1%	1%	$\sim 4.5^b$
DFG	CH ₂ O	1 s	80–120 pptv in 2006 (60 pptv in 2008)	13%	3.53
		1 min	20–30 pptv in 2006 (7 pptv in 2008)		

Fried *et al.* Appl. Phys. B 92, 409-417 (2008)

Satellites

Grande couverture → Mesures globales

Instrument	Plateforme
ACE FTS (<i>Atmospheric Chemistry Experiment</i>)	ACE
AIRS (<i>Atmospheric InfraRed Sounding</i>)	TERRA
ATMOS (<i>Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment</i>)	NS
GOME (<i>Global Ozone Monitoring Experiment</i>)	PP
GOMOS (<i>Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars</i>)	ENVISAT
HIRS/TOVS (<i>HIgh Resolution Infrared Radiation Sounder</i>)	PP
IASI (<i>Infrared Atmospheric Sounding Interferometer</i>)	METOP
ILAS (<i>Improved Limb Atmospheric Sounder</i>)	ADEOS
MIPAS (<i>Michelson Interferometer for Pasive Atmospheric Sounding</i>)	ENVISAT
SCIAMACHY (<i>Scanninc Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric CHartographY</i>)	ENVISAT
TANSO (<i>Thermal And Near-infrared Sensor for carbon Observation</i>)	GOSAT

Recherche au GSMA

Mesures de laboratoire

Spectroscopie TF

900 - 9000 cm^{-1} . Différence de marche maximale de 3 m.

Spectromètre par transformation de Fourier de type Connes



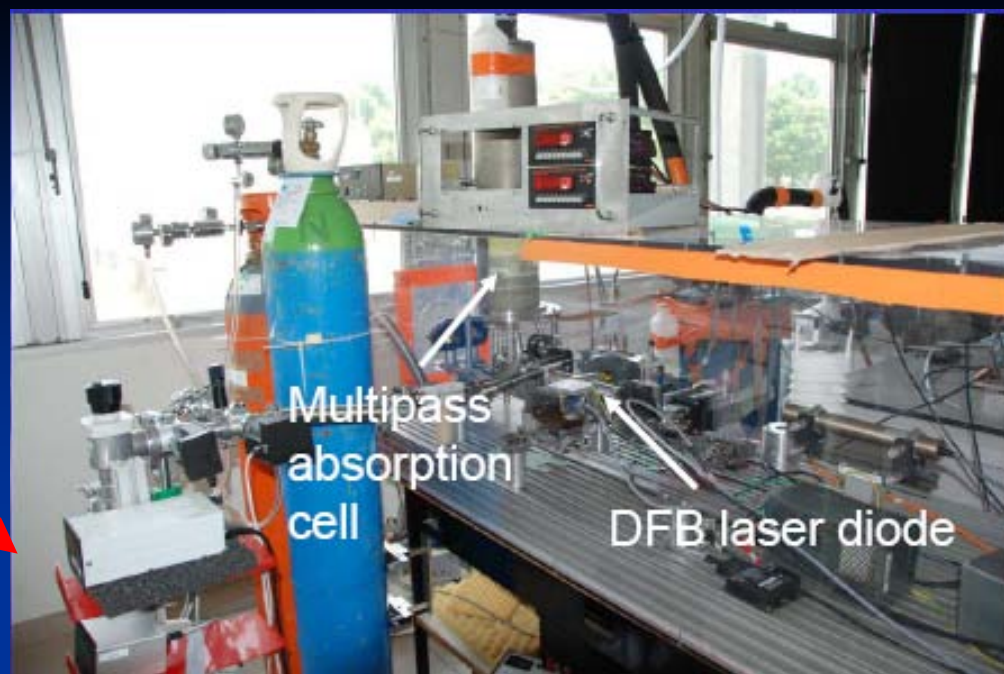
Cuve optique à réflexions multiples refroidie par cryogénie

