THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DU LITTORAL COTE D'OPALE

Spécialité : **Physique**

Ecole doctorale Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Présentée par

Sophie ELIET BAROIS

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Sujet de la thèse :

Détection, quantification et cinétique TéraHertz de molécules d'intéret atmosphérique

soutenue le 10 Octobre 2013

devant le jury composé de :

M. Gaël MOURET	Directeur de thèse
M. Arnaud CUISSET	Encadrant de thèse
M. Vincent BOUDON	Rapporteur
M. Johannes ORPHAL	Rapporteur
M. David JACQUEMART	Examinateur
M. Denis PETITPREZ	Examinateur

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant pu contribuer de près ou de loin à ce travail de thèse mais également à celles et ceux ayant contribué à la réussite de ma vie professionnelle et personnelle. C'est pourquoi :

Je remercie Johannes Orphal et Vincent Boudon d'avoir rapporté cette thèse, tout comme je remercie les examinateurs de ces travaux, David Jacquemart et Denis Petitprez, pour le temps qu'ils y ont consacré, les remarques pertinentes et les discussions enrichissantes menées lors de la soutenance.

Mes remerciements vont également à Hervé Delbarre (Monsieur le directeur) et Robin Bocquet (ex-Monsieur le directeur) pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère. Je tiens au passage à remercier ce dernier pour ses petits conseils et son soutien moral pendant certaines manips (malgré le fait que les lasers se déstabilisaient à sa venue...).

Je veux faire part de ma grande gratitude envers mon directeur de thèse, Gaël Mouret, notamment pour son immense patience envers une non-opto-électronicienne comme moi. Il a su me former sur le spectromètre THz-photomélange qui, je l'avoue, pour une non initiée comme moi était loin de paraître simple d'utilisation. Il n'a jamais était avare d'explications. Il a toujours su être là si besoin mais il a su également me laisser me débrouiller, me laisser gérer mon projet de thèse, me laisser le choix de l'orientation que je souhaitais lui donner.
Je tiens à remercier très chaleureusement Arnaud Cuisset, co-encadrant de cette thèse, qui a fait, certes, son travail de co-encadrant, mais qui a fait bien plus. Beaucoup de soutien moral et scientifique de sa part durant ces trois ans et aussi beaucoup d'humanité et d'encouragements depuis le début de mon cursus univer-

sitaire. Beaucoup d'humour et d'éclats de rires aussi...

Je remercie beaucoup Franck Hindle pour sa patience, ses explications, son aide quand rien ne fonctionne plus et son esprit pédagogue pour tenter de me faire comprendre les choses par moi-même.
Je tiens à remercier vivement Mickaël Guinet qui m'a apporté son aide et a partagé son savoir. Je n'oublierai pas les grandes discussions et les rires pendant les journées complètes de manip. Mes remerciements vont également à Laurence Guinet-Croizé, pour son aide concernant le fit du signal de la première harmonique, les discussions, moments de rires et de galères partagées en salle de manips.

Je remercie nos collaborateurs du PhlAM, du LADIR et de l'UTINAM ainsi que le personnel du synchrotron SOLEIL. Je pense notamment à Olivier Pirali et à Marie-Aline Martin. J'en profite pour la remercier pour sa bonne humeur au sein du labo ainsi que pour ses précieux conseils. Un grand merci à Cécile Coeur et à Guillaume Dhont pour leur aide précieuse concernant le logiciel Facsimilé® ainsi que pour leurs divers conseils à mon égard. Je remercie également Anton Sokolov pour son aide concernant les propriétés optiques des particules et le temps qu'il m'a consacré.

Je n'oublie pas les personnes qui m'ont accompagné durant mon cursus scolaire et universitaire. Ils m'ont toujours soutenue et ont toujours cru en moi. Je ne peux pas tous les citer, mais j'ai une pensée plus particulière pour Mme Depoers et M.Mouret, du lycée NDD, qui ont su me transmettre le goût pour les sciences et notamment pour la Physique-Chimie. Je remercie, et pour moultes raisons : Francine Cazier,Saâd Bouhsina et aussi François Delattre.
Parce qu'il vaut mieux un chercheur qui cherche plutôt qu'un chercheur qui ne cherche pas , je fais une mention spéciale à Elias Ould-Saïd.
Avec beaucoup d'émotions, je tiens à remercier Pirouz Shirali , parti bien trop tôt. Merci pour sa bonne humeur communicative, sa joie de vivre qu'il aimait partager et pour son oreille attentive, pour sa porte, toujours ouverte.

Je tiens également à remercier le personnel de l'Université et de la MREI qui m'a accompagné pendant cette thèse et durant toutes ces années : merci Amaury et

Pierre, toujours là quand il faut ! Merci également à Magaly et Julien. Je remercie Francis, Laurence et ses collègues, toujours là, toujours un mot gentil, un mot pour rire, un encouragement. Je remercie Eric, Marc, Patrick, Pascal M., Pascal F. et Karine pour leur aide et leur gentillesse. Je remercie également Guillaume Garçon pour sa bonne humeur matinale tout comme Sylvain Billet dont la deuxième fonction est dépanneur de photocopieuse. Mes remerciements vont aussi à Virginie, Josie, Véronique, Chantal ainsi qu'au personnel du CCM, plus particulièrement Agnès, Dorothée et Fabrice.

Parce qu'à vaincre sans péril on triomphe sans gloire et parce que selon certains (ou plutôt certaine) Salvador Dali aurait créé *Alien*, je remercie très chaleureusement mes collègues thésards : Hélène, Irina, Trang, Ophélie, Rabih, Abdelaziz, Sohayb, Chun, Christophe et je ne sais pas si je dois vraiment le remercier, mais je remercie quand même cet étudiant au rire légendaire (concurrent au mien) : Rémi (tsss !). Que de bons souvenirs passé en votre compagnie ! ! Je remercie aussi les « voisins toxicologues »pour leur bonne humeur et notamment Capucine, Mona, Denis, Mathilde, Boris, Lucie, Perrine et Bertrand (dont les conversations au RU resteront assez épiques !).
Un grand merci à Mira et Mira, Sarah, Mireille, Adib, Dima, Raya, Majid, Eléonore, Chloé et Isabelle. Un petit mot particulier pour Tarek et Alissa que j'ai eu grand plaisir à connaître. Je remercie Alodie pour sa bonne compagnie pendant mon « expatriation ». Je n'oublie pas non plus les ATER, doctorants et post-docs des autres labos, je pense notamment à Anca, Amadou et bien évidemment mon cher « ami Supra »(que dis-je, « Maître-Supra ») Pierre-Edouard. Remerciements également aux (courageux !) stagiaires qui sont venus au sein de notre équipe ou que j'ai eu le plaisir de côtoyer. Merci à Clément (Nounours), Gwendoline, Léna, Clément (Casimir), Juliette et Anthony pour votre bonne humeur et vos contributions respectives. Un grand merci à tous mes amis, qu'ils soient de l'Université , du lycée, de l'académie de musique, des écuries... Tous , à votre manière, avaient participé à ma réussite. Une mention spéciale pour Clémence qui a été ma binôme de TP pendant les années fac, et qui a du me supporter tout comme Ousmane et Amélie. Je remercie très chaleureusement Mathilde et Aurélie pour toutes ces folles aventures (chocolatées !) ainsi que mes meilleurs amis du lycée. Mention spéciale pour Julie dont la fameuse phrase « Mais Epona peut brouter »ne dira pas grand

chose au reste du monde mais m'aura énormément servi. Pensée également mon p'ti Clément que j'ai eu plaisir à connaître et que j'apprécie beaucoup.
Un petit mot tout de même pour mes collègues de M2 de l'USTL ! Je pense plus particulièrement à Aude et Lucie que j'ai eu la chance de rencontrer et avec qui j'ai partagé de très bons moments. Impossible d'oublier les rires, les galères communes et encore moins les longues et enrichissantes discussions au Pariselle ! Je remercie aussi Marie-Hélène pour sa gentillesse et son aide.

Mille mercis à ma famille. Je tiens tout d'abord à remercier mes parents pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter aussi bien dans la vie que lors de ces trois dernières années. Un petit mot pour Mamie qui ne comprend pas grand chose à ma thèse mais qui au moins sait que *je n'ai pas d'examens à passer chaque année*, contrairement à bon nombre de personnes ! Je pense aussi à toi Papy, tu aurais été si fier de raconter à tout l'immeuble que ta petite-fille allait être docteur. Tu m'aurais, j'en suis sûre, posé des multitudes de questions, pensant qu'en devenant docteur, j'aurais détenu toutes les connaissances scientifiques de la planète ! Pensée également pour Papi Jean-Marie qui aurait été bien fier aussi de voir sa petite fille docteur...
Je remercie mes tantes et oncles ainsi que mes formidables cousins et cousines. Je tiens à noter que ça m'a fait grand plaisir de voir de nombreux membres de la famille lors du jour de la soutenance, à juste titre, je remercie notamment Caroline et Delphine.Mon Parrain et ma Marraine, dont je suis fière d'être la filleule, m'ont fait l'honneur de venir et je tiens à les remercier au même titre que « Kinoue »pour tous ces bons moments et toute l'attention qu'ils m'ont toujours porté. Je remercie « Tonton Daniel »d'avoir assisté à ce grand jour avec Béno ainsi que pour son « soutien logistique ». Je pense aussi très fort à mon « autre Tonton Daniel »qui nous a quitté bien trop tôt et dont la bonne humeur manquent à nous tous...
Mes remerciements vont également à ma belle-famille : Merci à vous, Stéphane et Chantal pour votre venue le jour J mais surtout pour votre accueil au sein de votre famille et tous ces moments conviviaux de ripailles et de festoiements qui ont d'autant plus égaillé ces trois années. Merci également à mes beaux-frères et belles-sœurs et notamment Stéphanie (entre autres pour la vaisselle ;))

Un chercheur est sensé chercher, mais je n'ai pas eu besoin de chercher très loin pour trouver celui qui allait partager ma vie. Merci pour tes encouragements, ton optimisme, ta confiance en ma réussite et pour tout ce que tu m'apportes chaque jour. Aucun mot, aucune phrase ne peut résumer à quel point je souhaite te remercier Jérémy. Je rajouterai simplement : *Oo-de-lally !*

Das Leben ist wie ein Fahrrad, muss vorab nicht das Gleichgewicht zu verlieren
Albert Einstein
I never wanted to be famous but I only wanted to be great.
Ray Charles.

Table des matières

Remerciements **3**

Introduction **21**

Bibliographie 29

I Spectroscopie TéraHertz de Composés Organiques Volatils **35**

1 Spectroscopie du Formaldéhyde **37**

1.1 Introduction 38

1.1.1 Intérêt atmosphérique de la spectroscopie THz du formaldéhyde 39

1.1.2 Intérêt sanitaire et méthode de détection en air intérieur . . 39

1.1.3 Intérêt astrophysique de la spectroscopie THz du formaldéhyde 41

1.1.4 Etat de l'art de la spectroscopie du formaldéhyde 41

1.2 Hamiltonien utilisé dans le cas de cette étude 43

1.3 Technique de photomélange 46

1.3.1 Présentation et historique du photomélange au laboratoire . 46

1.3.2 Principe du photomélange 48

1.3.3 Génération de l'onde THz (section 1 et 2) 50

1.3.4 Détection et acquisition (section 4) 53

1.3.5 Environnement échantillon (section 3) 55

1.3.6 Métrologie de fréquence (Section 5) 55

1.3.7 Caractéristiques du spectromètre à onde continue du LPCA 58

1.3.8 Difficultés expérimentales 59

1.4 Conditions opératoires pour l'étude du formaldéhyde 59
1.5 Résultats 62
1.5.1 Traitement des spectres 62
1.5.2 Amélioration des paramètres moléculaires de l'état fondamental du formaldéhyde 64
1.5.3 Etats vibrationnels excités : exemples de performances du spectromètre THz par photomélange 67
1.6 Seuil de détection 72
1.7 Conclusion du chapitre 74

2 Spectroscopie du Chlorure de méthyle 75
2.1 Introduction 76
2.1.1 Sources et réactivité du chlorure de méthyle 77
2.1.2 Structure rotationnelle et effet hyperfins 78
2.1.3 Rappel sur les formes de raies 79
2.2 Coefficients d'élargissements et intérêt de l'étude 84
2.2.1 Elargissements 84
2.2.2 Etat de l'art des élargissements de CH_3Cl dans l'IR et le THz 85
2.2.3 Intérêt des collaborations 87
2.3 Modèle théorique 88
2.4 Conditions expérimentales et traitement des spectres 90
2.4.1 Au LPCA 90
2.4.2 Au PhLam 93
2.4.3 Au LADIR 94
2.5 Résultats 95
2.5.1 Elargissements par le dioxygène 95
2.5.2 Elargissements par le diazote 96
2.5.3 Elargissements par l'air 98
2.5.4 Auto-élargissement 99
2.6 Conclusion du Chapitre 2 101
Bibliographie 102

II Spectroscopie de radicaux par emploi de deux techniques complémentaires 109

3 Intérêt de l'étude des radicaux 111

3.1 Intérêt atmosphérique . . . 112
3.1.1 Source et Réactivité de OH dans l'atmosphère . . . 112
3.1.2 Détection et quantification de OH . . . 113
3.1.3 Réactivité de SH dans l'atmosphère . . . 115
3.2 Intérêt astrophysique . . . 116
3.2.1 Intérêt astrophysique de OH . . . 116
3.2.2 Intérêt astrophysique de SH . . . 117
3.3 Spectroscopie rotationnelle de radicaux diatomiques . . . 118
3.3.1 Niveaux d'énergies . . . 118
3.3.2 Hamiltonien . . . 120
3.4 Etat de l'art . . . 120
3.4.1 Etat de l'art concernant la spectroscopie de OH . . . 120
3.4.2 Etat de l'art concernant la spectroscopie de SH . . . 121

4 Spectroscopie de radicaux 123

4.1 Dispositifs expérimentaux . . . 124
4.1.1 Ligne AILES et interféromètre à Transformée de Fourier . . . 124
4.1.2 Génération des radicaux par décharge et conditions opératoires 127
4.1.3 Complémentarité des techniques THz par photomélange et IRL-FT . . . 131
4.2 Mesures de fréquences de transitions . . . 132
4.2.1 Résultats concernant OH . . . 132
4.2.2 Résultats concernant SH . . . 138
4.3 Quantification . . . 144
4.3.1 Méthode . . . 144
4.3.2 Détermination de la température thermodynamique . . . 146
4.3.3 Quantification de OH et de SH . . . 148
4.4 Tests de durée de vie de OH dans la cellule . . . 150
4.5 Conclusion . . . 151
Bibliographie . . . 153

III Cinétique THz en phase homogène et perspectives pour des études en phase hétérogène 159

5 Cinétique THz 161

5.1 Introduction 162
5.1.1 Contexte et objectifs d'une étude cinétique THz 162
5.1.2 Réactivité du formaldéhyde dans l'atmosphère 163
5.1.3 Problématique des environnements particulaires 167
5.2 Cinétique THz de la photolyse du formaldéhyde 171
5.2.1 Rappels de cinétique 171
5.2.2 Etat de l'art 172
5.2.3 Dispositifs expérimentaux 174
5.2.4 Résultats 180
5.3 Aérosols et rayonnement THz 191
5.3.1 Dispositif de génération des aérosols 191
5.3.2 Résultats 192
5.3.3 Conclusion et perspectives 203
Bibliographie 204

Conclusion 209

Table des figures

1 Domaine TéraHertz 24

1.1 Diagramme de corrélation entre le cas du rotateur asymétrique et les cas extrêmes *oblate* et *prolate*. 43

1.2 Représentation de Lewis de la molécule de formaldéhyde ainsi que de la représentation de son moment dipolaire total μ et de ses axes principaux d'inertie 44

1.3 Représentation schématique du banc de spectroscopie THz à onde continue par photomélange. 47

1.4 Schéma de principe de la génération d'ondes THz par technique de photomélange 49

1.5 Schéma du circuit électrique équivalent à l'antenne. 50

1.6 Détails de la section 1 du banc de spectroscopie 51

1.7 Electrodes interdigitées et antenne spirale,images de l'IEMN 52

1.8 Rayonnement THz et lentille hyperhémisphérique 53

1.9 Bolomètre et diode Schottky 54

1.10 Schéma de principe de la métrologie de fréquence à trois diode [24] 57

1.11 Photographie de l'écran de l'analyseur de spectre du signal reçu par une photodiode éclairée par le peigne de fréquence et la diode laser L0. 58

1.12 Schéma d'une cellule multipassage de type White utilisée en expérience de photomélange 61

1.13 Exemple de spectre de fond enregistré en cellule multipassage à 0,6 THz. Deux cavités PF se distinguent. 63

1.14 Transition de rotation pure dans l'état vibrationel fondamental du formaldéhyde enregistrée sur le spectromètre à onde continue THz par photomélange à 1,7 THz 65

1.15 Modes de vibrations étudiés pour la molécule de formaldéhyde . . . 67

1.16 Transition $21_{0,21} \leftarrow 20_{0,20}$ de H_2CO dans l'état vibrationnel $v = 6$ enregistré avec le spectromètre THz-photomélange à 1,465 THz . . 71

2.1 Mise en évidence de l'effet de dépendance en vitesse. 83

2.2 Données expérimentales concernant la molécule HCN comparées au polynôme HITRAN 2004 et au polynôme HITRAN 2008. 86

2.3 Spectres d'un mélange chlorure de méthyle-diazote pour différentes pressions en diazote 93

2.4 Dépendance en J du coefficient d'élargissement avec le dioxygène pour K=0. Comparaison entre expériences et modèles théoriques [44]. 95

2.5 Dépendance en K du coefficient d'élargissement avec le dioxygène. Comparaison entre expériences et modèles théoriques [44]. 96

2.6 Coefficients d'élargissements par le diazote déterminés expérimentalement au PhLam à Lille et au LPCA à Dunkerque tracés en fonction du nombre quantique K pour J=31, comparées à deux modèles théoriques [45] 97

2.7 Dépendance en J pour $K = 0$ du coefficient d'élargissement par le diazote. Comparaison de résultats expérimentaux avec deux modèles théoriques[45]. 98

2.8 Dépendance en J du coefficient d'élargissement par l'air pour les hautes valeurs de J. Comparaison des données obtenues par technique de photomélange avec les valeurs estimées par HITRAN 2008. 99

2.9 Comparaison entre les données expérimentales concernant les autoélargissements et la théorie semi-classique LSR ainsi qu'avec un polynôme obtenu par calcul semi-empirique 100

3.1 Diagramme des niveaux d'énergie des radicaux OH et SH [1]. 119

4.1 Rapport signal-sur-bruit obtenu avec rayonnement synchrotron divisé par celui obtenu en source interne (globar), valeurs obtenues pour une résolution (maximale) de l'interféromètre (30 MHz-0.00102 cm^{-1}). D'après [45] 126
4.2 Comparaison des rapports signal/bruit pour des spectres de OH enregistrés avec rayonnement synchrotron et lampe à vapeur de mercure [46] 126
4.3 Photographie et schéma de la décharge radio-fréquence utilisée . . . 127
4.4 Photographie de la cavité LC 128
4.5 Photographie de la décharge DC utilisée sur la ligne AILES (décharge dans de l'azote) et schéma du dispositif [48] 131
4.6 Spectres de la structure hyperfine de OH à 2,514 THz enregistrés avec le spectromètre THz-photomélange 135
4.7 Structure hyperfine du radical SH partiellement résolue à 1,3 THz, enregistrée avec le banc THz-photomélange du LPCA. Résolution 400 kHz. 138
4.8 Structure hyperfine du radical SH partiellement résolue à 1,3 THz, enregistrée sur le banc THz par photomélange du LPCA par détection de la première harmonique du signal modulée en fréquence.Résolution 400 kHz. 139
4.9 Spectres enregistrés avec décharge RF de 60 W et un flux de 0,6 mbar de précurseur H_2S. Comparaison entre modulation d'amplitude et modulation de fréquence. 141
4.10 Composante de dédoublement-Λ du radical SH enregistrée à 2,6 THz sur le banc par photomélange du LPCA. Résolution 400 kHz. . 142
4.11 Spectre obtenu sur la ligne AILES par décharge DC (980 W) dans un flux d'un mélange H_2S, He, H_2,air. Résolution 0,00102 cm^{-1} (30 MHz), spectre résultant de l'accumulation de 98 spectres. 143
4.12 Acquisition en fonction du temps du signal THz du radical OH pour une fréquence de 1,834747 THz. Le temps d'acquisition par point est de 900 ms. 151