Cuve optique à réflexions multiples de 50m de longueur \rightarrow 1.8 km

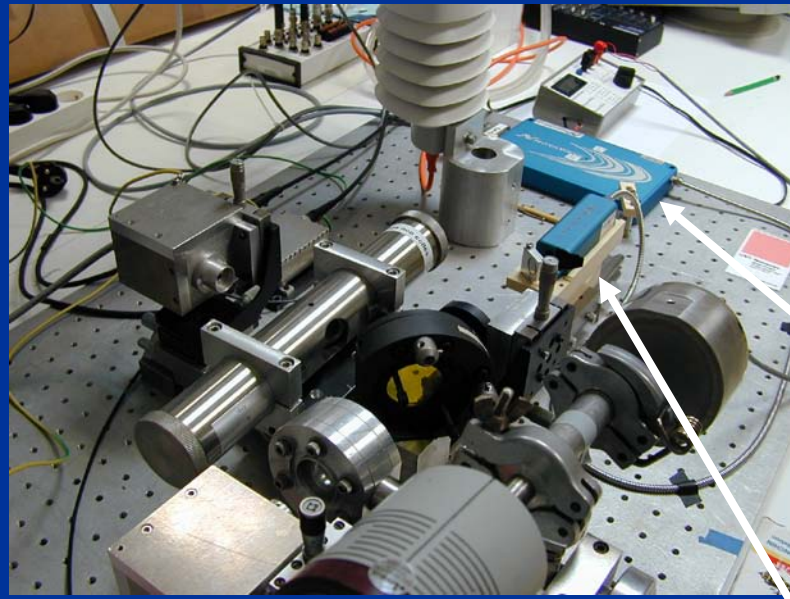


Spectroscopic Laser

Diode laser Nanoplus de 2051
nm: $\sim (4873 \rightarrow 4879) \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{CO}_2$



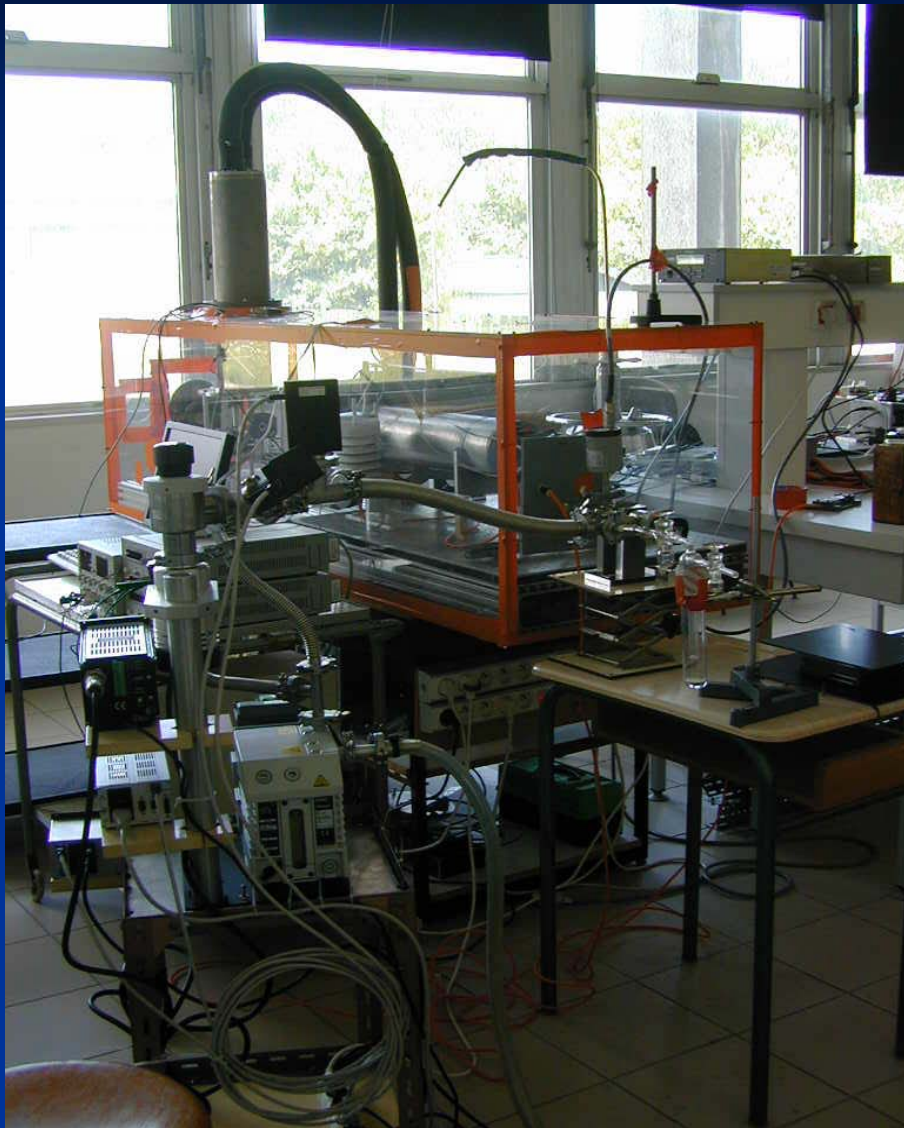
DFG: $\sim (3076 \rightarrow 3096) \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{CH}_4$

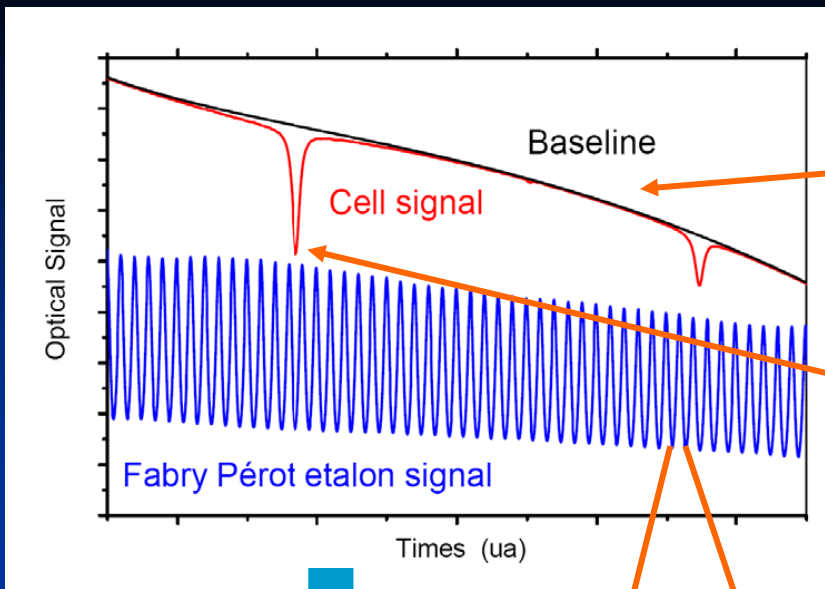


Power requirements:
12-28 V, 24 W max, 7 W typical at 23 C.

Physical:
Weight: 0.98 kg
Module: 20 cm x 12 cm x 2.5 cm
Head: 11.5 cm x 3 cm x 2.2 cm
Umbilical length: 1 m

Difference Frequency: 3086 cm^{-1} , $3.24 \mu\text{m}$
Output power: $10 \mu\text{W}$ at 390 mA signal
Beam parameters: Gaussian beam, waist of $220 \mu\text{m}$ at position 28 mm inside of exit hole.