5.1 Chimie du formaldéhyde dans l'atmosphère 166

5.2 Photographie du montage expérimental concernant l'étude de la photolyse du formaldéhyde. 175
5.3 Schéma du banc de spectroscopie THz par multiplication de fréquence.176
5.4 Présentation des différents étages de multiplication disponibles et des bandes spectrales disponibles correspondantes. 177
5.5 Spectres, entre 317 et 370 nm, du simulateur solaire obtenus par un spectroradiomètre placé à 12 cm de la source de lumière. 181
5.6 Enregistrement de la raie complète de CO en fonction du temps, pour des conditions de photolyse du formaldéhyde avec filtre AM 0. Résolution 500 kHz, 300 ms par point. 183
5.7 Graphique représentant $ln\frac{[H_2CO]_0}{[H_2CO]_0-[CO]} = f(t)$. 184
5.8 Graphiques représentant la concentration de CO en fonction du temps pour des photolyses avec filtre AM 0 et AM 1.5 185
5.9 Concentrations de monoxyde de carbone et de formaldéhyde en fonction du temps, enregistrées lors de la même expérience avec utilisation du filtre AM 1.5. 187
5.10 Influence des réactions prises en compte dans l'élaboration du modèle édifié dans le logiciel Facsimilé®. Ajustement en ligne solide, données expérimentales en rond rouges, obtenues pour une expérience menée avec filtre AM 1.5, une pression initiale de 230μbar et $[H_2CO]_0$=2,80.10^{14} molécules/cm^3. 189
5.11 Photographie du générateur d'aérosols utilisé. Modèle 3076 de chez TSI®. 192
5.12 Comparaison entre spectres THz enregistrés à pression atmosphérique avec et sans aérosols 193
5.13 Schéma du dispositif expérimental permettant la comparaison des pertes entre les ondes THz et proche-IR en présence d'aérosols (vue de dessus). 194
5.14 Comparaison des signaux THe (en noir) et proche IR (en rouge) pour un parcours de 1 cm de trajet, sans et avec aérosols , à pression atmosphérique. 195
5.15 Suivi du signal THz à 692 GHz, pour un parcours de 120 cm de long, sans et avec aérosols , à pression atmosphérique. 196

5.16 Indices réels et imaginaires de l'eau, de NaCl et de particules solubles dans l'eau 197
5.17 Section efficace d'extinction calculée pour des gouttelettes sphériques d'eau de 70 nm de diamètre et une concentration estimée à 3.10^6 particules/cm^3. 199
5.18 Rapport entre les sections efficaces d'absorption et de diffusion de l'eau. 199
5.19 Section efficace d'extinction de particules solubles dans l'eau pour des aérosols sphériques de 70 nm de diamètre et une concentration estimée à 3.10^6 particules/cm^3. 200
5.20 Rapport entre les section efficaces d'absorption et de diffusion de *pse.* 200

Liste des tableaux

1 Paramètres référencés dans la section « Line-by-Line »de HITRAN . 23

2 Synthèse de missions atmosphériques et spatiales abordés dans cette thèse 27

3 Présentation des trois spectromètres développés au LPCA et Interféromètre IRL-TF de la ligne AILES. 28

1.1 Règles de sélection pour les transitions de rotation pure concernant les molécules asymétriques 44

1.2 Evolution du banc de spectroscopie THz à onde continue par technique de photomélange du LPCA entre 2007 et aujourd'hui 48

1.3 Caractéristiques des détecteurs utilisés. 54

1.4 Caractéristiques du spectromètre à onde continue THz-photomélange du LPCA 59

1.5 Fréquences de transitions rotationnelles pures données en MHz dans l'état vibrationnel fondamental enregistrées avec le spectromètre THz par photomélange. 68

1.6 Paramètres spectroscopiques du formaldéhyde pour l'état vibrationnel fondamental déduits des calculs incluant les données THz enregistrées au laboratoire ainsi que les données de la littérature [19]. . 69

1.7 Nouvelles fréquences de transitions rotationnelles pures dans les états vibrationnels excités mesurés avec le spectromètre THz-photomélange. 72

1.8 Comparaison entre le spectromètre THz par photomélange et d'autres techniques. 74

2.1 Implication des laboratoires dans l'étude collaborative concernant leur participation à l'apport de données expérimentales concernant l'étude des coefficients d'élargissements du chlorure de méthyle. . . 88
2.2 Comparaison des caractéristiques techniques des dispositifs expérimentaux employés au PhLAM et au LPCA. 94

4.1 Tableau comparatif concernant l'étude des radicaux entre la technique THz par photomélange du LPCA et l'interféromètre IRL-TF de AILES. 132
4.2 Tableau comparatif des fréquences enregistrées pour OH avec système commercial de stabilisation et avec système d'asservissement sur peigne de fréquence 133
4.3 Constantes moléculaires, exprimées en MHz, du radical OH dans les niveaux vibrationnels $v = 0$, 1 et 2 de l'état électronique fondamental $X^2\Pi$ [2]. Comparaison avec les valeurs précédemment reportées dans la littérature. 137
4.4 Tableau récapitulatif des transitions enregistrées pour le radical SH par technique THz-photomélange 140
4.5 Paramètres moléculaires (en MHz) du radical SH dans ses deux premiers états vibrationnels. Comparaison avec les précédentes valeurs de CDMS et du JPL. 145
4.6 Température thermodynamique des plasmas 148
4.7 Quantification des radicaux OH et SH concernant le spectromètre THz par photomélange 149

5.1 Comparaison entre le programme d'acquisition existant et le programme optimisé pour l'expérience de cinétique. 178
5.2 Tableau récapitulatif des constantes de photolyses estimées par calcul à partir du flux lumineux mesuré par spectroradiomètre ainsi que des sections efficaces et rendements quantiques de la littérature à 298 K [18]. 182
5.3 Comparaison entre les constantes de photolyses déterminées par suivi de la concentration de CO k_m^{exp}, par modélisation des données $k_m^{Facsimilé}$, par estimation à partir du flux lumineux k_m^{calc} et pour la littérature k_m^{Litt}. 186

Introduction générale

Polluants atmosphériques : impacts et enjeux

Nombreuses sont les études ayant démontré une perturbation d'origine anthropique dans la composition chimique de l'atmosphère depuis la révolution industrielle [1]. Cette perturbation ou en d'autres termes, cette pollution atmosphérique dû aux rejets gazeux ou particulaires s'accroît d'autant plus depuis quelques décennies et est amenée à s'accroître encore avec l'industrialisation et l'essor économique des pays émergents. La modification de la composition de l'atmosphère a des impacts sur l'environnement et sur la santé. Les impacts sur l'environnement peuvent être d'ordre locaux, régionaux ou globaux selon la nature du polluant considéré, sa durée de vie et sa réactivité [2]. En effet, un polluant dont la durée de vie est courte aura un impact local car il n'aura pas le temps d'être transporté loin de sa source d'émission tandis qu'un polluant à longue durée de vie pourra subir un transport à la fois horizontal (transport vers d'autres régions ou pays se situant loin de sa source d'émission) et vertical (transport vers les hautes couches de l'atmosphère). Les impacts d'ordres locaux sont corrélés à la chimie troposphérique [3] et aux effets sur la santé. Beaucoup de pathologies respiratoires comme l'asthme, voire, des processus de cancérogénèse sont déclenchés ou favorisés par un environnement pollué [4]. Lorsque le polluant a une longue durée de vie, cela va notamment concerner la chimie stratosphérique [5], amenant alors sur le long terme à des perturbations importantes sur le reste de l'atmosphère puis sur l'hydrosphère, la lithosphère et la biosphère. Les enjeux sont alors de comprendre ce qui se passe dans l'atmosphère, de surveiller (le trou d'ozone, les pics de pollution...), d'alerter les populations en cas de nécessité, d'anticiper et de réduire les rejets de polluants dans l'atmosphère, effectuer des choix technologiques limitant l'impact anthropique sur l'atmosphère.

La chimie de l'atmosphère est assez complexe, cependant on peut en dégager les principaux acteurs [6] :

- Les espèces chimiques
- Le rayonnement solaire
- Les aérosols

En découle alors différents types de réactions chimiques :

- Les réactions d'oxydo-réductions, acido-basiques
- Le réactions photochimiques
- Les réactions de surfaces, d'incorporation, phénomènes de sédimentation, de lessivage.

Dans les espèces chimiques, on peut retrouver quatre grandes familles de composés, à savoir, les espèces acides et basiques, les espèces oxydantes non radicalaire (citons l'ozone) ou radicalaires (comme OH) ainsi que les Composés Organiques Volatiles (COV). Pour exemple, citons les dérivés du benzéne comme le toluène ou encore ceux du méthane tel le formaldéhyde.

En vue de cela, on peut dégager trois axes d'études qui serviront de fils conducteurs à cette thèse :

- Les COV
- Les radicaux
- Le rayonnement solaire et les aérosols.

Les « activités »d'un spectroscopiste sont d'un grand intérêt pour l'étude de l'atmosphère, elles peuvent résider, entre autres, en :

- L'acquisition des signatures spectrales des nombreuses espèces chimiques dans les différents domaines spectraux.
- La détermination des paramètres spectroscopiques (mesures de fréquences, profil de raie).
- Quantification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Détermination de profils spatiaux et/ou temporel de concentrations

La corrélation des deux premiers items permet d'enrichir les bases de données spectroscopiques, quelles soient à but atmosphérique telles HITRAN (HIgh-resolution TRANsimission molecular absorption database) [1](HIgh-resolution TRANsimission molecular absorption database [7]) et GEISA [2] (Gestion des Etudes des informa-

1. http ://www.cfa.harvard.edu/hitran
2. http ://ether.ipsl.jussieu.fr

Paramètres	Définitions	Unités
ν_{if}*	Nombre d'onde de la transition dans le vide	cm^{-1}
S_{if}	Force de raie à 296K	$cm^{-1}/(molécule.cm^{-2})$
A_{if}	Coefficient A d'Einstein	s^{-1}
Y_{air}*	Elargissement à mi-hauteur de la raie par l'air à 296K	cm^{-1}/atm
Y_{self}*	Auto-élargissement à mi-hauteur de la raie à 296K	cm^{-1}/atm
E"	Energie du niveau inférieur	cm^{-1}
n_{air}	Coefficient de dépendance en température de Y_{air}	
δ_{air}	Déplacement en fréquence induit par l'air à 296K	cm^{-1}/atm

TABLE 1: Paramètres référencés dans la section « Line-by-Line »de HITRAN.
*Paramètres étudiés dans cette thèse.

tions Spectroscopiques Atmosphériques [8]) ou bien à but astrophysique comme celle du JPL [3] (Jet Propulse Laboratory [9]) et CDMS [4] (Cologne DataBase Molecular Spectrscopy [10]). Cela permet d'assurer une interprétation efficace des données enregistrées lors de campagnes de mesures au sol effectuées entre autres par des lidars ou radiomètres [11] et lors des missions aériennes, géostationnaires [12] ou spatiales [13]. Ces données, correctement interprétées permettent de déterminer une composition qualitative et quantitative de l'atmosphère (terrestre ou extra-terrestre) ou encore de mieux percer les secrets du milieu interstellaire [14]. Ainsi la corrélation des trois items amène à une meilleure compréhension des processus chimiques au sein de l'atmosphère. Le tableau 1 regroupe les paramètres référencés dans la section « Line-by-line parameters »de HITRAN.

Rayonnement TéraHertz : intérêt atmosphérique et astrophysique

Les paramètres spectroscopiques associés à une transition moléculaire donnée sont obtenus grâce à des mesures effectuées en laboratoire. Les bases de données spectroscopiques, citées plus hauts et dont la liste est non exhaustive, regroupent ces paramètres associés à divers domaines spectraux. Il existe encore de nombreuses lacunes dans ces bases, notamment dans le domaine spectral TéraHertz.

3. http ://spec.jpl.nasa.gov/
4. http ://www.astro.uni-koeln.de/cdms

Le domaine térahertz (THz) se situe entre le domaine optique infrarouge (IR) et le domaine électronique micro-ondes (Figure 1). En termes de longueurs d'onde, le THz est compris entre 1 mm et 30 μm, soit entre 3.10^{11} Hz (0,3 THz) et 1.10^{13} Hz (10 THz). Pour parler du domaine THz, on peut utiliser également les termes d'infrarouge lointain (terminologie « infrarougiste ») ou de sub-millimétrique (terminologie de la « communauté micro-ondes ».).

Jusque dans les années 1990, ce domaine spectrale est resté très peu exploré

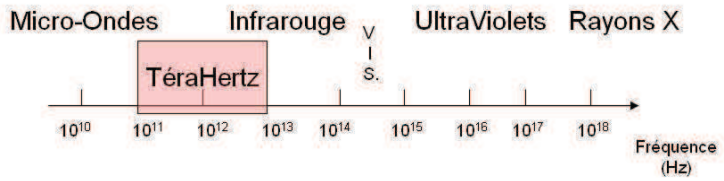


FIGURE 1: Domaine TéraHertz

dû aux difficultés considérables à émettre ce type de rayonnement à des puissances exploitables. Les nombreux progrès technologique (et notamment en matière d'opto-électronique) ont permis l'accès à ces plages de fréquences jusqu'alors sous-exploitée [15]. Ce domaine spectral nécessite de l'attention puisqu'il offre de nombreux avantages [16] :

- Accès, d'une part au spectre de rotation pure (sans changements d'états vibrationnels) des petites molécules polaires et d'autre part aux spectres rovibrationnels de molécules plus complexes comme les molécules polycycliques de types PAH (Polycyclique Aromatique Hydrocarbures)[16].
- Détection à l'état de traces possible , l'intensité de ces raies de transitions rotationnelles est en générale suffisante pour détecter ces types de molécules au ppm , ppb voire ppt pour certaines techniques [17].
- Très bonne sélectivité, l'analyse de matrices chimiques complexes est réalisable. Cette haute sélectivité est rendue possible grâce à un faible élargissement Doppler ($\Delta\nu$) des raies. En effet ce dernier évolue proportionnellement avec la fréquence de transition ν. Ceci permet de résoudre (dans le cas où l'instrument utilisé possède une résolution suffisante) des structures dont l'espacement en fréquence entre deux raies consécutives est faible (quelques MégaHertz). Le pouvoir discriminatoire est élevé, ainsi il est aisé dans le do-

maine THz de reconnaître deux espèces issues d'une même famille chimique.
- La détection multicomposants sur une plage de fréquence n'excédant pas quelques centaines de MHz [18].
- Spectroscopie en milieu diffusifs : par une longueur d'onde supérieure à l'ordre de grandeur du diamètre des particules (compris en général de quelques nanomètres à quelques micromètres),les ondes THz paraissent adaptées pour l'étude d'environnements qui seraient diffusifs voire opaque pour de plus courtes longueurs d'onde [19].

On comprend alors tout l'intérêt de l'utilisation des ondes THz dans le cadre de la chimie atmosphérique ainsi qu'en astrophysique.

Ce domaine permet la détection de radicaux [20] et l'accès à leur structure hyperfine. En effet, les radicaux légers possèdent des forces de raies plus importantes dans le THz que dans l'IR. On peut citer pour exemple la détection du radical SH à 1,3 THz dans le milieu interstellaire par le biais de l'instrument GREAT (German REceiver for Astronomy at Teraherz Frequencies) [21] embarqué sur la navette aérienne SOFIA, la détection du radical OD dans une protoétoile [5] [22] ou d'autres petites molécules polaires dans des gaz chauds [23].

Le pouvoir discriminatoire et d'analyse multi-composants dans le THz rendent ce domaine spectral attrayant pour les missions d'intérêt atmosphérique ou astrophysiques. La mission TELIS (TErahertz and submillimeter LImbSounder) dont le premier vol eu lieu en 2009 et qui est composé de trois spectromètres couvrant respectivement les bandes 499-503 GHz, 600-650 GHz et 1,8-1,9 THz embarqués dans un ballon stratosphérique [24] est capable d'obtenir des profils de concentration de radicaux tels que OH , ClO ou BrO ainsi que de HCl, ClOH,O_3, NO, CH_3Cl ou encore les différents isotopes de l'eau. On peut également citer l'instrument SMIR (Sub-MIllimeter wave Radiometer) [25] embarqué sur le mini-satellite Odin lancé en 2001 qui permet l'enregistrement de profil en altitude de polluants tels que le formaldéhyde ou le monoxyde de carbone [26]. Notons aussi le projet CIDRE (Campagne d'Identification du Deutérium par Récepteur hEtérodyne) [27] qui a pour but d'étudier la réactivité de OH et HD dans le milieu interstellaire mais qui,

5. Matière interstellaire se trouvant dans une phase de condensation qui prélude à la naissance d'une étoile.

pour des raisons de coûts et de délais sondera ces espèces dans notre stratosphère et non dans le milieu interstellaire.

Les ondes THz rendent accessibles la détection de polluants dans des environnements où la température est élevée et/ou riches en aérosols (comme à la sortie d'un procédé industriel [28] ou dans la fumée de cigarette [19]), ouvrant ainsi un large champ d'études en milieu réaliste. On peut alors imaginer aussi bien des mesures de concentrations de polluants au sein ou à la sortie d'un procédé industriels ou bien, de tenter d'apprécier l'impact des aérosols sur la cinétique d'une réaction chimique, phénomène encore assez mal connu à ce jour, amenant dans certains cas à des contradictions [29],[30]. Il est également possible d'explorer des régions de l'Univers obscurcies par les poussières (pour le domaine du visible et IR) rendues accessibles par le biais des ondes THz et Radio [31]. D'où le développement d'instruments dédiés à cette région spectrale tel que HIFI (Heterodyne Instrument for the Far-Infrared) du télescope Herschel [32] dont la mission est de résoudre les mystères de la formation des étoiles et de l'évolution des galaxies (mission terminée le 29 Avril 2013). Les caractéristiques des différentes missions atmosphériques et spatiales mentionnées dans cette thèse sont résumées dans le tableau 2 (Liste non exhaustive des missions existantes).

Le groupe THz du LPCA (Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère) a développé trois spectromètres THz aux caractéristiques techniques différentes résumées dans le tableau 3. J'ai eu l'opportunité de travailler avec deux d'entre eux, à savoir, le spectromètre où le rayonnement THz est produit de manière continue par conversion opto-électronique (THz par photomélange) et le spectromètre (à onde continue également) basé sur la multiplication de fréquence. J'ai notamment exploité et optimisé le premier banc afin d'utiliser de façon inédite la technique de photomélange pour la détection d'espèce radicalaire. Le deuxième spectromètre m'a permis d'initier les premières études cinétiques THz au sein de notre groupe. Par le biais de collaboration et notamment avec la ligne AILES du synchrontron SOLEIL, des expériences complémentaires peuvent être réalisées sur l'interféromètre Infrarouge Lointain à Transformée de Fourier (IRL-TF) (Tableau 3) couplée au rayonnement synchrontron. Ce fut le cas lors de l'étude concernant les radicaux.

Missions	Procédé	Instrumentation*	Gamme spectrale	Cibles*
[a]TELIS[24] TErahertz and submillimeter LImbSounder	Ballon stratosphérique Visée au Limbe	Détection hétérodyne	0,499-0,503 THz 0,6-0,65 THz 1,8-1,9 THz	HO_2, **HO**,HCl BrO,O_3,N_2O **CH_3Cl**,HNO_3...
[a,b]Odin [26] (2001-2013)	Mini-Satellite orbite héliosynchrone	Détection hétérodyne (SMIR [25]) Spectrographe UV-Vis et Imagerie IR (OSIRIS)	0,48-0,5//0,54-0,58 THz 280-800 nm 1,27μm	O_3,**H_2CO,CO**, O_3,NO_2,... Aérosols
[a]Envisat[33] (2002-2013)	Satellite Visée au Limbe	Interféromètre MIPAS Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding	21-73 THz	O_3,**CH_3Cl**,CFCs, CH_4,**H_2CO**, OCS,**CO**,HCN...
[a]ACE [34] Atmospheric Chemistry Experiment (2003-)	Satellite *SciSat-1*	Interféromètre ACE-FTS Spectrophotomètre MAESTRO	750-4400 cm^{-1} 285-1030 nm	O_3, CH_4, **CO**, HF,... Aérosols Atlas Solaire
[b]Herschel[35] (2009-2013)	Télescope au point de Lagrange L2 (opposé au Soleil)	Détection hétérodyne (HIFI[32]) Interférométrie (Spire) Spectrophotométrie (Pacs)	0,48-1,25//1,41-1,91 THz 0,44-1.5 THz	D_2O,**H_2CO**,HDCO... Poussières Etoiles
[b]SOFIA[36] (2007-) Stratospheric observatory for Infrared Astronomy	Avion stratosphérique	Détection hétérodyne (GREAT [21])	1,25-1,50 THz 1,82-1,92THz 2,4-2,7THz	OD,**SH**,O,C...
[b]Projet CIDRE [27] Campagne d'Identification du Deutérium par Récepteur hEtérodyne	Ballon stratosphérique	Détection hétérodyne	2,5-2,7 THz	**OH**, HD, H/D

TABLE 2: Synthèse de missions atmosphériques et spatiales mentionnées dans cette thèse.
*La liste des molécules cibles et celle des appareils embarqués lors de ces missions sont non exhaustives.
En gras : molécules faisant l'objet de ces travaux de thèses.
[a] Mission d'intérêt atmosphérique. [b] Mission spatiale ou à finalité astrophysique.

Expérience	Source	Détection	Gamme spectrale	Accordabilité continue	Résolution
Photomélange	opto-électronique continue	Bolomètre Diode Schottky	0,3-3 THz	330 MHz	<100 kHz
Multiplication	Electronique	Bolomètre Diode Schottky	0,1-0,9 THz	300 GHz	<10 kHz
Time Domain Spectroscopy TDS	opto-électronique impulsionnelle	opto-électronique impulsionnelle	1-5 THz	Multiplex	1 GHz
Interféromètre IRL-TF (AILES)	Synchrotron	Bolomètre	1-21 THz*	Multiplex	30 MHz

TABLE 3: Présentation des trois spectromètres développés au LPCA et Interféromètre IRL-TF de la ligne AILES. *Gamme limitée par les optiques de l'interféromètre, de la lame séparatrice et des filtres du bolomètre.

Plan de la thèse

La première partie de cette thèse est consacrée à l'étude spectroscopique de COV par le spectromètre THz à onde continue exploitant la technique de photomélange. Ainsi, après une description du spectromètre, le premier chapitre rend compte des résultats obtenus pour les mesures de fréquences de transition du formaldéhyde. Le deuxième chapitre expose un travail de mesures d'élargissements de raie du chlorure de méthyle par le diazote, le dioxygène et lui-même.

La deuxième partie met en évidence d'une part la possibilité du spectromètre THz par photomélange à détecter des espèces radicalaires et d'autre part, montre la complémentarité entre le spectromètre THz par photomélange de notre laboratoire et l'interféromètre à transformée de Fourier de la ligne AILES couplé au rayonnement synchrotron lors de l'étude spectroscopique des radicaux hydroxyle (OH) et mercaptan (SH).

La dernière partie rend compte d'expériences préliminaires de cinétique menées au sein du groupe THz et concerne la photolyse du formaldéhyde. Y est présentée également une caractérisation du rayonnement THz dans un milieu contenant des aérosols obtenus à partir d'une solution de chlorure de sodium.

Bibliographie

[1] S. Smith, J. West, and P. Kyle. Economically consistent long-term scenarios for air pollutant emissions. *Climatic Change*, 108 :619–627, 2011.

[2] P.S. Monks, C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M.L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R.S. Blake, K. Carslaw, O.R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G.J. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H.C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I.S.A. Isaksen, M.E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M.G. Lawrence, J.D. Lee, C. Liousse, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N. Moussiopoulos, J.J. Orlando, C.D. O'Dowd, P.I. Palmer, D.D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Pöschl, A.S.H. Prévôt, C.E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich,

K. Sellegri, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theloke, G.R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng, Ch. Vlachokostas, and R. von Glasow. Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, 43 :5268–5350, 2009.

[3] R. Atkinson. Atmospheric chemistry of VOCs and NO(x). *Atmospheric Environment*, 34(12-14) :2063–2101, 2000.

[4] L. Cirera, F. Cirarda, L. Palència, M. Estarlich, A. Montes-Martínez, P. Lorenzo, A. Daponte-Codina, and G. López-Abente. Mortality due to haematological cancer in cities close to petroleum refineries in spain. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1) :591–596, 2013.

[5] G. Krysztofiak, R. Thiéblemont, N. Huret, V. Catoire, Y. Té, F. Jégou, P.F. Coheur, C. Clerbaux, S. Payan, M.A. Drouin, C. Robert, P. Jeseck, J.-L. Attié, and C. Camy-Peyret. Detection in the summer polar stratosphere of pollution plume from east asia and north america by balloon-borne in situ CO measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(24) :11889–11906, 2012.

[6] B. Finlayson-Pitts, J.Jr Finlayson-Pitts, and J.N. Pitts. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, 1999.

[7] L.S. Rothman, I.E. Gordon, A. Barbe, D.Chris Benner, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L.R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W.J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, S.N. Mikhailenko, C.E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, J. Orphal, V.I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C.P. Rinsland, M. Rotger, M. Šimečková, M.A.H. Smith, K. Sung, S.A. Tashkun, J. Tennyson, R.A. Toth, A.C. Vandaele, and J. Vander Auwera. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(9-10) :533–572, June 2009.

[8] N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chédin, N.A. Scott, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, A. Barbe, A. Campargue, D. Chris Benner, Y. Benilan, B. Bézard, V. Boudon, L.R. Brown, L.H. Coudert, A. Coustenis, V. Dana, V.M. Devi, S. Fally, A. Fayt, J.-M. Flaud, A. Goldman, M. Herman, G.J. Harris, D. Jacquemart,

A. Jolly, I. Kleiner, A. Kleinböhl, F. Kwabia-Tchana, N. Lavrentieva, N. Lacome, L.-H. Xu, O.M. Lyulin, J.-Y. Mandin, A. Maki, S. Mikhailenko, C.E. Miller, T. Mishina, N. Moazzen-Ahmadi, H.S.P. Müller, A. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, D.T. Petkie, A. Predoi-Cross, C.P. Rinsland, J.J. Remedios, M. Rotger, M.A.H. Smith, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, R.A. Toth, A.-C. Vandaele, and J. Vander Auwera. The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(15) :2395–2445, 2011.

[9] H. M. Pickett, R.L. Poynter, E.A Cohen, M.L. Delitsky, J.C. Pearson, and H.S.P. Muller. Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60 :883–890, 1998.

[10] H.S.P. Muller, S. Thorwirth, D.A Roth, and G. Winnewisser. The cologne database for molecular spectroscopy, cdms. *Astron. Astrophys.*, 370 :L49–L52, 2001.

[11] Alain Dabas and Cyrille Flamant. *Les instruments de télédétection au sol*. Société météorologique de France, Paris, 2002.

[12] M. Claeyman, J.-L. Attié, V.-H. Peuch, L. El Amraoui, W. A. Lahoz, B. Josse, M. Joly, J. Barré, P. Ricaud, S. Massart, A. Piacentini, T. von Clarmann, M. Höpfner, J. Orphal, J.-M. Flaud, and D. P. Edwards. A thermal infrared instrument onboard a geostationary platform for CO and o_3 measurements in the lowermost troposphere : Observing system simulation experiments (OSSE). 4(8) :1637–1661, August 2011.

[13] S. Clark and EJR. Quartz. Gaia - ESA's galactic census,an esa communications production, 2012.

[14] Valerio Lattanzi. *Les molécules comme outils pour l'astrophysique et la cosmologie dans les bandes IRL/mm : des études au laboratoire aux observations*. PhD thesis, 2008.

[15] Jean-Louis Coutaz. *Optoélectronique térahertz*. EDP Sciences, 2008.

[16] W Gordy and R.L. Cook. *Microwave Molecular Spectroscopy*. Knovel, 1984.

[17] Christopher F. Neese, Ivan R. Medvedev, Grant M. Plummer, Aaron J. Frank, Christopher D. Ball, and Frank C. De Lucia. Compact Submillimeter/Terahertz gas sensor with efficient gas collection, preconcentration, and ppt sensitivity. *IEEE Sensors Journal*, 12(8) :2565–2574, 2012.

[18] F.C. De Lucia. The submillimeter : A spectroscopist's view. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 261(1) :1–17, 2010.

[19] D. Bigourd, A. Cuisset, F. Hindle, S. Matton, R. Bocquet, G. Mouret, F. Cazier, D. Dewaele, and H. Nouali. Multiple component analysis of cigarette smoke using THz spectroscopy, comparison with standard chemical analytical methods. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 86(4) :579–586, 2007.

[20] Herbert M. Pickett. THz spectroscopy of the atmosphere. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 3617 :2–6, 1999.

[21] C. M. Walmsley, C. Bertout, F. Combes, T. Forveille, and S. N. Shore. GREAT special feature. *A&A*, 542, 2012.

[22] B. Parise, F. Du, F.-C. Liu, A. Belloche, H. Wiesemeyer, R. Güsten, K. M. Menten, H.-W. Hübers, and B. Klein. Detection of OD towards the low-mass protostar IRAS 162932422. *A&A*, 542 :L5, 2012.

[23] R. Simon, N. Schneider, J. Stutzki, R. Güsten, U. U. Graf, P. Hartogh, X. Guan, J. G. Staguhn, and D. J. Benford. SOFIA observations of s106 : dynamics of the warm gas. *A&A special issue*, 542 :L12, 2012.

[24] B. Manfred, G. Wagner, G. de Lange, A. de Lange, BN. Ellison, MR. Harman, H. Murk, A.and Oelhaf, G Maucher, and C. Sartorius. Telis : Terahertz and submmw limb sounder – project summary after first successful flight. In *21st INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SPACE TERAHERTZ TECHNOLOGY, OXFORD*, 2010.

[25] M. Ekstrom, B. Eriksson, P.and Rydberg, and DP. Murtagh. First odin submillimeter retrievals in the tropical upper tropospher : humidity and cloud ice signals. *Atmos.Chem.Phys*, 2007.

[26] P. Ricaud, D. Alexandre, B. Barret, E. Le Flochmoën, E. Motte, G. Berthet, F. Lefèvre, and D. Murtagh. Measurements of mid-stratospheric formaldehyde from the Odin/SMR instrument. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 107(1) :91–104, 2007.

[27] http ://aramis.obspm.fr/ cidre/site/cidre.html.

[28] N. Shimizu, K. Kikuchi, T. Ikari, K. Matsuyama, A. Wakatsuki, S. Kohjiro, and R. Fukasawa. Absorption spectra of smoke emitted from heated nylon fabric measured with a continuous-wave sub-terahertz spectrometer. *Applied Physics Express*, 4(3), 2011.

[29] S. Oh and J.M. Andino. Kinetics of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with aliphatic alcohols in the presence of ammonium sulfate aerosols. *International Journal of Chemical Kinetics*, 33(7) :422–430, 2001.

[30] M. Sørensen, M.D. Hurley, T.J. Wallington, T.S. Dibble, and O.J. Nielsen. Do aerosols act as catalysts in the OH radical initiated atmospheric oxidation of volatile organic compounds ? *Atmospheric Environment*, 36(39-40) :5947–5952, 2002.

[31] N. Troscompt, A. Faure, S. Maret, C. Ceccarelli, P. Hily-Blant, and L. Wiesenfeld. Constraining the ortho-to-para ratio of H2 with anomalous H2CO absorption. *A&A*, 506(3) :1243–1247, November 2009.

[32] Th. De Graauw. The herschel-heterodyne instrument for the far-infrared (hifi). *Astron. Astrophys.*, 518, 2010.

[33] T. Steck, N. Glatthor, T. von Clarmann, H. Fischer, J. M. Flaud, B. Funke, U. Grabowski, M. Hoepfner, S. Kellmann, A. Linden, G. P. Stiller, and A. Perrin. Retrieval of global upper tropospheric and stratospheric formaldehyde (H2CO) distributions from high-resolution MIPAS-envisat spectra. *Atmospheric Chemistry and Physic*, pages 463–470, 2008.

[34] G. Dufour, S. Szopa, M. P. Barkley, C. D. Boone, A. Perrin, P. I. Palmer, and P. F. Bernath. Global upper-tropospheric formaldehyde : seasonal cycles observed by the ACE-FTS satellite instrument. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(12) :3893–3910, June 2009.

[35] V. Minier. Herschel,lumière sur les mondes enfouis de l'univers. *Reflets de la Physique, revue de la Société Française de Physique*, 17 :12–16, 2009.

[36] Rolf Guesten, Paul Hartogh, Heinz-Wilhelm Huebers, Urs U. Graf, K. Jacobs, Hans-Peter Roeser, Frank Schaefer, Rudolf T. Schieder, Ronald Stark, Juergen Stutzki, Peter Van der Wal, and Achim Wunsch. GREAT : the first-generation german heterodyne receiver for SOFIA. volume 4014, pages 23–30, 2000.

Première partie

Spectroscopie TéraHertz de Composés Organiques Volatils

Chapitre 1

Spectroscopie du formaldéhyde : Mesures de fréquences de transitions

Sommaire

1.1 Introduction 38

1.1.1 Intérêt atmosphérique de la spectroscopie THz du formaldéhyde 39

1.1.2 Intérêt sanitaire et méthode de détection en air intérieur 39

1.1.3 Intérêt astrophysique de la spectroscopie THz du formaldéhyde 41

1.1.4 Etat de l'art de la spectroscopie du formaldéhyde 41

1.2 Hamiltonien utilisé dans le cas de cette étude 43

1.3 Technique de photomélange 46

1.3.1 Présentation et historique du photomélange au laboratoire 46

1.3.2 Principe du photomélange 48

1.3.3 Génération de l'onde THz (section 1 et 2) 50

1.3.4 Détection et acquisition (section 4) 53

1.3.5 Environnement échantillon (section 3) 55

1.3.6 Métrologie de fréquence (Section 5) 55

1.3.7 Caractéristiques du spectromètre à onde continue du LPCA 58

1.3.8 Difficultés expérimentales 59
1.4 Conditions opératoires pour l'étude du formaldéhyde 59
1.5 Résultats 62
1.5.1 Traitement des spectres 62
1.5.2 Amélioration des paramètres moléculaires de l'état fondamental du formaldéhyde 64
1.5.3 Etats vibrationnels excités : exemples de performances du spectromètre THz par photomélange 67
1.6 Seuil de détection 72
1.7 Conclusion du chapitre 74

1.1 Introduction

Des transitions de rotation pure de la molécule de formaldéhyde, encore appelée méthanal, ont été enregistrées sur le banc de spectroscopie à onde continue dont le rayonnement TéraHertz est produit par technique de photomélange (méthode opto-électronique). D'une part, l'objectif de cette étude fut d'effectuer des mesures de fréquences de transitions inédites dans un domaine spectral où réside aujourd'hui encore de nombreuses lacunes dans les bases de données atmosphériques et astrophysiques. D'autre part, le spectromètre THz par photomélange associé à un système de métrologie de fréquence basé sur un peigne de fréquence permet d'atteindre un niveau de précision compétitif avec les transitions mesurées dans le domaine millimétriques (mesures par procédés électroniques). Dès lors, ces mesures de fréquences THz permettent une amélioration significative des paramètres spectroscopiques du formaldéhyde dans son état fondamental et potentiellement dans les états vibrationnels excités.
Avant de présenter le spectromètre qui a été utilisé pour cette étude ainsi que les résultats obtenus, il s'avère nécessaire de rappeler l'intérêt atmosphérique et astrophysique que peut apporter la spectroscopie rotationnelle concernant cette molécule ainsi que de s'intéresser à l'Hamiltonien utilisé pour la détermination de ses paramètres moléculaires.

1.1.1 Intérêt atmosphérique de la spectroscopie THz du formaldéhyde

Le formaldéhyde est un polluant primaire et secondaire de l'atmosphère et de l'air intérieur. Depuis 2004, il a été reconnu cancérigène avéré pour l'Homme par le CIRC (Centre International de la Recherche sur le Cancer) [1] .
Sa réactivité dans l'atmosphère conduit de manière indirecte à la production d'ozone troposphérique (puissant oxydant, dangereux pour la santé) et d'autre part contribue à la production de monoxyde de carbone (gaz toxique) ainsi qu'à celle du dioxyde de carbone (gaz à effet de serre)[2]. Les diverses sources et la réactivité du formaldéhyde dans l'atmosphère seront abordés de manière détaillée dans la section 5.1.2 de la dernière partie de cette thèse.

La spectroscopie THz est utile pour interpréter correctement les spectres IR. L'analyse des spectres IR par combinaison de différences a besoin de mesures de fréquences précises du spectre de rotation pure (énergies de transitions correspondant aux fréquences THz) pour une attribution des spectres de ro-vibration (IR) qui s'en trouve alors facilitée et fiabilisée [3].
Pour exemple, la mission MIPAS-Envisat qui a mesuré en 2003 le formaldéhyde dans notre atmosphère (haute troposphère et stratopause, pour des concentrations de l'ordre de la centaine de ppt) [4] via les ondes IR s'aide de spectres simulés pour la comparaison et l'interprétation des données enregistrées, ce qui implique une connaissance précise des transitions IR mais également la connaissance des niveaux d'énergie rotationnelle dans l'état fondamental, accessibles par la spectroscopie THz. On peut citer également la mission ACE [5] qui, entre Mars 2004 et Novembre 2006, a suivi par ondes IR (région des 2831 cm^{-1}) les variations saisonnières du formaldéhyde dans la troposphère supérieure.

1.1.2 Intérêt sanitaire et méthode de détection en air intérieur

L'électrophilie du formaldéhyde lui offre une interaction facile avec les fonctions hydroxyles et thiols des macromolécules de l'organisme, provoquant des lésions

parfois irréversible de l'ADN. Des dommages sur l'épithélium nasal peuvent être causés notamment pour une exposition chronique dépassant $10\mu g/m^3$ d'air, soit un taux de mélange de 8,5 ppb [6]. Il peut ainsi causer un cancer du nasophrynx. Cette valeur de $10\mu g/m^3$ d'air a été retenue en tant que valeur guide, la législation française impose pour Janvier 2025 que les établissements recevant du public n'excède pas cette teneur [7]. Malheureusement, les études [6],[8] montrent que bien souvent cette valeur est largement dépassée. La plupart des logements et lieux publics clos ont des teneurs en formaldéhyde souvent de l'ordre de $20\mu g/m^3$ (17 ppb), voire plus [8]. Pour certains lieux, des concentrations moyennes de $200\mu g/m^3$ (170 ppb) ont été enregistrés [6]. Bien souvent pour des raisons pratiques, les campagnes menées en air intérieur utilisent des cartouches imbibées de DNPH (DiNitroPhénylHydrazone) [9]. Ces méthodes chimiques sur cartouche DNPH, malgré une sensibilité de l'ordre de quelques ppb, ont l'inconvénient de voir des interférences avec les autres cétones et aldéhydes, ainsi qu'une saturation rapide en cas de taux d'humidité importants [10], d'où le développement de l'intérêt pour les méthodes optiques. Si l'on prend l'exemple d'expériences telles que la détection du formaldéhyde par diodes laser accordables par spectroscopie IR [11] qui offre une bonne sensibilité, comparables aux méthodes chimiques (à mieux que le ppb) , la limite de cette technique réside dans le fait qu'elle ne permet qu'une détection composant par composant. La spectroscopie THz permet une discrimination non ambiguë des polluants même s'ils sont issus d'une même famille chimique et la détection multi-composants peut se faire sur une plage de fréquence réduite, même de quelques centaines de MHz seulement [12]. La détection du formaldéhyde par voie THz pourrait permettre ainsi une détection qualitative et quantitative d'autres composés carbonylés sans problèmes d'interférences ou d'ambiguïté (voire aussi la détection d'autres polluants si la plage de fréquence est judicieusement bien choisie). Les techniques THz sont longtemps restées en partie « délaissées »car moins sensibles que les autres méthodes , cependant, les progrès techniques laissent bon espoir quant à la détection des polluants à des taux de mélange très faibles. En effet, ces dernières années la détection de traces dans le THz s'est développée, des niveaux au ppt sont envisageables. On peut ainsi citer les expériences menées en 2012 par *Neese et al*[13] qui grâce à une source électronique et une détection hétérodyne ont effectué une analyse multicomposants, en régime Doppler, dans un mélange de 32 gaz dont certains (comme CH_2DCN) présents en quantité de

seulement quelques dizaine de ppt.

1.1.3 Intérêt astrophysique de la spectroscopie THz du formaldéhyde

Le formaldéhyde (comme d'autres composés polaires d'intérêt astrophysique) possède des signatures intenses dans le domaine THz de par la possession d'un moment dipolaire important $\mu = 2.331 Debye$ [14]. Le formaldéhyde est d'un grand intérêt dans le domaine astrophysique car ce composé sert entre autres de « sonde »pour l'étude des nuages moléculaires [15], milieu d'où naissent les étoiles.