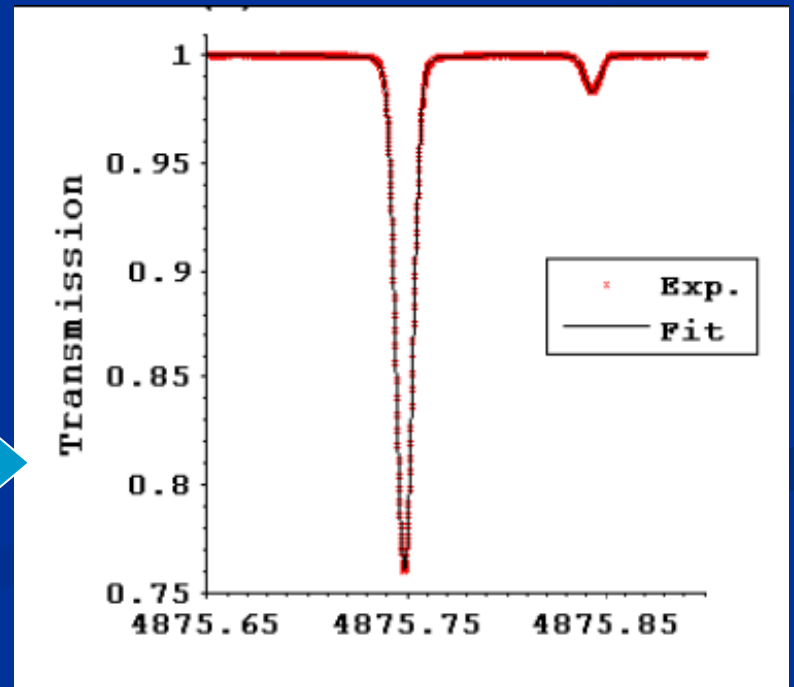


Modélisation de la ligne de base

Centre de la raie de HITRAN

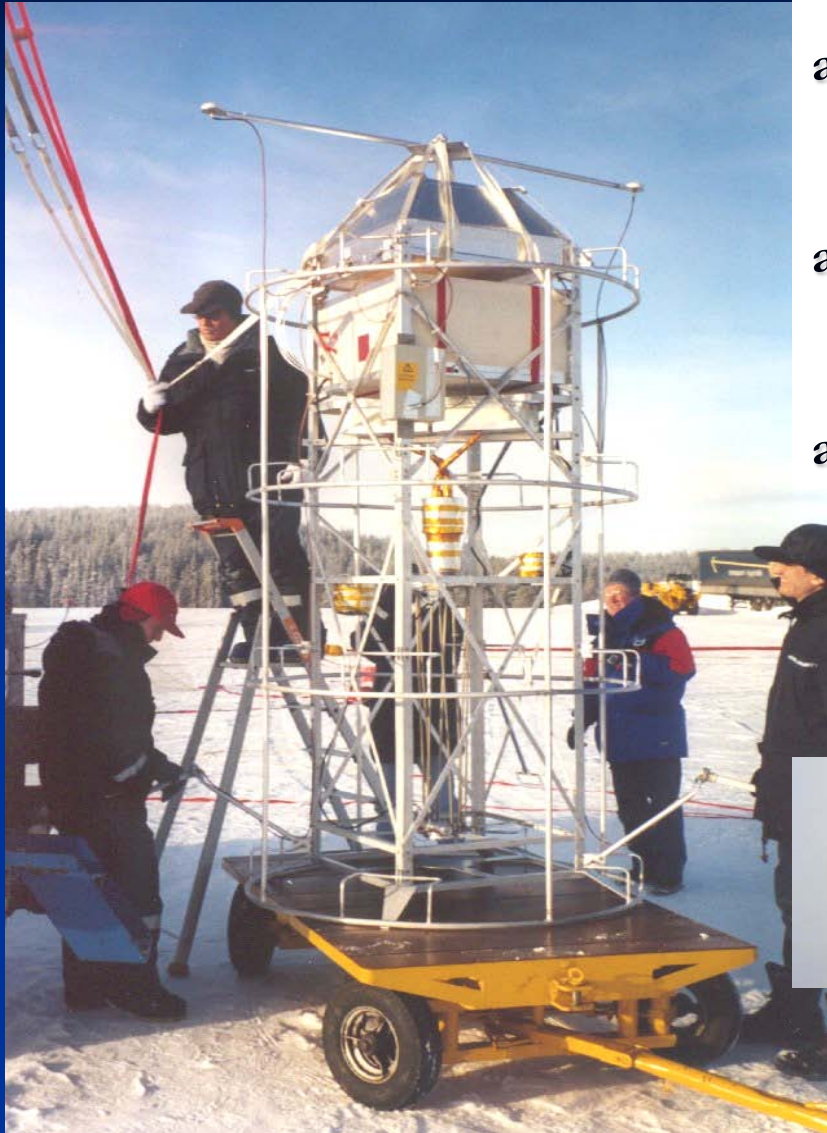
FSR = 0.01cm^{-1}

Normalisation et calibration du spectre de absorption



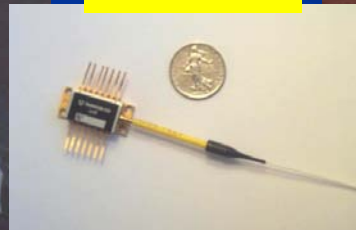
Mesures in situ

SDLA, Suède, THESEO-1999:

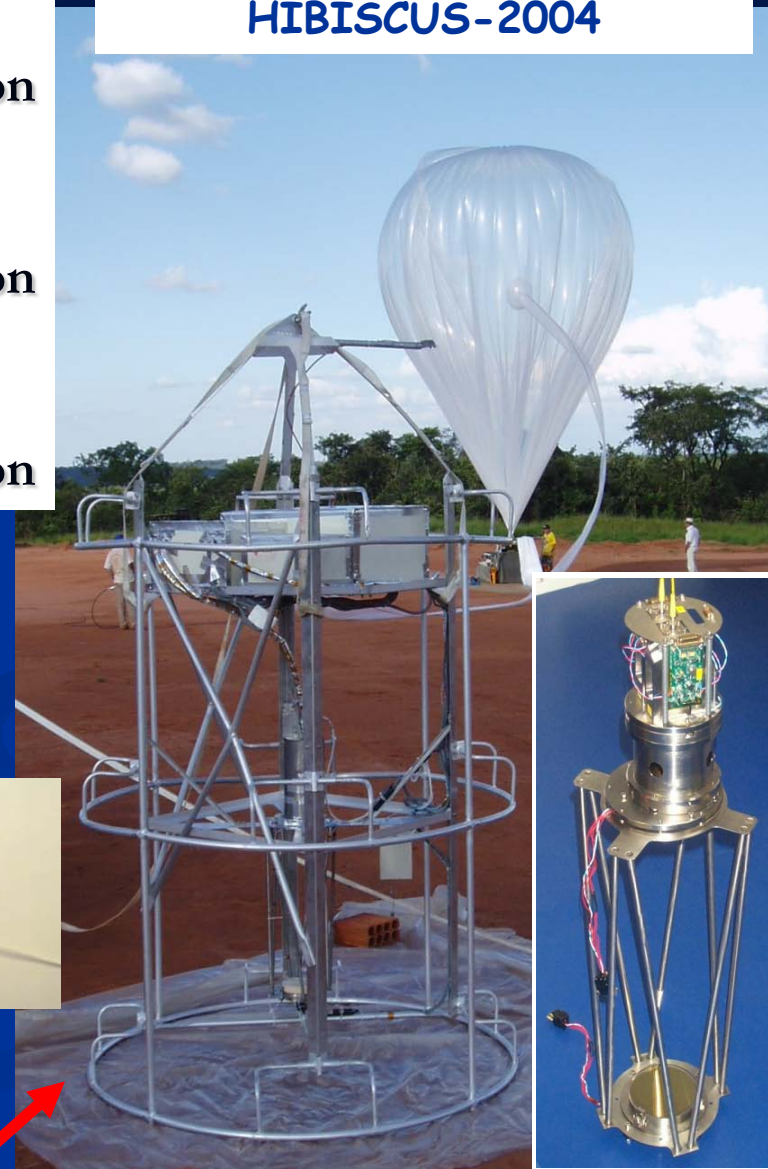


H_2O
at 1.39 micron
+
 CH_4
at 1.65 micron
+
 CO_2
at 1.60 micron

télécom