Les mesures de fréquences de transitions rotationnelles permettent de déterminer les paramètres spectroscopiques de la molécule. A titre d'exemples, il est possible d'améliorer des constantes de rotation ou encore de distorsion centrifuge, autant de paramètres qui permettent de décrire les niveaux d'énergies de la molécule. Dans le domaine THz, sont sondées des transitions moléculaires impliquant de hauts nombres quantiques (donc de hautes valeurs de J,Ka,Kc pour un rotateur asymétrique comme le formaldéhyde). Il est alors nécessaire de développer la distorsion centrifuge à des ordres élevés pour rendre compte de ces états [16].

Que ce soit par une approche empirique ou théorique, les études en laboratoire concernant la spectroscopie de rotation pure se place au cœur de la problématique environnementale et de la recherche astrophysique.

1.1.4 Etat de l'art de la spectroscopie du formaldéhyde

Concernant le formaldéhyde, les premières mesures dans la région de 1 THz-2,6 THz ont été menées en 1996 [17]. La précision sur la mesure des fréquences, était alors de l'ordre de quelques MHz. Combinées à des données comprises entre 8 et 460 GHz [18], ces nouvelles fréquences avaient permis une détermination de trois des neufs constantes octiques de l'Hamiltonien ainsi qu'une très grande amélioration sur les constantes sextiques. Les autres constantes octiques n'ont été mieux

connues qu'après une étude effectuée en 2000 [19] puis en 2003 [20]avec le spectromètre COSSTA (Cologne Sideband spectrometer for Terahertz Applications). L'investigation porta sur des domaines spectraux couverts par le spectromètre HIFI du télescope Herschel et les appareils embarqués de la mission SOFIA. Des transitions ont été enregistrées entre 0,830 et 0,957 THz puis entre 1,76 et 2,01 THz. La précision de 20 à 50 kHz sur ces mesures a permis d'améliorer la connaissance des paramètres moléculaires du formaldéhyde et notamment d'apporter une amélioration sur les constantes de distorsion.

Notre travail a consisté en la mesure d'une soixantaine de transitions de rotation pure (à l'état fondamental) dans une fenêtre de 0,7 à 1,75 THz, domaine non couvert par les expériences menées sur le spectromètre COSSTA mais couvert en partie par HIFI de Herschel et par GREAT de SOFIA. Les fréquences calculées dans cette fenêtre « vacante »étaient déterminées par interpolation. Pour palier aux dérives de l'interpolation, nous avons réalisé expérimentalement les mesures. Nos expériences ont été menées avec le spectromètre à onde continue du LPCA dont le rayonnement THz est généré par photomélange. Les transitions mesurées avec une précision de 30 à 50 kHz pour la plupart, ont permis l'amélioration de nombreux paramètres moléculaires. Nous avons pu démontrer que notre spectromètre était assez sensible pour effectuer, à température ambiante et à basse pression, la mesure de transitions rotationnelles pures dans les états vibrationnels excités ν_4, ν_6 et ν_3,entre 0,7 et 1,75 THz, qui ont, pourtant, des signatures de un à deux ordres de grandeurs moins intenses que les transitions dans l'état vibrationnel fondamental. La précision sur les mesures est de l'ordre de 50 à 80 kHz, comparables à celles obtenues à plus basses fréquences par d'autres techniques. Dans le domaine THz, nous pouvons ainsi citer les travaux de Margulès *et al.*[21]. Les auteurs ont étudiés via BWO (Back Wave Oscillator) asservi en phase les états vibrationnels excités ν_4, ν_6, ν_3 et ν_2 entre 160 et 600 GHz (avec une précision de 30 à 100 kHz) et entre 850 et 903 GHz (avec une précision de 50 à 200 kHz) grâce au spectromètre COSSTA.
Avant de présenter ce travail et de décrire le banc de spectroscopie qui nous a servi à mesurer des transitions de rotation pure du formaldéhyde, il convient d'effectuer quelques rappels de spectroscopie permettant d'appréhender la structure rotationnelle de ce COV.

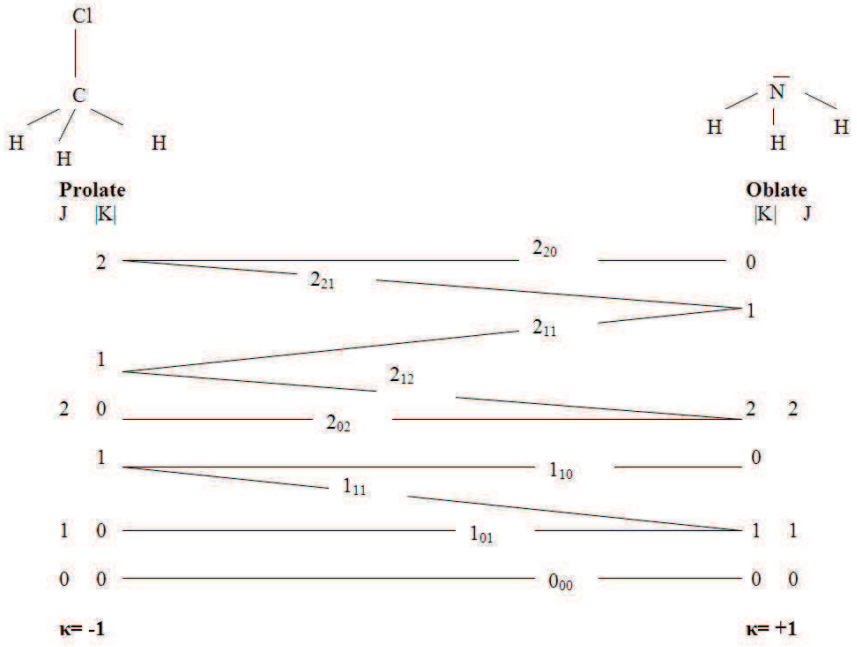


FIGURE 1.1: Diagramme de corrélation entre le cas du rotateur asymétrique et les cas extrêmes *oblate* et *prolate*.

1.2 Hamiltonien utilisé dans le cas de cette étude

Le degré d'asymétrie d'une molécule est représenté par le paramètre de Ray κ qui se calcule à partir des constantes de rotation A,B,C selon :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \tag{1.1}$$

Si κ=0 le degré d'asymétrie de la molécule est très élevé,si $\kappa = -1$ alors la molécule est considéré comme symétrique *prolate*, si $\kappa = +1$ alors elle est considérée comme symétrique *oblate*.

Il est possible d'établir un schéma de corrélation entre les niveaux d'énergies entre les deux cas limites et le cas du rotateur asymétrique comme sur l'exemple de diagramme donné figure 1.1

Dans le cas du formaldéhyde,A=281970.58 MHz, B=38833.987 MHz et C=34004.244 MHz, [19], de fait, κ=-0,91. Par conséquent, cette molécule est considérée comme une molécule quasi-symétrique prolate.

Les niveaux d'énergie rotationnelle de la molécule peuvent alors être décrits selon

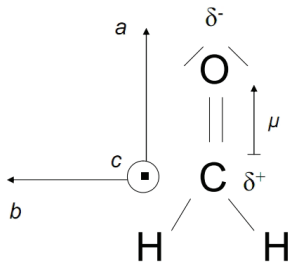


FIGURE 1.2: Représentation de Lewis de la molécule de formaldéhyde ainsi que de la représentation de son moment dipolaire total μ et de ses axes principaux d'inertie

Transitions	Δ J	Δ Ka	Δ Kc
Type a	0 ou $\pm$1 sauf 0-0	pair	impair
Type b	0 ou $\pm$1 sauf 0-0	impair	impair
Type c	0 ou $\pm$1 sauf 0-0	impair	pair

TABLE 1.1: Règles de sélection pour les transitions de rotation pure concernant les molécules asymétriques

les nombres quantiques J, Ka et Kc. Ka et Kc étant respectivement les résultantes de la projection de J sur les axes d'inertie a et c de la molécule (Figure 1.2[22]). Pour une transition rotationnelle pure donnée, nous prendrons la convention suivante :
$J'_{Ka',Kc'} \leftarrow J''_{Ka'',Kc''}$ pour décrire une transition d'un état de départ J'', Ka'' et Kc'' vers un état de plus haute énergie décrit par J', Ka', Kc'.
Les règles de sélection pour un rotateur asymétrique sont décrites dans le tableau 1.1. Dans le cas du formaldéhyde, nous avons enregistrés des transitions de type a.

Pour les ajustements et les calculs de paramètres moléculaires, il est nécessaire de travailler avec un Hamiltonien dit « réduit ». Dans notre cas, nous avons choisi de se placer dans le cas de la réduction de type S des rotateurs asymétriques qui s'est avérée la mieux adaptée pour cette étude. L'Hamiltonien de distorsion s'écrit sous une forme comparable à un développement limité. Etant allés jusqu'aux

termes d'ordre huit dans l'ajustement de paramètres moléculaires, nous décrirons l'Hamiltonien jusqu'à cet ordre. Ainsi l'Hamiltonien réduit H^S peut s'exprimer :

$$H^S = H_r + H^4 + H^6 + H^8 \tag{1.2}$$

Où H_r est l'hamiltonien du rotateur rigide et H^n l'hamiltonien de distorsion centrifuge du $n$ième ordre. Avec :

$$\begin{aligned} H^4 &= -D_J P^4 - D_{JK} P^2 P_z^2 - D_K P_z^4 \\ &\quad + d_1 P^2 (P_+^2 + P_-^2) + d_2 (P_+^4 + P_-^4) \end{aligned} \tag{1.3}$$

D_J, D_{JK}, D_K, d_1,d_2 sont les cinq constantes quartiques indépendantes de distorsion centrifuge. Ces termes sont exprimés en kHz dans le tableau 1.6.

$$\begin{aligned} H^6 &= H_J P^6 + H_{JK} P^4 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 + H_K P_z^6 \\ &\quad + h_1 P^4 (P_+^2 + P_-^2) + h_2 P^2 (P_+^4 + P_-^4) + h_3 P^6 \end{aligned} \tag{1.4}$$

Les constantes de l'équation précédente sont exprimés en Hz dans le tableau 1.6 et représentent les sept constantes sextiques.

$$\begin{aligned} H^8 &= L_J P^8 + L_{JJK} P^6 + L_{JK} P^4 P_z^4 + L_{KKJ} P^2 P_z^6 + L_K P_z^8 \\ &\quad + l_1 P^6 (P_+^2 + P_-^2) + l_2 P^4 (P_+^4 + P_-^4) \\ &\quad + l_3 P^2 (P_+^6 + P_-^6) + l_4 (P_+^8 + P_-^8) \end{aligned} \tag{1.5}$$

Les constantes L sont exprimées en mHz et l en μHz. Elles représentent les constantes octiques.
Pour la détermination des constantes sextiques et octiques, il est nécessaire de mesurer des transitions à hautes valeurs de J, Ka et Kc. Une précision inférieure au MHz sur les mesures de fréquence de transitions est nécessaire pour pouvoir les coupler aux données micro-ondes et sub-millimétriques issues de spectromètres tout électronique.

1.3 Description du spectromètre à onde continue THz par photomélange

1.3.1 Présentation et historique du photomélange au laboratoire

Le choix du LPCA fut de s'orienter vers une expérience de photomélange (méthode opto-électronique) qui présente à ce jour pour une très haute résolution, la plus grande accordabilité (0,3 -3,5 THz) mais ce au prix d'une grande complexité technologique. Ce type d'expérience nécessite en effet des compétences dans divers domaines, notamment dans ceux des semiconducteurs, des lasers ou encore de la métrologie de fréquence. La proximité de l'IEMN (Institut de l'Electronique,de Microélectronique et de Nanotechnologie) fut un élément décisif dans ce choix, puisque cette technique nécessite des transducteurs optoélectroniques très spécifiques.

Le spectromètre utilisé dans ce travail est présenté figure 1.3. Le spectromètre décrit ici est le fruit d'années de recherche et d'optimisation (Tableau 1.2). Les premières sources optiques utilisées étaient des laser Ti :Sa où une cavité Pérot-Fabry (PF) permettait la stabilisation en fréquence. Ce banc de spectroscopie permettait d'atteindre une résolution spectrale de 5 MHz [23] mais associée à une dérive lente de 30 MHz par heure. L'acquisition de diodes lasers à cavité étendue (DLCE) émettant dans l'infrarouge proche (aux alentours de 780 nm) a permit de gagner en simplicité d'utilisation. Un système commercial Cosy® permettait de stabiliser les diodes sur une transition du Rubidium et un système commercial iScan® contrôlait l'accordabilité des diodes. La connaissance de la fréquence des lasers se faisait également par le biais d'un système commercial (mesureur de longueur d'onde Burleigh®) et ce à 100 MHz près. Cependant, les spécifications de l'ensemble et notamment la métrologie de fréquence n'étaient pas compatibles avec la spectroscopie THz haute résolution. Pour une meilleure précision sur la fréquence laser, notre groupe s'est alors intéressé au système de métrologie dont le principe repose sur l'utilisation d'un « peigne »de fréquence généré par les impulsions d'un laser femtosecondes. « Peigne de fréquence »sera par la suite abrégé en « FC »de l'acronyme anglais « Frequency Comb ». Cette nouvelle technique de métrologie de fréquence assurait une très bonne précision sur les fréquences (de

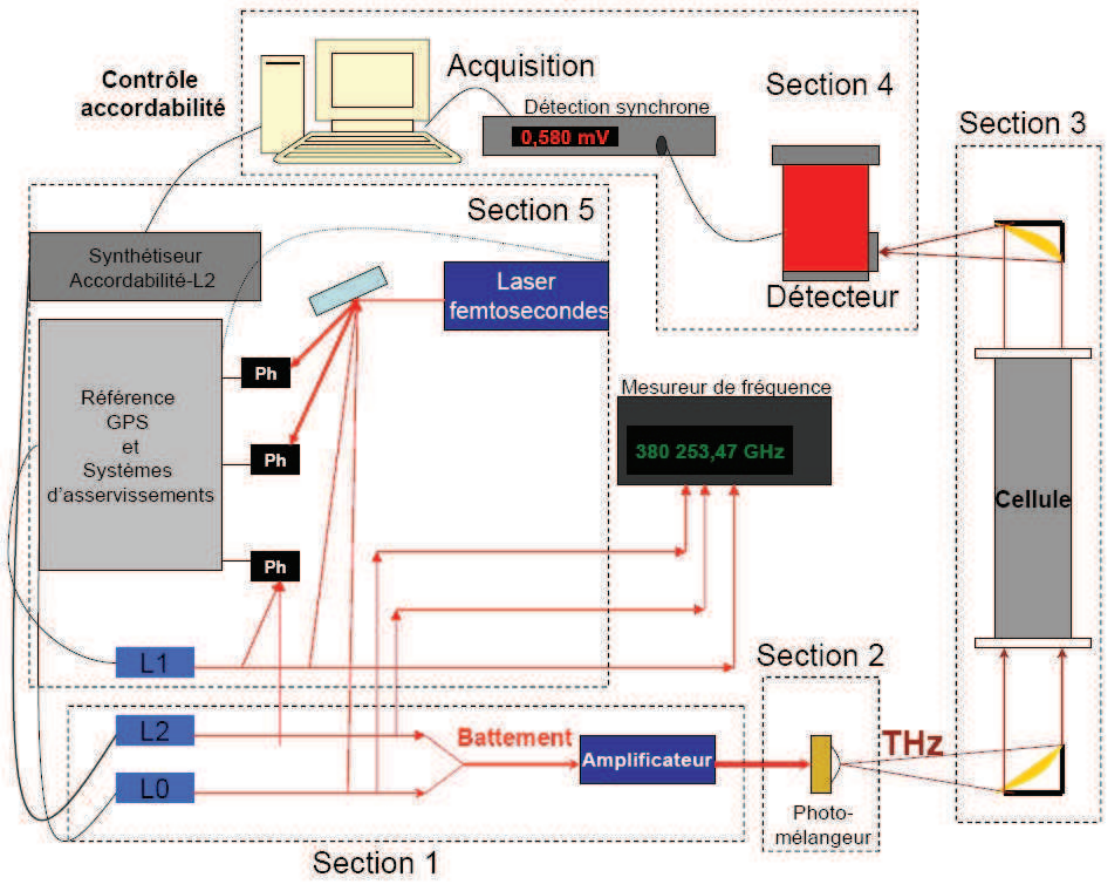


FIGURE 1.3: Représentation schématique du banc de spectroscopie THz à onde continue par photomélange. Ph est ici l'abréviation utilisée pour photodiode, L1, L2 et L0 sont respectivement les trois diodes laser à cavité étendue utilisées pour cette expérience. Section 1 : sources optiques, Section 2 : Photomélangeur, Section 3 : Environnement échantillon, Section 4 : Détection et acquisition, Section 5 : Métrologie de fréquence

l'ordre de quelques kHz) mais n'offrait qu'une faible accordabilité continue (accordabilité disponible pour un asservissement donné des diodes sur le peigne) d'une dizaines de MHz seulement.

Lors de mon arrivée au laboratoire, l'équipe en était au stade de vouloir augmenter l'accordabilité continue du spectromètre à l'aide d'une troisième diode laser. Il a donc fallu faire un travail important de réglages optiques et de maîtrise des para-

Année	Instrumentation	Précision	Accordabilité continue	Réf
2004	Lasers Ti-Sa	100 MHz	quelques GHz	[23]
2008	2 DLCE	100 MHz	2 GHz	[25]
2009	2 DLCE + FC	dizaine de kHz	dizaine de MHz	[26]
2010	FC + 3 DLCE	dizaine de kHz	330 MHz	[24],[27]

TABLE 1.2: Evolution du banc de spectroscopie THz à onde continue par technique de photomélange du LPCA entre 2007 et aujourd'hui. La « précision »désigne la précision accessible sur la fréquence de transition lors de l'enregistrement d'une raie sur le spectromètre. L'accordabilité continue est à bien différencier de l'accordabilité totale du spectromètre qui est, pour chaque expérience décrite ici, comprise entre 0,3 THz et 3,5 THz .

mètres optiques et électroniques supplémentaires. L'accordabilité continue offerte par notre dispositif à trois diodes est supérieur à 330 MHz, ce qui fit l'objet d'une publication [24].

Avant de présenter chaque section de l'expérience, il convient d'exposer le principe de la technique de photomélange, le lecteur pourra se référer entre autres à deux ouvrages qui y sont consacrés : [28] et [29].

1.3.2 Principe du photomélange

Il s'agit de convertir un battement (équation 1.6) à partir de deux sources optiques qui émettent un rayonnement à des longueurs d'onde proches en fréquence, de même polarisation mais dont la différence de fréquence correspond à la fréquence THz voulue. Le battement optique, obtenu par superposition spatiale des deux rayonnements sources, illumine un dispositif semi-conducteur (un photodétecteur, appelé ici photomélangeur) qui se doit d'avoir des porteurs de charges dont la durée de vie est compatible avec les fréquences THz. Ainsi, pour des fréquences de l'ordre de 1 THz, il faut des durées de vie $\tau = \frac{1}{1.10^{12}} = 1$ps. La résistivité du dispositif semi conducteur est alors modulée à la fréquence THz. Il y a génération d'un photocourant qui, connecté à une antenne, permet l'émission de l'onde THz (Figure 1.4).

La conversion du battement optique en rayonnement THz est possible de part

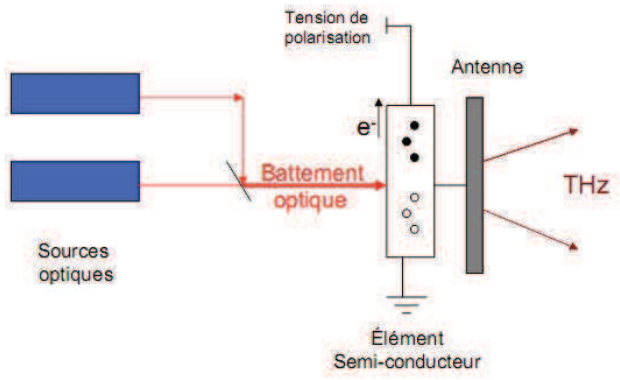


FIGURE 1.4: Schéma de principe de la génération d'ondes THz par technique de photomélange

l'exploitation de la non-linéarité de photodétection du semi-conducteur utilisé. La puissance instantanée résultant de la superposition spatiale des deux faisceaux sources, de puissances respectives P_1 et P_2 peut s'écrire [28] :

$$P_{opt} = P_1 + P_2 + 2\sqrt{P_1.P_2}.cos(2\pi.\Delta\nu.t) \tag{1.6}$$

$\Delta\nu$ étant la différence de fréquence entre chacune des sources optiques. En toute rigueur un terme de somme des fréquences devrait apparaître dans cette équation mais les porteurs de charges ont une durée de vie trop longue pour la composante somme des fréquences, les photodétecteurs utilisés sont ici trop lents.
La puissance optique module la conductivité du semi-conducteur et induit alors un photocourant d'intensité I. Cependant l'efficacité de la conversion diminue lorsque $\Delta\nu$ augmente de part des processus de génération-recombinaison subis par les porteurs de charges. Le photocourant peut s'exprimer selon [28] :

$$I = I_{dc}(1 + \frac{cos(2\pi.\Delta\nu.t)}{\sqrt{1 + (2\pi.\Delta\nu.\tau)^2}}) \tag{1.7}$$

I_{dc} est un courant produit par les deux sources optiques et est mesurable par l'usage d'un ampèremètre. Améliorer le photocourant pour une $\Delta\nu$ donnée revient à maximiser I_{dc}. On remarque une fréquence de coupure égale à $\frac{1}{2\pi\tau}$, soulignant l'importance du bon choix du matériau semi-conducteur afin de privilégier la bande

spectrale accessible.
Une antenne, reliée à la source de courant ainsi réalisée, permet l'émission de l'onde THz. La source de courant est alors chargée par une impédance Z. Cette dernière étant constituée par une capacité C en parallèle avec une impédance de rayonnement R. La figure 1.5 présente un schéma du circuit électrique équivalent. Nous admettons ici que la puissance THz rayonnée s'exprime telle que [30] :

$$P_{THz} = \frac{1}{2}.\frac{I_{dc}^2.R}{(1+(2\pi.\Delta\nu.R.C)^2)(1+(2\pi\Delta\nu.\tau)^2)} \tag{1.8}$$

On observe une seconde fréquence de coupure caractéristique des éléments de l'antenne et égale à $\frac{1}{2\pi.R.C}$, cette dernière devant également ne pas empêcher la production du signal THz dans le domaine de fréquence souhaité.

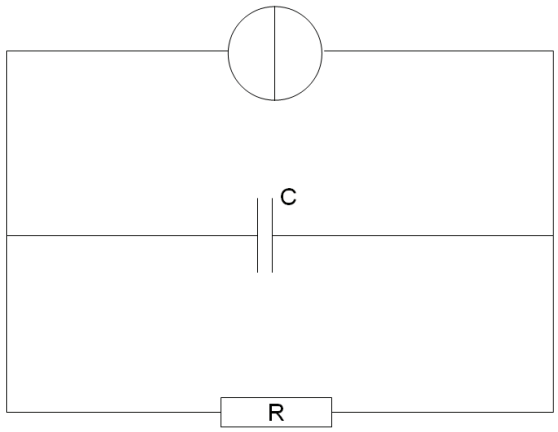


FIGURE 1.5: Schéma du circuit électrique équivalent à l'antenne. R et C symbolise respectivement l'impédance de rayonnement et la capacité.

1.3.3 Génération de l'onde THz (section 1 et 2)

La toute première partie du dispositif (Figure 1.6) regroupe les sources optiques ainsi que deux isolateurs de Faraday et un amplificateur. Les sources optiques sont deux diodes lasers à cavité externe (DLCE) émettant dans l'infrarouge proche (780 nm). Dans cette section, un jeu de miroirs et de lames séparatrices permettent la superposition spatiale des faisceaux issus des diodes laser. Une partie des faisceaux émergeant de la lame séparatrice, représentée sur le schéma par l'ellipse en trait

pointillés, est envoyée vers un mesureur de longueur d'onde commercial qui permet de vérifier les fréquences respectives des lasers (à 50 MHz près) de sorte à les régler grossièrement à la différence de fréquence correspondant à la fréquence THz désirée. Pour chacune des diodes, une lame sous incidence de Brewster prélève quelques pour cent de la puissance du laser considéré et l'envoie en direction de la section 5 qui concerne les systèmes de stabilisation et de balayage en fréquences qui seront explicités ultérieurement. Les isolateurs de Faraday évitent des rétro-réflexions perturbantes dans les sources lasers. Cependant, une perte de puissance des faisceaux lasers y est associée. De fait, pour des puissances entrantes de l'ordre de 30 mW, on obtient en sortie des deux isolateurs des puissances de 18mW. L'amplificateur permet de gagner un facteur 3 sur les puissances optiques en sortie des isolateurs, nous avons ainsi la possibilité d'envoyer un faisceau d'une puissance de 50 à 60 mW sur le photomélangeur. Au-delà d'une telle puissance ce dernier serait détruit [30]. Un chopper module en amplitude le battement optique et de fait, la puissance THz, permettant l'utilisation d'une détection synchrone.

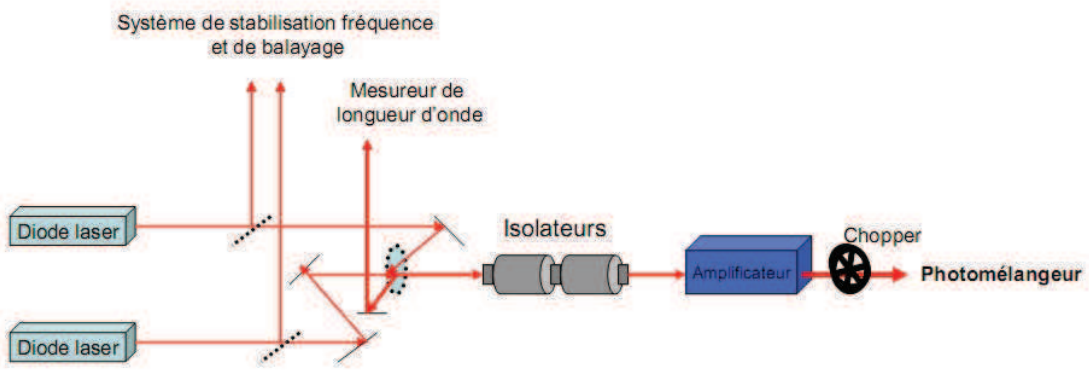


FIGURE 1.6: Détails de la section 1 du banc de spectroscopie

La deuxième section concerne le photomélangeur. A ce jour les meilleures opportunités sont les dispositifs à base d'Arsénuire de Gallium épitaxié à basse température (GaAs-LT) qui présentent des temps de vie de porteurs de charges très courts , de l'ordre de 0,5 ps, compatibles avec les fréquences THz visées, ainsi que d'une grande mobilité (environ 200 $cm^2/(V.s)$) et nécessite de travailler avec des sources

optiques de longueurs d'onde inférieures à 853 nm. Ce matériau spécifique nécessite pour nous une collaboration extrêmement étroite avec l'IEMN. Dans notre cas, et afin de préserver l'accordabilité du spectromètre, nous avons fait le choix d'utiliser un photomélangeur de structure planaire en forme de peigne interdigité associé à une antenne spirale (Figure 1.7). L'utilisation d'un tel photomélangeur permet d'obtenir des puissances pouvant atteindre 1μW autour de 1 THz. Cependant avec de nouveaux dispositifs tels que l'utilisation d'un cavité résonnante métal-métal Fabry-Perot, des puissances de l'ordre de 0,1 mW pourraient être atteintes à 1THz [31].

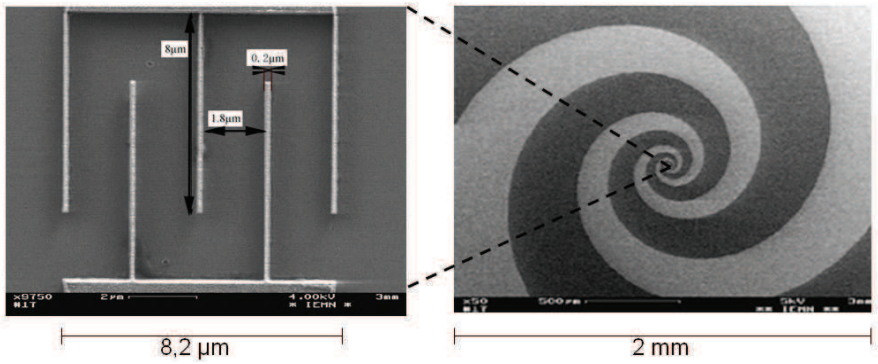


FIGURE 1.7: Electrodes interdigitées (à gauche) et antenne spirale (à droite), images de l'IEMN.

La focalisation, du faisceau résultant en sortie d'amplificateur, sur le photomélangeur, est assurée par une lentille hémi-sphérique de focale 25 mm. La position du photomélangeur est ajustée sur le faisceau ainsi focalisé à l'aide de platines micrométriques. L'optimisation se fait par le suivi de la mesure du photocourant délivré par le photomélangeur lorsqu'il est suffisamment illuminé par le battement et qu'il est polarisé,en pratique, par une tension de l'ordre de 15 V. Les ordres de grandeurs de valeurs de photocourant obtenues sont de 0,3mA à 0,7mA. En deçà de 0,25mA la puissance THz résultante n'est pas exploitable et au delà de 0,7 mA les photomélangeurs utilisés ont été détruit par une densité d'énergie incidente trop importante à laquelle s'ajoute une énergie par effet Joule n'ayant pu être suffisamment dissipée.
En raison de la nature du substrat qui possède un indice de 3,6 ; l'angle limite de réflexion totale est de 16° seulement. De fait, une grande partie des rayons THz

sont alors prisonniers du substrat. Il convient alors d'utiliser une lentille de silicium haute résistivité, d'indice similaire au substrat (au dixième près), qui permet de rendre artificiellement le substrat d'épaisseur infinie. La lentille utilisée ici est hyperhémisphérique. Elle est caractérisée par le rayon R de la sphère dans laquelle elle a été conçue et de son extension d, de sorte que $d = R/n$ avec n indice du milieu. Ainsi notre lentille de Si a les caractéristiques R=5mm et d=1,4mm. Cette géométrie de lentille semble être la plus adaptée pour faire émerger un maximum de rayons THz [32].



FIGURE 1.8: Rayons THz piégés par le substrat (à gauche) libérés du substrat grâce à l'usage d'une lentille hyperhémisphérique de Silicium (à droite)

1.3.4 Détection et acquisition (section 4)

En pratique nous avons la possibilité d'utiliser deux types de détecteurs : un bolomètre ou une diode Schottky dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.3.
Le bolomètre (Figure1.9) est un détecteur thermique qui nécessite un refroidissement à l'He liquide. Peu rapide, il est capable de travailler sur une très large gamme spectrale limitée par un filtre optique à l'entrée du cryostat. Extrêmement sensible, avec une NEP (Noise Equivalent Power) de l'ordre de $2\text{pW}/\sqrt{Hz}$, il s'avère très encombrant et coûteux dans son fonctionnement.

La diode Schottky (Figure1.9) quant à elle est beaucoup plus petite, facilement transportable et ne nécessite pas d'être refroidie. Elle est réalisée à partir

Détecteur	Réponse (V/W)	Temps de réponse (ms)	NEP ($pW/\sqrt{Hz}$)	Fréquences couvertes (THz)
Bolomètre (Si)	12 000	1	2	0,150-150
Schottky WR1.2	250	$\ll 1$	16[a]	0,6-0,9

TABLE 1.3: Caractéristiques des détecteurs utilisés. NEP est l'acronyme anglais de Noise Equivalent Power , ce paramètre permet d'évaluer et de comparer le bruit entre différents détecteurs. Les valeurs données dans ce tableau sont à titre indicatif.
[a]D'après le site du constructeur vadiodes.com

d'une jonction métal-semi-conducteur et possède un seuil de tension direct très faible. Cependant sa plage de fréquence de détection est limitée à deux voire trois centaines de GHz. Cette limitation est due aux caractéristiques intrinsèques de la diode ainsi qu' à la géométrie et aux dimensions du guide d'onde. Plus la fréquence à détecter est élevée , plus le guide se doit d'être petit. Au laboratoire nous avons une diode Schottky de détection de chez Virginia Diodes® , modèle WR 1.2, couvrant un domaine de fréquence allant de 0.60 THz à 0.9 THz. Il faut noter que ce type de composant est très fragile face aux décharges électrostatiques.

L'acquisition des données se fait par le biais d'une détection synchrone reliée au détecteur. Par le port GPIB de la détection synchrone lui-même connecté à un ordinateur , les données sont enregistrées par un programme élaboré sur le logiciel LabView ®.

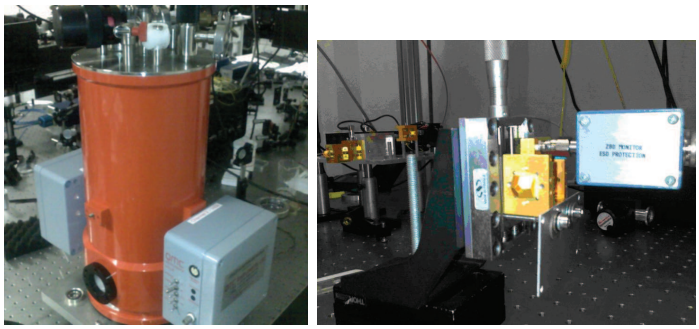


FIGURE 1.9: Bolomètre (à gauche) et diode Schottky (à droite)

1.3.5 Environnement échantillon (section 3)

Cette section sera exposée au cas par cas dans chaque chapitre dans un paragraphe consacré aux conditions opératoires. On peut cependant en dire quelques mots concernant les optiques au voisinage de la cellule. Dans le cas de l'emploi d'une cellule simple passage, un premier miroir parabolique collimate le faisceau THz émergeant de la lentille de Si au travers de la cellule qui contient l'échantillon gazeux étudié. Un deuxième miroir parabolique en sortie de cellule focalise le faisceau sur le détecteur. Dans le cas d'une cellule multipassage (Figure 1.12) , le premier miroir parabolique doit permettre de focaliser le faisceau THz sur la fenêtre d'entrée de la cellule multipassage.

Après avoir exposé les différents éléments relatifs à l'expérience de photomélange, il convient à présent de s'intéresser plus particulièrement à la section 5 qui regroupe les éléments nécessaires à la métrologie de fréquence.

1.3.6 Métrologie de fréquence (Section 5)

Pourquoi la métrologie de fréquence ?

En travaillant en régime Doppler, les largeurs de raies de la plupart des petites molécules polaires n'excèdent pas quelques MHz. La pureté spectrale du spectromètre se doit donc d'être bien inférieure à cette largeur Doppler. La précision nécessaire sur le pointé de la fréquence de transition se doit alors également d'être inférieure à la largeur de la raie. Pour exemple, la pleine largeur Doppler à mi-hauteur d'une raie pour le formaldéhyde à une fréquence de 1 THz est de 2,25 MHz à température ambiante. De fait, la pureté spectrale se doit d'être inférieure au MHz. Pour avoir une telle précision sur le pointé de fréquence, il faut connaître la fréquence de l'onde THz à mieux que 1 MHz, soit le même ordre de grandeur sur les fréquences de nos lasers. Etant donné que : $\frac{1THz}{1MHz} = 10^9$; il y a donc besoin d'une précision relative de plus de 1 milliardième qui n'est pas accessible commercialement à ce jour.

Principe de la métrologie de fréquence par utilisation d'un laser femtosecondes

Jusqu'aux débuts des années 2000, seuls quelques groupes de part le monde étaient capables de mesurer précisément la fréquence d'une radiation laser. La difficulté étant de faire le lien entre l'étalon de la seconde (horloge à césium) et la fréquence laser à mesurer. De telles expériences nécessitaient d'importantes installations (facilités nationales) et des équipes dédiées à de telles mesures.
C'est alors que fut proposé par Theodore.W.Hänsch et John Hall, d'employer un laser femtoseconde en tant que peigne de fréquences [33].

La transformée de Fourier d'un train d'impulsions optiques ultrabrèves très régulièrement espacées dans le temps forme un peigne de fréquence. La fréquence qui sépare deux composantes voisine du peigne correspond au taux de répétition du laser femtosecondes $\nu_{rép}$, gouverné par sa longueur de cavité. Dès lors, il s'agit d'exploiter ce peigne de fréquence comme une réglette afin de mesurer et même de verrouiller la différence de fréquence de deux lasers. La différence de fréquence THz recherchée ν_{THz} est donc un multiple du taux de répétition plus deux fréquences « offset ». Il reste à les mesurer toutes ensembles. $\nu_{rép}$ peut être mesurée avec une simple photodiode.
ν_{PLL1} (la différence de fréquence entre une première diode laser et une dent du peigne) et ν_{PLL2} (de même avec une deuxième diode laser) sont obtenus par un nouveau battement entre le laser et la dent du peigne de fréquence la plus proche. Ce battement peut ensuite être comparé à celle d'un synthétiseur afin d'asservir en fréquence ce battement. Un système de boucle à verrouillage de phase (PLL : Phase Locking Loop) permet une rétroaction sur les diodes laser de sorte à les maintenir à la même différence de fréquence. L'accordabilté pour effectuer l'expérience de spectroscopie est obtenue ensuite en modifiant légèrement la fréquence des synthétiseurs, c'est-à-dire en jouant sur le battement entre les diodes lasers et les composantes du peigne.

Métrologie à trois diodes

Cependant, avec la métrologie à deux diodes, l'accordabilité offerte n'est que de 10 MHz car limitée par la présence de filtres électroniques nécessaire pour sélectionner le « bon »battement. L'ajout d'une troisième diode laser permet d'augmenter l'accordabilité utile du spectromètre . La figure 1.10 représente schématiquement les différents battements asservis sur le peigne de fréquence. L'accordabilité continue de notre banc est de l'ordre de 330 MHz [24]. Les deux premières diodes lasers L0 et L1 sont chacune asservies sur une dent du peigne et la troisième diode L2 est ,quant à elle, asservie sur la diode L1. Un exemple de battement est présenté figure 1.11.

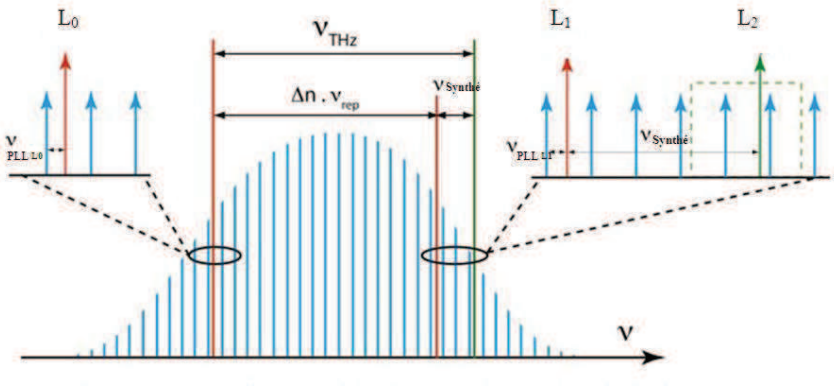


FIGURE 1.10: Schéma de principe de la métrologie de fréquence à trois diode [24]

La différence de fréquence entre L1 et L2 est contrôlée par un synthétiseur de fréquence $\nu_{synthé}$.
La fréquence ν_{THz} vaut alors :

$$\nu_{THz} = n.\nu_{rép} + \nu_{synthé} \tag{1.9}$$

Le taux de répétition $\nu_{rép}$ est connu au dixième de Hertz près. Tous les synthétiseurs utilisés sont asservis sur un signal de grande stabilité, à savoir, sur un système GPS (Global Positioning System). La précision absolue de la fréquence du rayonnement THz produit dépend de l'efficacité des PLLs et peut être de l'ordre de quelques Hertz. Dès lors, la précision sur la mesure d'une fréquence de transition moléculaire

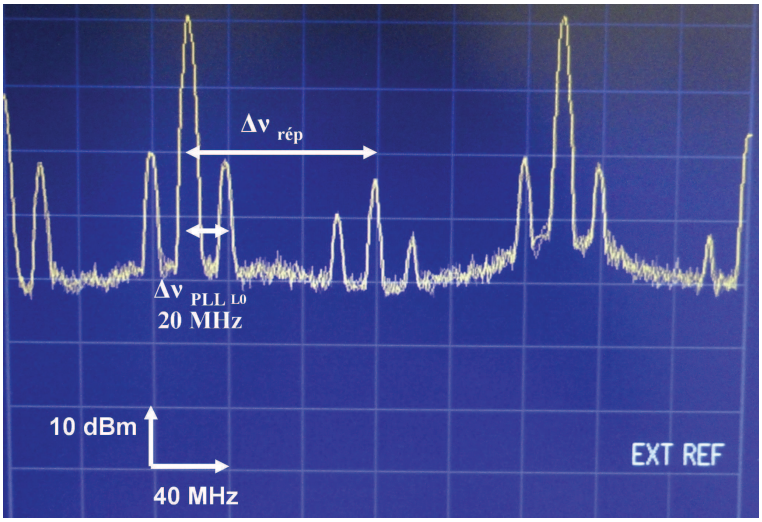


FIGURE 1.11: Photographie de l'écran de l'analyseur de spectre du signal reçu par une photodiode éclairée par le peigne de fréquence et la diode laser L0.

dépend essentiellement du rapport signal sur bruit (S/B) du spectre (Equation 1.10).
Pour exemple, la meilleure précision obtenue avec ce spectromètre concernant le pointé d'une raie est de l'ordre de 10 kHz [26].