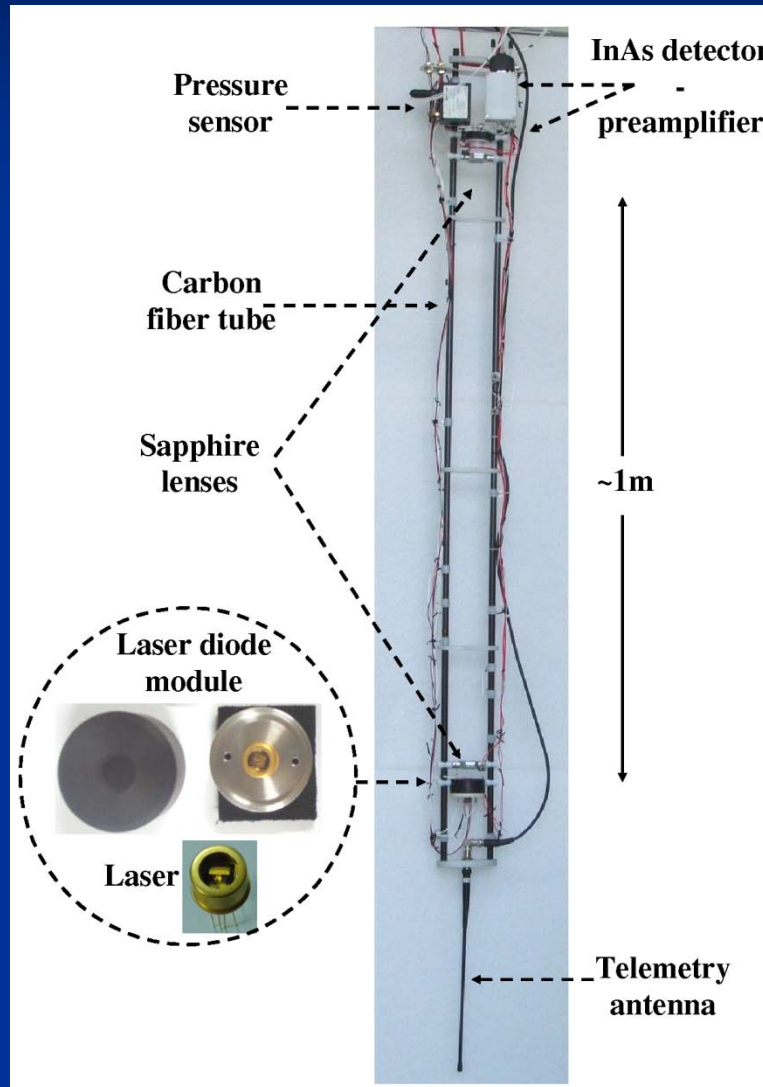


Micro-SDLA, Brésil, HIBISCUS-2004

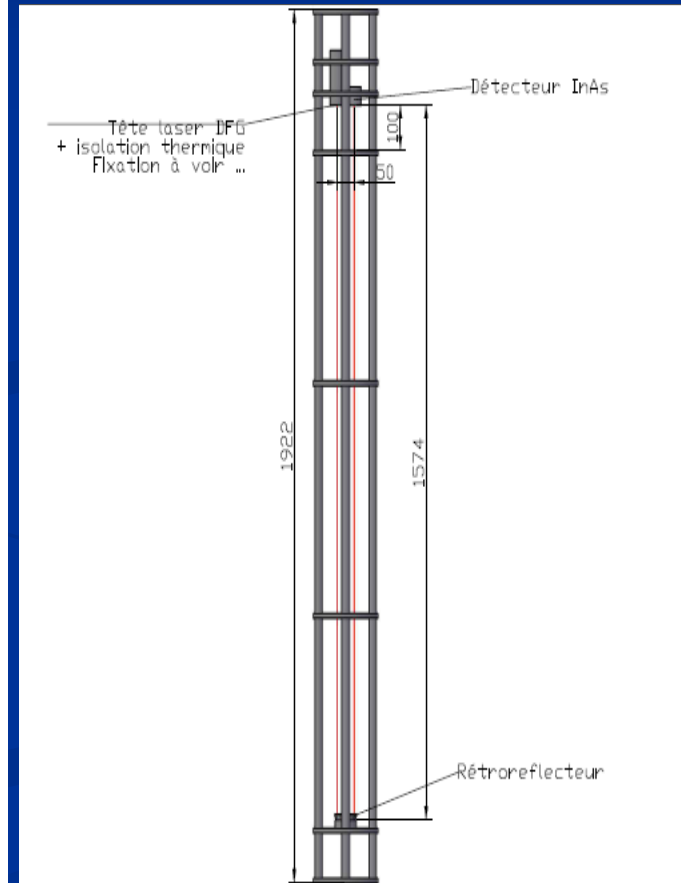


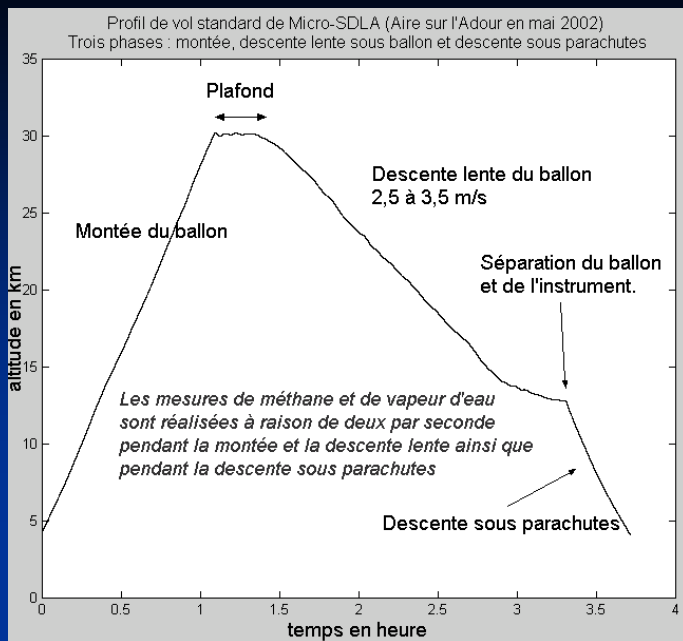
45 kg. Lithium batteries → 8 h Autonomie .Structure en tube d'aluminium

PicoSDLA: H₂O (2.63μm) , CO₂ (2.68 μm)