1.3.7 Caractéristiques du spectromètre à onde continue du LPCA

Le tableau 1.4 résume les spécifications techniques du spectromètre THz-photomélange tel qui l'est à ce jour. L'ordre de grandeur sur la précision a de la fréquence en fonction du S/B peut être obtenu à partir de la formule empirique faisant intervenir la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ de la raie enregistrée :

$$a = \frac{\Delta\nu}{2.S/B}. \tag{1.10}$$

Notons que les résultats obtenus par cette méthode coïncident avec nos estimations par calcul d'écart-types, lorsque, le cas échéant, nous avons plusieurs mesures d'une même transition.

Accordabilité	0.1 THz à 3,5 THz
Accordabilité continue	330 MHz
Résolution [a]	<100 kHz
Précision ultime sur la fréquence	quelques Hz
Précision pour un S/B=50	30 kHz*
Précision pour un S/B=10	150 kHz*

TABLE 1.4: Caractéristiques du spectromètre à onde continue THz-photomélange du LPCA
[a] Dépend de l'efficacité des PLLs et de leur rapidité. * Valeurs estimées pour des fréquences de 1 THz enregistrées en régime Doppler .

1.3.8 Difficultés expérimentales

Avec de tels procédés technologiques, nombreuses sont les difficultés liées à l'expérimentation dont il faut tenir compte :

- L'alignement du photomélangeur de dimension micrométrique
- Les sauts de mode des diodes lasers
- La recherche d'une plage de fréquence commune pour L1 et L2 pour laquelle les deux lasers soient stables
- La recherche d'un mode stable pour le laser femtoseconde
- La conservation de l'asservissement du laser femtoseconde pendant l'expérience de spectroscopie.

  Compte tenu de ces difficultés, il n'est pas rare qu'il faille une journée complète pour enregistrer seulement quelques transitions.

1.4 Conditions opératoires pour l'étude du formaldéhyde

Le formaldéhyde a été obtenu en chauffant du paraformaldéhyde de pureté 99.95 % (Aldrich®) qui se présente sous forme de poudre blanche et qui n'est autre qu'un assemblage polymère de formaldéhyde dont la thermodécomposition donne principalement du formaldéhyde et de l'eau. Le formaldéhyde

gazeux est envoyé dans la cellule, la pression y est suivie via une jauge capacitive fonctionnant de 0,0001 mbar à 1,1 mbar et dont la précision est de 0,25 % sur les valeurs qu'elle annonce.
Il est important de travailler à des pressions partielles en formaldéhyde inférieures à 0,7 mbar d'une part pour éviter les phénomènes de repolimérisation du formaldéhyde [34] , [35], et d'autre part, pour rester en régime Doppler et avoir toutes les chances de résoudre les transitions qui seraient proches de quelques MHz seulement et qui ne seraient alors pas distinguables en régime collisionnel. Typiquement nous avons travaillé à des pressions allant de 20 à 80 μbar pour les transitions dans l'état fondamental et de 80 à 160 μbar pour les transitions dans les états vibrationnels excités.
Dans le cas de l'étude des transitions rotationnelles dans l'état vibrationnel fondamental, les forces de raies sont assez importantes pour utiliser une cellule simple-passage d'une longueur de 60 cm. Cette cellule est en acier inoxydable, fermée par des fenêtres de Teflon transparentes au THz (avec une absorption du signal THz très faible, de l'ordre de 1 %).

Cellule multipassage Dans les états vibrationnels excités, les forces de raies des transitions sont beaucoup plus faibles que pour une même transition rotationnelle dans l'état fondamental, d'un facteur dix à cent. L'usage d'une cellule multipassage de type White avec un trajet optique de 8,8m a alors été nécessaire. Cette cellule est à l'origine destinée à un usage dans l'Infra-rouge mais dont l'utilisation dans le domaine THz s'est tout de même avérée possible. Dans ce cas, le faisceau TéraHertz incident sur la cellule se doit d'être convergeant (et non collimaté comme dans le cas d'une cellule simple passage). Il convient d'expliquer ce qu'est une cellule de type White (Figure 1.12).

Un miroir plan à 45 degrés (P1) avant l'entrée de la cellule permet d'envoyer le faisceau incident à l'intérieur de cette dernière. A une extrémité de la cellule , se situent deux miroirs concaves (M1 et M3), à l'autre extrémité, se trouve un troisième miroir concave (M2) positionné de sorte à ce que tout faisceau partant du miroir M1 puisse se focaliser sur M2 et puisse atteindre le miroir M3. Un miroir de sortie similaire au miroir d'entrée permet d'en-

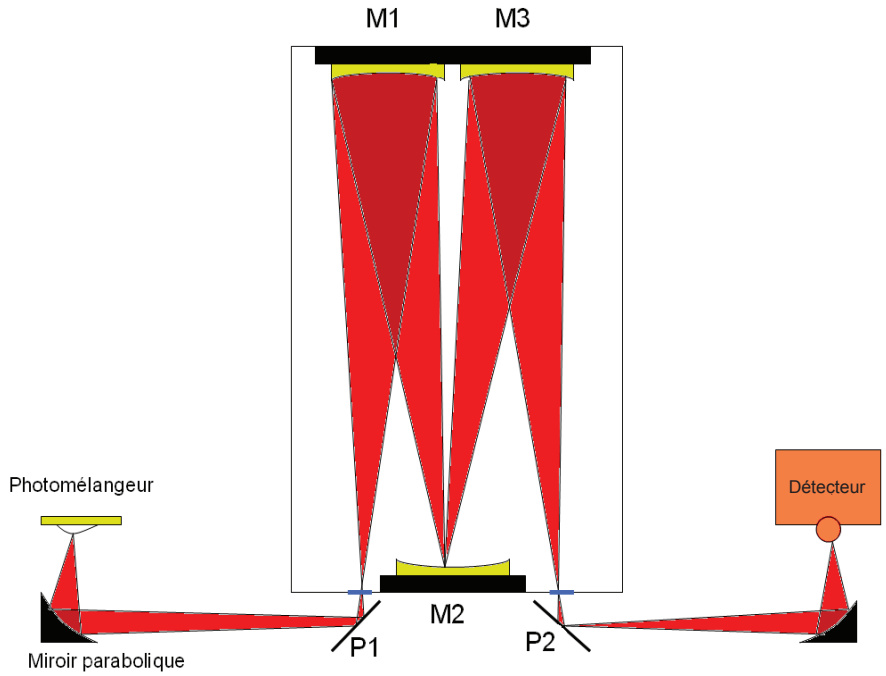


FIGURE 1.12: Schéma d'une cellule multipassage de type White utilisée en expérience de photomélange

voyer le faisceau émergeant en direction du deuxième miroir parabolique (qui focalise le faisceau THz sur le détecteur).

Notons que cette cellule est en borosilicate, de 60 cm de long , dont l'entrée et la sortie du faisceau THz se fait par des fenêtres de Teflon de 10 mm de diamètre. Le nombre d'aller retour du faisceau dans la cellule dépend de l'inclinaison des miroirs situés à l'intérieur de la cellule. Notre choix s'est porté sur une longueur de trajet optique de 8,8 m car il s'est avéré être le meilleur compromis possible entre l'augmentation de l'absorption qui évolue proportionnellement avec la longueur de trajet optique et la perte d'intensité du signal THz. En effet plus le trajet est grand, plus le faisceau THz a tendance à diverger au sein de la cellule, engendrant des pertes. Pour des conditions opératoires similaires, en détection Schottky, pour un trajet optique de 60 cm en cellule simple passage, la puissance du signal THz est de 48 nW. Elle n'est plus que de 12 nW pour un trajet de 4,4 m et seulement de 6 nW pour un trajet de 8,8 m, occasionnant une perte de plus de 85% par rapport au

signal en cellule simple passage.
Des études au laboratoire sont en cours pour adapter la divergence de l'onde THz à l'ouverture numérique de la cellule multipassage.

1.5 Résultats

Pour d'une part tester notre spectromètre à onde continue THz sur une molécule dont le spectre est complexe et d'autre part visiter (ou revisiter pour certaines fréquences), la spectroscopie Infra-rouge lointain du formaldéhyde, nous avons enregistré des transitions de rotation pure (pas de changement d'état vibrationnel lors des transitions) dans l'état vibrationnel fondamental. Nous avons également démontré la faisabilité d'y enregistrer des transitions dans des états vibrationnels excités.

1.5.1 Traitement des spectres

Les spectres enregistrés doivent être normalisés. Un spectre cellule à vide appelé background ou spectre de fond est enregistré. Les spectres enregistrés avec cellule contenant l'échantillon gazeux seront alors divisés par le spectre de fond de sorte à obtenir un spectre en transmittance. La division par un spectre de fond permet de s'affranchir des fluctuations de la ligne de base, reflet de l'effet Perot-Fabry (effet PF). (Notons que la normalisation des spectres a été effectuée dans le cas du formaldéhyde mais également lors de la spectroscopie d'autres molécules, ultérieurement, nous ne le rappellerons pas de manière systématique).
Notre spectromètre THz par photomélange est constitué de plusieurs matériaux à hautes réflectivités tels que la lentille de Si accolée au photomélangeur et les miroirs paraboliques recouverts d'une couche d'or. Ces éléments réfléchissants constituent ensemble, une, voire plusieurs, cavités PF et forment des interférences. Ces dernières sont alors visibles sur le spectre sous forme d'oscillations. Il est possible de distinguer les différentes cavités PF , caractérisées chacune par leur Intervalle Spectrale Libre (ISL) qui n'est autre que la différence de fréquence entre deux maxima du motif des oscillations du PF. L'ISL est inversement proportionnel à la distance L séparant deux éléments

réfléchissants constituants la cavité PF. Ainsi :

$$ISL = \frac{c}{2L} \tag{1.11}$$

Avec c célérité de la lumière.

Sur la figure 1.13 un premier ISL de 17 MHz est visible. Un tel ISL corres-

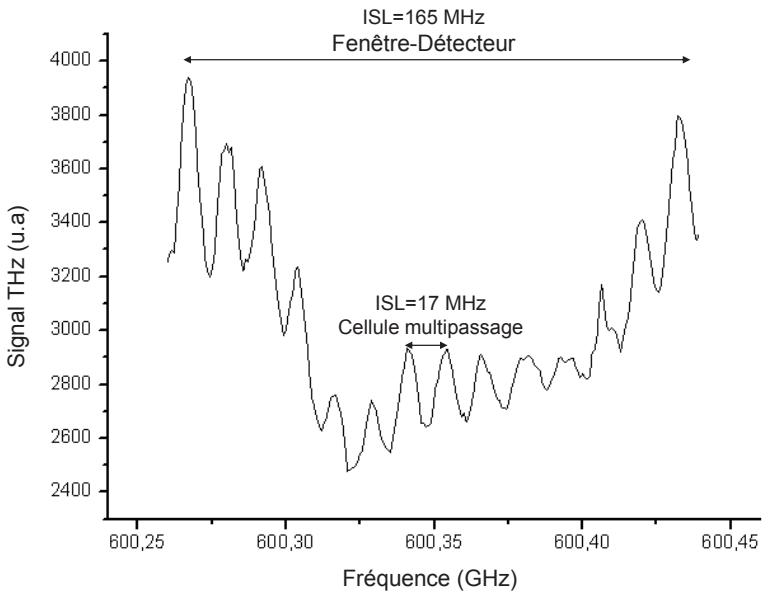


FIGURE 1.13: Exemple de spectre de fond enregistré en cellule multipassage à 0,6 THz. Deux cavités PF se distinguent.

pond à une longueur L de 8,8 m soit le trajet optique que nous avons ajusté lors de l'expérience utilisant la cellule multipassage. Un deuxième ISL de 165 MHz correspond quant à lui à une distance de 90 cm, ce qui correspondait à la distance entre la fenêtre de sortie de la cellule multipassage et le détecteur. Dans nos expériences, il a été tenté d'incliner le détecteur pour limiter les effets PF mais ce fut sans succès.

Modélisation : Lorsque la raie est enregistrée en régime Doppler, cette dernière est modélisée par un profil gaussien caractérisé par trois paramètres, son intensité intégrée (A), sa pleine largeur à mi-hauteur ($\Delta\nu_{FWHM}$) et sa

fréquence centrale. Pour chaque transition, typiquement, cinq spectres ont été enregistrés. Un écart-type sur la mesure des fréquences de transition nous a permis d'obtenir une estimation de l'erreur sur la mesure des fréquences de transitions enregistrées (Tableaux 1.5 et 1.7).

Pour les transitions enregistrées dans les états vibrationnels excités, la pression en formaldéhyde était un peu plus élevée que lors des transitions dans l'état vibrationnel fondamental. De fait, les raies enregistrées n'étaient pas élargies uniquement par effet Doppler mais également par une (très légère) contribution collisionnelle. La modélisation la plus correcte à utiliser dans ce cas est un modèle de Voigt. C'est une convolution d'un profil de raie gaussien (idéal pour un régime Doppler) avec celui d'un profil Lorentzien (idéal pour un régime collisionnel). La largeur de la courbe modélisée par un profil de Voigt est alors caractérisée par deux types de largeur à mi-hauteur : une largeur Doppler ($\Delta\nu_{Dopp}$) qui,connaissant la température, peut être fixée et une largeur due aux collisions entre molécules ($\Delta\nu_{Coll}$), laissée libre et déterminée lors de la modélisation. Les formes de raies et différents profils seront explicités dans le chapitre suivant (section 2.1.3).

1.5.2 Amélioration des paramètres moléculaires de l'état fondamental du formaldéhyde

Une soixantaine de transitions entre 0.6 THz et 1.75 THz ont été enregistrées sur notre spectromètre à onde continue par photomélange (Tableau1.5). Les transitions ont été enregistrées pour des valeurs de J,de Ka et de Kc telles que $9 \leq J \leq 26$, $0 \leq Ka \leq 11$ et $5 \leq Kc \leq 26$. Les mesures des fréquences de transitions sont annoncées avec une précision allant de 30 à 60 kHz (valeurs correspondantes aux écarts-types obtenus sur les mesures de fréquences d'une même transition enregistrée plusieurs fois). La figure 1.14 est un exemple de transition de rotation pure du formaldéhyde dans l'état vibrationnel fondamental enregistrée à 1.756 THz. L'une des difficultés à ces fréquences est la faiblesse du signal THz. Dans nos conditions expérimentales, les valeurs de signal via une détection bolomètrique à 650 GHz est de

1mV et n'est plus que de 300 voir 100 μV au delà de 1.5 THz.
Comme la raie présentée figure 1.14 chaque transition a été modélisée par un profil gaussien dont la largeur à mi-hauteur coïncide avec la largeur Doppler à mi-hauteur calculée (qui pour cette fréquence est égale à 3.9 MHz à température ambiante).

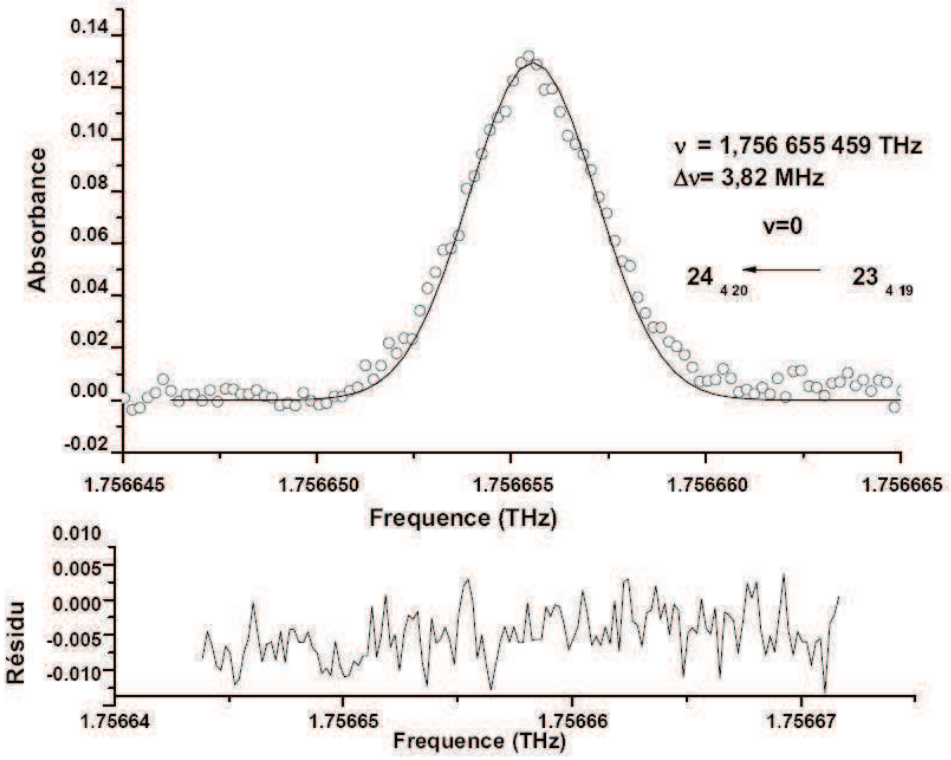


FIGURE 1.14: Transition de rotation pure dans l'état vibrationel fondamental du formaldéhyde enregistrée sur le spectromètre à onde continue THz par photomélange à 1.7 THz à une pression de 80μbar et dans une cellule de 60 cm de trajet optique. La courbe noire représente la modélisation de la transition, les ronds vides représentent les points expérimentaux.

Ces fréquences mesurées avec une telle précision permettent, en les rentrant dans un calcul d'ajustement global où interviennent également des transitions de la littérature [19] , de déduire des paramètres moléculaires du formaldéhyde. Une collaboration avec Jean Demaison du laboratoire du PhLAM

(Physique, Laser, Atomes et Molécules) a permis la détermination de paramètres moléculaires et la comparaison entre deux méthodes d'ajustement. Les paramètres sont résumés dans le tableau 1.6. Ce travail ayant permis de pointer plus de soixante transitions, a permis d'améliorer l'ensemble des paramètres moléculaires. En effet, le R.M.S (Root Mean Square) résultant du calcul d'ajustement est 4,3 fois inférieur au R.M.S de la base CDMS [19] pour le calcul OWLSQ (Ordinary Weighted Least-SQuares) et 5 fois inférieur pour le fit IRLSQ (Iteratively Reweighted Least SQuares method) dont nous allons expliciter de suite les différences. Ces travaux ont donné lieu à une publication [27]
Dans le calcul d'ajustement, en fonction de la précision estimée sur la mesure, chaque fréquence de transition sera pondérée. Plus la mesure est effectuée avec précision, plus sa pondération et donc son influence dans le calcul est importante. Ainsi, une seule raie avec une précision de l'ordre de la dizaine de kHz a autant d'importance dans le calcul qu' un ensemble de milliers de raies ayant 1 MHz de précision.
La méthode IRLSQ (contrairement à la méthode OWLSQ) a pour avantage de vérifier, raie par raie, si le poids que nous avons attribué permet d'obtenir un calcul d'ajustement cohérent et que ce dernier ne soit pas dégradé par rapport à de précédents calculs qui auraient pu être fait avec d'autres mesures. Lorsque c'est le cas, le calcul IRLSQ va réaffecter un nouveau poids (moins important) à la raie qui ferait dégrader le calcul. Dans le cas extrême où la dégradation serait trop importante, la raie peut être exclue du calcul [36]. Dans notre cas,seule une transition : $44_{6,38} \leftarrow 44_{6,39}$ de la littérature, a dû voir sa pondération diminuer.

Les constantes quartiques D_J,D_{JK} ,D_K,d_1 et d_2 ont vu leur précision améliorée, d'un facteur 1,25 à 2,5. Les constantes sextiques H_{JK},H_{KJ},H_K,h_1, h_2 et h_3 ont été aussi légèrement améliorées, d'un facteur 1,2 à 2,3.

Le banc de spectroscopie à onde continue, avec une cellule simple passage de 60 cm et en travaillant en régime Doppler, a donc permis d'enregistrer des transitions dont les forces de raies sont de l'ordre de 10^{-20} $cm^{-1}/(molécules.cm^{-2})$ à 10^{-21} $cm^{-1}/(molécules.cm^{-2})$. La quantité de formaldéhyde détectée dans

ces conditions expérimentales est de l'ordre de 2.10^{14} molécules/cm^3. La quantification des molécules à partir de transitions enregistrées sera détallée dans la deuxième partie de cette thèse, section 4.3.

1.5.3 Etats vibrationnels excités : exemples de performances du spectromètre THz par photomélange

Grâce à l'utilisation d'une cellule multipassage de 8,8 m de trajet optique, nous avons pu enregistrer des transitions rotationnelles dans les états excités ν_4, ν_6, ν_3 entre 0.7 THz et 1.5 THz, résumées dans le tableau 1.7. Dans notre travail expérimental, nous nous sommes appuyés sur des prédictions de fréquences de transitions calculées par A.Perrin du LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) [21].

Sur la figure 1.15, sont présentés les différents modes de vibrations dans

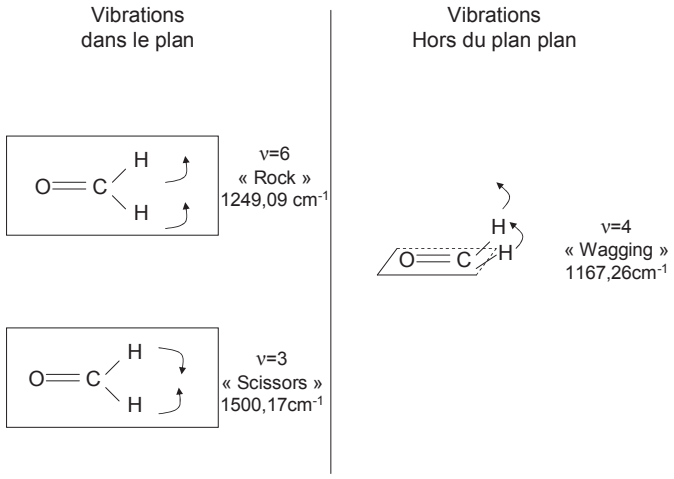


FIGURE 1.15: Modes de vibrations étudiés pour la molécule de formaldéhyde

lesquels nous avons observé le formaldéhyde. L'état $v = 4$ est le niveau vibrationnel d'énergie le plus bas avec une énergie de 1167,26 cm^{-1}. Cet état

Transition						ν_{exp} (MHz)	Erreur (MHz)
J'	Ka'	Kc'	J"	Ka"	Kc"		
10	4	7	9	4	6	728583.0917	0.03
10	4	6	9	4	5	728591.5027	0.03
10	3	8	9	3	7	729212.5199	0.03
10	3	7	9	3	6	729725.1434	0.03
10	2	8	9	2	7	737342.669	0.03
10	1	9	9	1	8	749072.0833	0.03
16	2	14	15	2	13	1193363.469	0.03
16	1	15	15	1	14	1187985.723	0.03
15	1	15	14	1	14	1047532.312	0.03
14	1	13	13	1	12	1043222.899	0.03
14	2	12	13	2	11	1040865.129	0.03
15	0	15	14	0	14	1059441.65	0.03
15	2	14	14	2	13	1085167.619	0.03
15	7	9	14	7	8	1090694.96	0.03
16	0	16	15	0	15	1127005.873	0.03
16	3	13	15	3	12	1172882.883	0.03
17	1	17	16	1	16	1184994.46	0.03
17	0	17	16	0	16	1194419.843	0.03
17	4	14	16	4	13	1240056.676	0.03
17	4	13	16	4	12	1240431.106	0.03
17	3	15	16	3	14	1240572.25	0.03
17	3	14	16	3	13	1247613.229	0.03
17	1	16	16	1	15	1259639.983	0.03
18	0	18	17	0	17	1261739.944	0.03
18	2	17	17	2	16	1298373.37	0.03
18	7	12	17	7	11	1308768.744	0.03
19	1	19	18	1	18	1321940.145	0.03
19	0	19	18	0	18	1329009.754	0.03
18	2	19	17	2	15	1345407.372	0.03
19	10	9	18	10	8	1378040.946	0.03
19	10	10	18	9	9	1379181.922	0.06
19	9	11	18	9	10	1379181.922	0.06
19	8	11	18	8	10	1380302.23	0.03
19	5	15	18	5	14	1384332.696	0.03
19	5	14	18	5	13	1384359.774	0.03
19	3	17	18	3	16	1386262.847	0.03
19	4	16	18	4	15	1386464.765	0.03
19	4	15	18	4	14	1387277.649	0.03
19	1	18	18	1	17	1401314.404	0.03
20	2	19	19	2	18	1439470.985	0.06
20	7	14	19	7	13	1439470.985	0.06
20	7	13	19	7	12	1454131.038	0.03
20	5	15	19	5	15	1457350.33	0.03
20	5	15	19	5	14	1457393.497	0.03
21	1	21	20	1	20	1458427.161	0.03
20	3	18	19	3	17	1458952.769	0.03
20	4	17	19	4	16	1459699.453	0.03
20	1	19	19	1	18	1471288.8	0.03
20	3	17	19	3	16	1473786.704	0.03
20	2	18	19	2	17	1496407.478	0.03
21	2	20	20	2	19	1509694.082	0.03
21	10	11	20	10	10	1522825.816	0.06
21	10	12	20	10	11	1522825.816	0.06
21	8	13	20	8	12	1525437.037	0.03
21	9	13	20	9	12	1524132.984	0.03
22	1	22	21	1	21	1526517.593	0.03
21	7	14	20	7	13	1526805.347	0.03
24	4	20	23	4	19	1756655.4590	0.03
24	4	21	23	4	20	1752660.9840	0.03
25	0	25	24	0	24	1732667.9760	0.03
22	3	19	21	3	18	1626210.5140	0.03
22	2	20	21	2	19	1645930.2490	0.03
23	2	22	22	2	21	1649481.1230	0.03
23	1	23	22	1	22	1594515.6022	0.03
22	1	21	21	1	20	1609502.9367	0.03
24	4	20	23	4	19	1756655.4590	0.03
24	4	21	23	4	20	1752660.9840	0.03
25	0	25	24	0	24	1732667.9760	0.03

TABLE 1.5: Fréquences de transitions rotationnelles pures données en MHz dans l'état vibrationnel fondamental enregistrées avec le spectromètre THz par photomélange.

Paramètres	unités	Ce travail OWLSQ	Ce travail IRLSQ	Ref. [37]
A	MHz	281970.5874(67)	281970.5885(59)	281970.5578(61)
B	MHz	38833.98731(17)	38833.98728(15)	38833.98715(31)
C	MHz	34004.24368(17)	34004.24367(15)	34004.24349(30)
D_J	kHz	70.32110(37)	70.32114(32)	70.32100(68)
D_{JK}	kHz	1321.1195(68)	1321.1170(59)	1321.1011(152)
D_K	kHz	19395.0(11)	19395.29(97)	19390.89(72)
d_1	kHz	-10.43796(11)	-10.437962(96)	-10.437983(178)
d_2	kHz	-2.501426(38)	-2.501439(33)	-2.501461(58)
H_J	Hz	0.00397(26)	0.00401(23)	0.00392(47)
H_{JK}	Hz	7.492(13)	7.490(11)	7.4527(307)
H_{KJ}	Hz	10.755(94)	10.738(81)	10.717(158)
H_K	Hz	4166. (44)	4175. (39)	4021.2(252)
h_1	Hz	0.032335(85)	0.032331(74)	0.032329(136)
h_2	Hz	0.047859(84)	0.047877(71)	0.047873(126)
h_3	Hz	0.015925(21)	0.015924(18)	0.0159460(313)
L_{JJK}	mHz	-0.1267(96)	-0.0.1265(83)	-0.0942(214)
L_{JK}	mHz	0	0	0.328(103)
L_{KKJ}	mHz	-3.30(50)	-3.27(43)	-4.52(82)
L_K	mHz	0	0	-591(192)
l_2	μHz	0.347(63)	0.353(54)	-0.307(93)
l_3	μHz	-0.415(22)	-0.414(19)	-0.427(35)
l_4	μHz	-0.1296(28)	-0.1295(24)	-0.1375(42)
N		386	386	375
J_{max}		44	44	44
R.M.S	kHz	61.262	54.268	275.411

TABLE 1.6: Paramètres spectroscopiques du formaldéhyde pour l'état vibrationnel fondamental déduits des calculs incluant les données THz enregistrées au laboratoire ainsi que les données de la littérature [19]. La précision sur la dernière décimale est donnée entre parenthèses.

représente le mode de pliage hors du plan du groupement CH_2. L'état $v = 6$ correspond au mode de vibration *rocking* du groupe CH_2, son énergie est légèrement plus haute, à 1249,09 cm^{-1}. L'état $v = 3$ possède une énergie à 1500,17 cm^{-1} et correspond au mode de pliage dans le plan du groupe CH_2. Rappelons que plus les états sont hauts en énergie, moins l'absorption du signal est intense à température ambiante. En effet pour une même transition rotationnelle qui a lieu dans le niveau vibrationnel $v =$, la transition est dix fois plus faible que pour la même transition rotationnelle dans l'état fondamental. La même transition dans le niveau $v = 6$ est cent fois moins intense que dans l'état fondamental. Il suffit en effet de regarder le facteur de Boltzmann qui évolue en $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ pour comprendre cette diminution d'intensité avec l'augmentation de l'énergie du niveau vibrationnel. D'où la difficulté d'enregistrer des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités à température ambiante.

Les incertitudes sur les fréquences mesurées ont été obtenues de la même manière que dans le cas des fréquences mesurées dans l'état vibrationnel fondamental. En raison d'un rapport signal sur bruit environ deux fois plus faible que pour les mesures dans l'état vibrationnel fondamental, les incertitudes sont en moyenne deux fois plus élevées.
En vue de ces résultats,le spectromètre THz par photomélange nous permet à l'heure actuelle d'enregistrer des transitions dans les états excités dont les forces de raies (à 300 K) sont de l'ordre de $10^{-22} cm^3/(molecule.cm^2)$ à $10^{-23} cm^3/(molecule.cm^2)$ à basses pressions (0,120 à 150 mbar pour la plupart des enregistrements) et à température ambiante. De manière générale, la quantité de formaldéhyde détectée était de l'ordre de $5.10^{14} molécules/cm^3$. Malgré des intensités de raies de un à deux ordres de grandeurs plus faibles que pour les transitions dans l'état vibrationnel fondamental, l'ajout d'une cellule multipassage a permis, en doublant simplement la pression, de mesurer à température ambiante des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels excités.
Malheureusement, l'ajout de ces transitions inédites dans le calcul d'ajustement des paramètres moléculaires n'améliore pas ce dernier. Les mesures

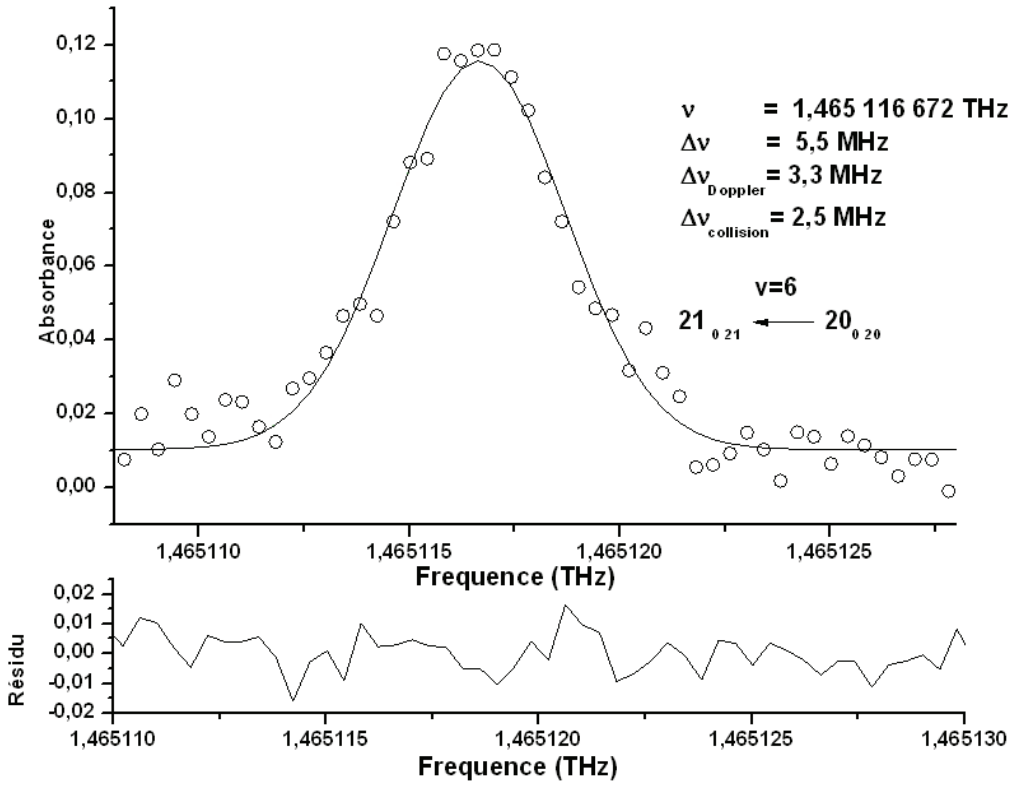


FIGURE 1.16: Transition $21_{0,21} \leftarrow 20_{0,20}$ de H_2CO dans l'état vibrationnel ^{1}6 rock (B_2) enregistré avec le spectromètre THz-photomélange à 1,465 THz ($P = 120\ \mu bar, L = 8.8\ m$). La courbe noire représente la modélisation de la transition, les ronds vides représentent les points expérimentaux

sont pour le moment trop peu nombreuses et, pour influencer de manière importante le calcul, il faudrait d'autres types de transitions, à plus hautes valeurs de J et de K dans les niveaux vibrationnels excités. De plus, le calcul d'ajustement concernant les données dans les états vibrationnels excités est assez particulier car demande de prendre en compte le couplage des états vibrationnels. Cependant ces résultats sont encourageants car démontrent la capacité du spectromètre à sonder des transitions dans des états vibrationnels excités au-delà de 1 THz.

v'	J'	Ka'	Kc'	v"	J"	K"a	K"c	ν_{exp}	ν_{calc}	$\nu_{exp} - \nu_{calc}$	Error
4	10	1	10	4	9	1	9	700963.769	700963.65	0.119	0.05
6	10	1	10	6	9	1	9	700118.124	700118.122	0.002	0.05
3	10	1	10	3	9	1	9	701458.143	701458.122	0.021	0.05
4	10	0	10	4	9	0	9	714280.923	714280.799	0.124	0.05
6	10	0	10	6	9	0	9	716994.8129	716994.598	0.215	0.05
4	10	2	9	4	9	2	8	722627.0483	722626.68	0.368	0.05
4	10	4	6	4	9	4	5	724630.2422	724630.138	0.104	0.05
4	10	4	7	4	9	4	6	724830.3092	724830.166	0.143	0.05
6	10	2	9	6	9	2	8	726086.9662	726086.791	0.175	0.05
6	10	4	7	6	9	4	6	726331.4914	726331.223	0.268	0.05
6	10	4	6	6	9	4	5	726337.4098	726337.378	0.032	0.05
4	13	0	13	4	12	0	12	920844.9485	920844.985	-0.036	0.05
6	13	0	13	6	12	0	12	924217.3564	924217.33	0.026	0.05
4	16	2	14	4	15	2	13	1184935.895	1184935.622	0.273	0.05
6	17	0	17	6	16	0	16	1195573.81	1195573.58	0.230	0.05
4	18	0	18	4	17	0	17	1259708.468	1259709.042	-0.574	0.08
4	18	4	14	4	17	4	13	1301719.309	1301719.196	0.113	0.08
6	18	2	17	6	17	2	16	1303899.266	1303898.933	0.333	0.08
4	18	4	15	4	17	4	14	1305824.596	1305824.004	0.592	0.08
4	19	0	19	4	18	0	18	1327187.959	1327188.233	-0.274	0.08
4	21	0	21	4	20	0	20	1462117.378	1462117.695	-0.317	0.08
6	21	0	21	6	20	0	20	1465116.672	1465116.19	0.482	0.08
4	21	2	19	4	20	2	18	1558289.164	1558288.462	0.702	0.08

TABLE 1.7: Nouvelles fréquences de transitions rotationnelles pures dans les états vibrationnels excités mesurés avec le spectromètre THz-photomélange. Les fréquences sont en MHz.

1.6 Seuil de détection

Afin de compléter au mieux mes travaux, j'ai souhaité tester les capacités du spectromètre à onde continue par photomélange à détecter le formaldéhyde dans un mélange formaldéhyde-air. Nous considérerons que le spectromètre est capable de détecter du formaldéhyde à partir du moment où le rapport S/B est supérieure à 2.

Ces tests complémentaires ont été effectués en cellule simple passage de 1,20m de long, à température ambiante, sur la transition $10_{110} \leftarrow 9_{19}$ de formaldéhyde à 701,370 GHz, d'une force de raie de 4,20 10^{-20} $cm^3/(molécule.cm^2)$. Ces mesures ont été menées avec une diode Schottky comme détecteur. Les vapeurs de gaz ont été envoyé dans la cellule à une pression de 500μbar. La cellule a ensuite été soumise à un pompage primaire pendant toute une nuit. Le simple dégazage de la cellule a permis de détecter du formaldéhyde, et ce à raison de $7{,}89.10^{11} \pm 1.10^{10}$ molécules par cm^3.

La cellule ayant été refermée, une fuite d'air a été introduite pour faire un mélange air-formaldéhyde. La pression maximale du mélange était de 600μbar,

au-delà de cette pression, la raie étant trop élargie et se retrouvait confondue avec la ligne de base. A cette pression, correspond une concentration totale en molécules de $1{,}48.10^{16}$molécules par cm^3. La concentration en formaldéhyde étant de $7{,}89.10^{11} \pm 1.10^{10}$ molécules par cm^3 , le rapport de la concentration en formaldéhyde et de celle en molécules présentes au total dans la cellule donne un taux de mélange, pour cette pression à 600 μbar, de 53 ppm$\pm$1. La quantification et le calcul du taux de mélange à partir de l'enregistrement d'une transition THz est explicitée dans la deuxième partie de cette thèse.
Ces résultats obtenus en cellule simple passage de 1,20m, peuvent être extrapolés dans le cas d'une cellule multipassage de 8,8 m de trajet optique, nous laissant le droit de supposer que la sensibilité serait augmentée d'un facteur 6, voyant ainsi une détection possible pour un taux de mélange de l'ordre du ppm. Si un bolomètre avec cristal de Silicium avait été utilisé pour ces tests, avec une NEP de $2\text{pW}/\sqrt{Hz}$ en moyenne contre une NEP de $2\text{pW}/\sqrt{Hz}$ pour la diode Schottky, on aurait pu espérer des taux de mélange 8 fois plus faible, de l'ordre de 125 ppb. Une amélioration d'un facteur dix de la puissance du signal THz émis, ce qui pourrait être rendu possible un jour par la mise au point de photomélangeur plus performant, permettrait d'accéder à des seuils de détection de l'ordre de la dizaine de ppb. Ceci nous laisse espérer une détection par technique de photomélange de formaldéhyde en atmosphère intérieure, dont la valeur limite recommandée est de 8,5 ppb (mais malheureusement souvent dépassée, voir section 1.1.2) . Le tableau 1.8 compare les seuils de détection, les inconvénients et les avantages du spectromètre THz par photomélange avec ceux de deux autres techniques évoquées en introduction de ce chapitre (section 1.1.2).

Procédé	Seuil	Avantages	Inconvénients
Photomélange* L=1,20m/Schottky	53 ppm	Multicomposant Pas d'interférences	Peu sensible Non transportable
Photomélange* L=8,8m/Schottky	1 ppm**	idem	idem
Photomélange* L=8,8m/Bolomètre	125 ppb**	idem	idem
Cartouche DNPH [9]	quelques ppb	Sensible Peu encombrant	Interférences chimiques Saturations [10]
Diodes IR [11]	<ppb	Très sensible Transportable	Composant par composant

TABLE 1.8: Comparaison entre le spectromètre THz par photomélange et d'autres techniques.
*Les valeurs de seuil pour la technique de photomélange sont exprimées pour une pression totale de 600 μbar.
** Estimé par calcul.