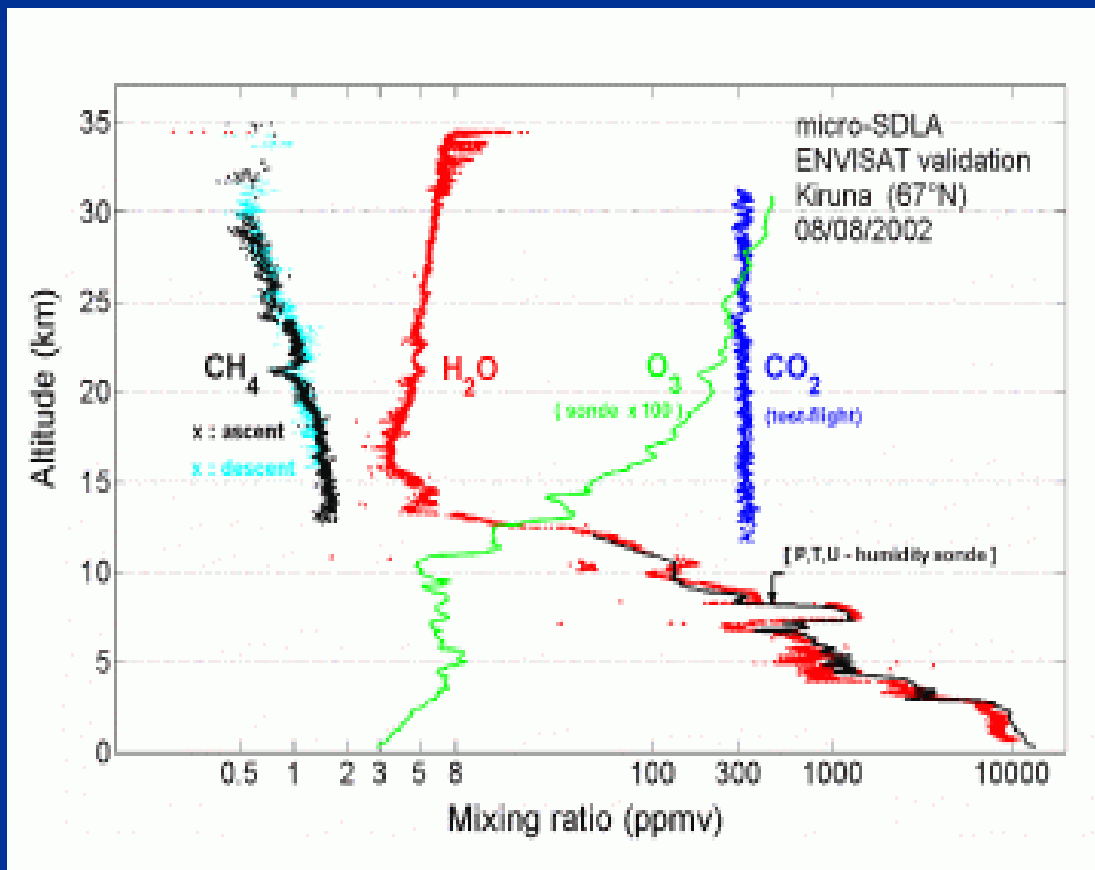
Nouvelle sonde pour CH₄





Mesures in situ dans l'atmosphère moyenne de H_2O , CH_4 et CO_2 sous ballon stratosphérique. Les mesures ont été obtenues avec SDLA lors de la campagne de validation du satellite ENVISAT (ESA, 2002) à Kiruna (nord de la Suède). Trois diodes lasers proche infrarouge sont utilisées pour mesurer in situ H_2O (à $1.39\mu m$), CH_4 (à $1.65\mu m$) et CO_2 (à $1.60\mu m$) dans la troposphère et la basse stratosphère par spectroscopie d'absorption.

Profil d'altitude du vol sondé par l'instrument. Les mesures sont réalisées deux fois par secondes. Elles sont enregistrées à bord et transmises au sol un module de télécommande - télémessure. Le dépouillement des données commence dès la fin du vol.

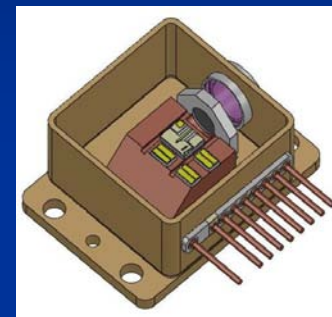
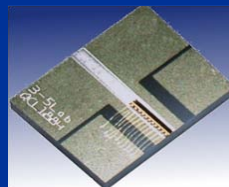




Station de mesure autonome et transportable

Collaboration avec Thalès III-V lab

QCL à $4.5 \mu\text{m} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$



Mesure en temps réel

Concentration de N_2O (1Hz à 500 Hz)

Haute sensibilité « sub - ppb »

Thermalisation (gaz & QCLAS)

< 10 mK (plage $0^\circ\text{C} - 67^\circ\text{C}$)

Autonome

**MERCI POUR
VOTRE
ATTENTION**