1.7 Conclusion du chapitre

Le spectromètre THz-photomélange très largement accordable s'est révélé extrêmement efficace pour l'étude du formaldéhyde. Une soixantaine de transitions de rotation pure du formaldéhyde dans son état fondamental, enregistrées avec une précision de l'ordre de quelques dizaines de kHz, ont permis l'amélioration des paramètres moléculaires de cette molécule cancérigène et polluante dont l'étude spectroscopique dans le domaine THz entre dans les problématiques atmosphériques et astrophysiques actuelles. L'étude des transitions de rotation pure dans les niveaux vibrationnels excités du formaldéhyde, qui, pour une même valeur de J, sont de moindre intensité à température ambiante que pour les transitions dans l'état fondamental, a démontré que l'emploi d'une cellule multipassage rendait possible la spectroscopie de rotation pure dans les états excités par notre banc de spectroscopie THz généré par photomélange. Nos mesures ont été proposées aux bases de données HITRAN et CDMS.

Chapitre 2

Spectroscopie du chlorure de méthyle : mesure de coefficients d'élargissement

Sommaire

2.1 Introduction 76

2.1.1 Sources et réactivité du chlorure de méthyle 77

2.1.2 Structure rotationnelle et effet hyperfins 78

2.1.3 Rappel sur les formes de raies 79

2.2 Coefficients d'élargissements et intérêt de l'étude 84

2.2.1 Elargissements 84

2.2.2 Etat de l'art des élargissements de CH_3Cl dans l'IR et le THz 85

2.2.3 Intérêt des collaborations 87

2.3 Modèle théorique 88

2.4 Conditions expérimentales et traitement des spectres 90

2.4.1 Au LPCA 90

2.4.2 Au PhLam 93

2.4.3 Au LADIR 94

2.5 Résultats 95

2.5.1 Elargissements par le dioxygène 95

2.5.2 Elargissements par le diazote 96
2.5.3 Elargissements par l'air 98
2.5.4 Auto-élargissement 99
2.6 Conclusion du Chapitre 2 101
Bibliographie 102

2.1 Introduction

Le chlorure de méthyle est un halogénométhane connu également sous le nom de chlorométhane selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Ce COV est une espèce réservoir de radical Cl qui est un des principaux acteurs de la destruction d'ozone stratosphérique [38]. Le chlorure de méthyle fait donc partie des espèces surveillées lors des missions d'intérêt atmosphérique. L'interprétation correcte des spectres haute résolution enregistrés lors des missions spatiales et observations satellitaires nécessite des mesures et des modèles fiables concernant les paramètres spectroscopiques de composés tel que CH_3Cl. Nous pouvons ainsi citer la mission ACE (Atmospheric Chemistry Experiment) qui, parmi ses nombreuses missions de surveillance et de compréhensions de l'atmosphère [39],[40], retrace la répartition total en chlore [41] ainsi que la distribution global de chlorure de méthyle [42] au sein de la haute troposphère et de la stratosphère. Dans le but d'une quantification plus précise de ce destructeur d'ozone stratosphérique, une grande précision sur la détermination des paramètres des profils de raie est nécessaire. La spectroscopie de rotation pure de COV est à nouveau mise en valeur dans ce chapitre, par l'étude des élargissements de raies du chlorure de méthyle. Nos études expérimentales ont été effectuées avec le spectromètre utilisant la technique de photomélange (décrit dans le chapitre précédent). Nous avons étudié comment variaient les largeurs de raies de CH_3Cl en présence d'un gaz collisionneur (O_2, N_2 ou lui même) en fonction de l'état rotationnel de la molécule.

Après s'être intéressé aux sources et à la réactivité dans l'atmosphère de cette molécule halogénocarboné, nous repositionnerons plus précisément dans son contexte l'intérêt de cette étude qui s'est faite en partenariat avec l'institut

UTINAM (Univers, Transport, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules) de Besançon (étude théorique), le LADIR (Laboratoire de Dynamique,Interactions et Réactivité) de Paris (étude IR) et le PhLAM (Laboratoire de Physique des Lasers,atomes et molécules) de Lille (étude sub-millimétrique). Nous présenterons ensuite les résultats obtenus. Le PhLAM a contribué à l'apport de données expérimentales dans le domaine THz en deçà de 0,9 THz via une chaîne de multiplication de fréquence. Le point fort de cette équipe réside dans le fait qu'ils ont pu observer et modéliser des spectres rendant compte d'effet de dépendance en vitesse grâce un rapport S/B supérieur à 1000. Grâce à une plage de fréquence commune entre les instruments du PhLAM et du LPCA, nous avons pu effectuer une intercomparaison des mesures. Le LADIR, des mesures dans l'IR effectuées avec un spectromètre à transformée de Fourier, a permis une comparaison entre les valeurs obtenues pour l'état fondamental (mesures THz) et celles obtenues pour la bande ν_1. Le grand jeu de données expérimentales obtenus par le biais de ces collaborations ont permis de valider l'approche théorique adoptée par l'institut UTINAM. Ces travaux ont donné lieu à trois publications [43],[44] et [45]. Mon implication dans ce projet fut exclusivement « expérimentale »en participant à l'enregistrement des spectres du chlorure de méthyle en présence de ses partenaires collisionnels dans les différentes conditions de pressions, avec le spectromètre THz-photomélange, pour des transitions comprises entre 0,8 et 1,5 THz.

2.1.1 Sources et réactivité du chlorure de méthyle

Contrairement aux idées reçues, le milieu marin n'est pas l'unique source naturelle importante de chlorure de méthyle. La part de sources terrestres est tout aussi importante, notamment de part les plantes tropicales [38]. Ces végétaux sont riches en pectine, cette dernière réagit avec les ions chlore pour former du chlorure de méthyle [46]. Lors de feu de biomasse (qui peut être d'origine naturelle mais bien souvent d'origine anthropique) contenant des végétaux à haute teneur en pectine, la teneur en CH_3Cl dans l'atmosphère s'en voit d'autant plus augmentée.
Ce COV contribue à la destruction catalytique de l'ozone stratosphérique

à hauteur de 16 % [38]. En effet, sa durée de vie d'un an est suffisamment longue pour qu'il soit transporté jusqu'à la stratosphère où il sera, soit photolysé, soit oxydé par le radical OH. La photolyse coupe de manière homolytique la liaison carbone-chlore d'où sont issus les radicaux : CH_3 et Cl. L'oxydation par OH donne de l'eau et le radical CH_2Cl dont des successions de réactions diverses conduiront à l'inexorable radical chlore. Ce dernier va attaquer l'ozone stratosphérique tel que :

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \tag{2.1}$$

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2 \tag{2.2}$$

On remarque que le radical chlore est régénéré à la fin de la réaction (d'où l'appellation de cycle *catalytique* de destruction de l'ozone). Ainsi un seul radical de chlore peut détruire un millier de molécules d'ozone stratosphérique.

2.1.2 Structure rotationnelle et effet hyperfins

Le chlorure de méthyle est une molécule de configuration tétraédrique L'unique atome de chlore, (fortement électronégatif) confère un moment dipolaire permanent à cette molécule de 1.899 Debye pour l'isotope ^{35}Cl et de 1.895 Debye pour l'isotope ^{37}Cl [47].
Notons que nos expériences au laboratoire n'ont porté que sur les transitions concernant l'isotope ^{35}Cl du chlorure de méthyle.
Cette molécule a un degré de symétrie élevé. Elle possède deux moments d'inertie égaux. En effet, ses constantes de rotation sont $A = 156051$ MHz, $B = 13292.9$ MHz et $C = B$ [48]. De fait elle peut être considérée comme un rotateur symétrique *prolate*.
Le module et la projection du moment cinétique sur l'axe C-Cl de la molécule sont caractérisés respectivement par les nombres quantiques J et K, décrivant à eux seuls les états de rotation de CH_3Cl. De part le spin nucléaire $I = 3/2$ de l'atome de chlore ^{35}Cl, une structure hyperfine des niveaux d'énergie apparaît, résultant de l'interaction locale du quadrupôle électrique avec le champ électrique de la molécule [49]. On définit alors un moment angulaire total $\vec{F}$ tel que $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$.

Les règles de sélection sont :

$$\Delta J = +1 \tag{2.3}$$

$$\Delta K = \Delta I = 0 \tag{2.4}$$

$$\Delta F = 0, \pm 1 \tag{2.5}$$

F pouvant prendre $2I+1$ valeurs et compte tenu des règles de sélection chaque composante K est subdivisé en 12 composantes hyperfines. Les quatre composantes hyperfines les plus intenses correspondent à $\Delta F = +1$. Dans une bonne approximation, elles contribuent à elles seules à l'intensité totale de la raie. En effet, les composantes pour $\Delta F = 0$ sont environ vingt fois moins intenses que celles de $\Delta F = +1$, pour ce qui est de $\Delta F = -1$, elles sont négligeables [50]. Les effets hyperfins de cette molécule ne peuvent pas toujours être résolus expérimentalement. En revanche des spectres hautes résolution traités correctement lors de la modélisation des raies peuvent prendre en compte cet effet, permettant d'atteindre de meilleure précision sur les paramètres extraits des spectres enregistrés.

2.1.3 Rappel sur les formes de raies

Le profil d'une raie dépend de différents phénomènes [16] :
– L'élargissement « naturel »
– L'effet Doppler
– La fonction d'appareil
– Les collisions entre molécules
– Effets nécessitant une correction au profil de Voigt

Largeur naturelle

La largeur naturelle d'une raie est fonction du temps durant lequel la molécule reste dans l'état énergétique supérieur de la transition. Ce temps caractéristique (appelé durée de vie) est relié à l'énergie par le principe d'incertitude :

$$\Delta t.\Delta E \approx \hbar \tag{2.6}$$

L'étalement en fréquence correspondant est :

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \approx \frac{1}{2\pi.\Delta t} \tag{2.7}$$

De fait, la largeur de la raie par élargissement naturel est très faible dans le domaine THz. Pour exemple, il est de l'ordre de 10^{-8} Hz [16] pour une transition à 0,1 THz. Cette contribution est amplement négligeable devant les autres causes d'élargissement.

Elargissement Doppler

La fréquence d'absorption d'une radiation par une molécule en mouvement dépend de la vitesse relative de la molécule par rapport à la radiation. Si l'on note ν_0 la fréquence d'absorption de la molécule au repos, alors la fréquence ν d'une molécule en mouvement avec une vitesse relative v par rapport à la radiation incidente est :

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_0 \frac{v}{c} \tag{2.8}$$

Considérant une distribution des vitesses des différentes molécules de type Maxwell-Boltzmann, alors le profil de la raie sera gaussien tel que :

$$S_d(\nu, \nu_0) = S_0 exp[-\frac{mc^2}{2kT}(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0})^2] \tag{2.9}$$

Avec S_0 l'intensité de la transition correspondant à la fréquence ν_0 et $S_d(\nu, \nu_0)$, le profil Doppler dépendant de la fréquence ν, de la masse m de la molécule et de la température T.
De cette relation peut être déduite la pleine largeur à mi-hauteur de la raie :

$$\Delta\nu = \frac{2\nu_0}{c}\sqrt{(\frac{2NkT\ln 2}{M})} = \nu_0.7,15.10^{-7}\sqrt{(\frac{T}{M})} \tag{2.10}$$

Où M représente la masse molaire de la molécule.
Le rapport $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ pour le chlorure de méthyle vaut $1,7.10^{-6}$ à température ambiante. Ainsi entre 0,8 et 1,5 THz, les largeurs Doppler pour cette molécule varient entre 1,3 et 2,5 MHz à température ambiante.

Elargissement collisionnel

Lorsqu'une molécule rencontre une autre molécule, le temps τ de libre parcours moyen entre deux collisions détermine la largeur de la raie de sorte que :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \tag{2.11}$$

τ est inversement proportionnel à la pression P. De manière pratique on exprime plus généralement $\Delta\nu$ en fonction de la pression et du coefficient d'élargissement γ (à une température T donnée) qui dépend de la dite molécule et de la molécule avec qui elle entre en collision :

$$\Delta\nu = \gamma(T).P \tag{2.12}$$

La probabilité entre deux collisions suit la loi de Poisson. La forme de la raie adopte un profil Lorentzien :

$$S_L(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi}.\frac{\Delta\nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + \Delta\nu^2} \tag{2.13}$$

Profil de Voigt

Lorsque l'on travaille dans un régime de pressions allant jusqu'à quelques millibars, la raie peut ne plus seulement être élargie par effet Doppler mais également par l'effet des collisions. Cependant, étant encore dans un bas régime de pression, la raie n'adopte pas un profil purement lorentzien. Ainsi, l'utilisation d'un profil de raie résultant d'une convolution du profil gaussien et du profil lorentzien permet une modélisation des raies enregistrées dans ces conditions de pression. De manière générale on décrit le profil de Voigt comme :

$$S_V = S_g \otimes S_L \tag{2.14}$$

$$S_V = \int S_L(\nu - \nu').S_d(\nu')d\nu' \tag{2.15}$$

Cependant cette équation n'a pas d'expression analytique. Les mathématiciens ont développés des algorithmes et approximations numériques permettant de s'approcher de ce produit de convolution. Dans le cadre de cette étude c'est un algorithme de Wells [51] qui a servi au calcul du profil. Lors d'une telle modélisation, deux paramètres majeures interviennent : la largeur de la contribution Doppler et la largeur de la contribution collisionnelle. Lorsque la température est bien connue, la largeur Doppler peut-être fixée et le paramètre collisionnel laissé libre.

Effet de dépendance en vitesse : correction au profil de Voigt

Cependant, des effets plus fins peuvent « perturber »ce profil de Voigt. Le rapport S/B nécessaire pour observer ces effets, tel que celui de la dépendance en vitesse, est de l'ordre de 1000. Pour notre part, au LPCA, le rapport S/B de l'expérience photomélange étant dix fois moindre, un traitement par profil de Voigt (non corrigé) fut adopté pour modéliser les raies. En revanche, au PhLAM des effets plus fins ont été observés, le dispositif par multiplication de fréquence offrant ce grand rapport S/B, le profil de Voigt à lui seul ne suffit plus pour modéliser les raies [52].
La vitesse avec laquelle les molécules se choquent influe sur le temps de retour de la molécule à son état de repos. Ainsi, la dépendance en vitesse (ou speed-dependency, abrégée SD) du taux de relaxation de la molécule agit sur la forme de la raie. L'expérience menée à Lille 1 par l'équipe du PhLAM, sur chaîne de multiplication de fréquence en modulation de fréquence avec détection de la deuxième harmonique, a permis de voir cet effet (Figure 2.1). Lors d'une modélisation par un simple profil de Voigt, un résidu similaire pour chaque raie étudiée était observable alors qu'une modélisation avec un profil de Voigt tenant compte de l'effet de dépendance en vitesse (profil SD-Voigt) réduisait d'un facteur cinq ce résidu typique. Lors de la détection de la seconde harmonique, la forme originale de la raie est perdue, l'analyse des données expérimentales obtenues nécessite donc un traitement spécifique qui requiert un certain niveau d'expertise dans le domaine [52], [43].

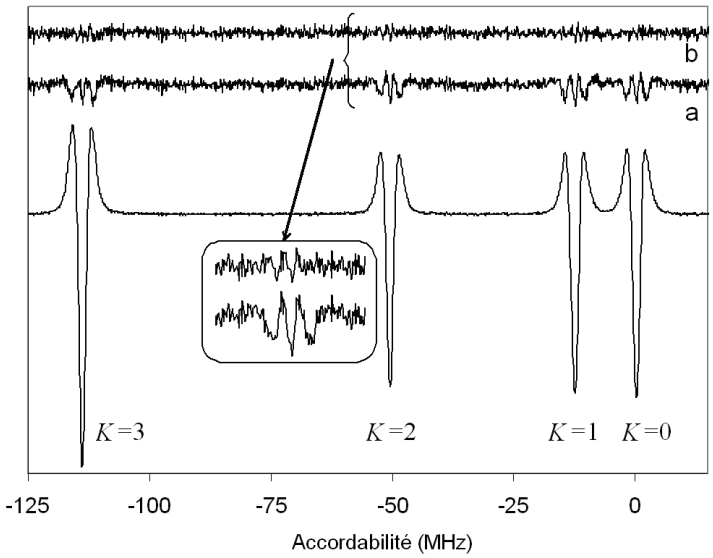


FIGURE 2.1: Mise en évidence de l'effet de dépendance en vitesse. Transitions enregistrées sur le spectromètre THz par multiplication de fréquence du PhLAM, en modulation de fréquence, détection de la deuxième harmonique. L'origine des fréquences est à 848.370 GHz. Les raies concernent des transitions de J=31 vers J=32.
a : résidu lors d'une modélisation par profil de Voigt. *b* : résidu par profil SD-Voigt [45].

Fonction d'appareil

Selon les caractéristiques de l'instrument employé, la raie étudiée peut apparaître plus large qu'elle ne le doit en raison d'une résolution insuffisante de l'appareil. La fonction d'appareil concernant le spectromètre photomélange du LPCA étant de l'ordre de 50 kHz et celle de la technique de multiplication de fréquence du PhLAM étant de quelques kHz, bien inférieures au largeurs Doppler attendues, nous négligerons la fonction d'appareil en ce qui concerne ces deux techniques.

2.2 Coefficients d'élargissements et intérêt de l'étude

2.2.1 Elargissements

La largeur d'une raie dépend de la température (élargissement Doppler), de la pression(élargissement collisionnel) à travers le coefficient d'élargissement γ qui est propre à chaque couple molécule-cible/molécule collisionneuse (à noter que la molécule rentrant en collision avec la molécule cible peut être une autre molécule cible, on parle alors d'auto-élargissement et de γ_{self}). Les collisions, et par conséquent γ, sont sensibles à l'état rotationnel d'une molécule. On peut alors observer une dépendance vis-à-vis du module du moment cinétique et une dépendance vis-à-vis de la projection du module du moment cinétique, impliquant respectivement une dépendance en J et une dépendance en K de γ. Les études de dépendances en J sont plus courantes que les études de dépendances en K qui nécessitent une meilleure résolution des spectromètres.

Afin de déterminer sans ambiguïté la composition qualitative et quantitative d'une atmosphère planétaire (ou de celle d'autres astres de l'Univers) il est nécessaire de connaître avec précision les coefficients d'élargissements d'un grand nombre de composés avec les espèces majoritaires composant les atmosphères étudiées. Pour l'atmosphère terrestre, étant composé majoritairement de diazote et de dioxygène, il convient dès lors d'étudier d'une part les élargissements par O_2 et d'autre part par N_2. Par le calcul on estime que l'élargissement causé par l'air pour une transition est donnée par la relation :

$$\gamma_{air} = 0.79\gamma_{N_2} + 0.21\gamma_{O_2} \tag{2.16}$$

Il est intéressant de traiter ces deux gaz collisioneur de manière distincte et non pas forcément d'étudier directement les élargissements par l'air. Les données pour chaque gaz collisionneur peuvent de cette manière servir à d'autres études d'élargissements qu'à celle de l'air terrestre ambiant spécifiquement. Il est également plus aisé de connaître de manière individuelle la contribution de chaque gaz collisionneur , notamment dans l'objectif de comparer les

données expérimentales à des modèles théoriques.
Dans HITRAN, pour chaque fréquence de transition, le γ_{air} et le γ_{self} sont indiqués. Leurs valeurs respectives sont soit des données mesurées expérimentalement en laboratoire, soit , à défaut de données, ce sont des valeurs calculées.
Parce qu'expérimentalement il s'avère difficile d'atteindre de hautes valeurs de J et de K, les bases de données extrapolent les valeurs des coefficients d'élargissements correspondants. Cependant, cela peut s'avérer dangereux. En effet, dans le cas où , les mesures expérimentales de coefficients d'élargissement à hautes valeurs de J (et/ou de K) sont réalisées , elles montrent les limites de l'extrapolation. Le travail expérimental mené par Chun Yang, en 2008 avec le spectromètre THz par photomélange du LPCA, sur la molécule de HCN, met en avant l'intérêt de mesurer ces coefficients d'élargissements à hautes valeurs de J (Figure 2.2). A partir du nombre quantique J=29, à défaut de données, HITRAN2004 considère que γ_{air} est constant. Ce travail [53] a permis d'améliorer et de compléter la base de donnée HITRAN donnant un nouveau polynôme référencé dans HITRAN2008 plus proche de la réalité.

2.2.2 Etat de l'art des élargissements de CH_3Cl dans l'IR et le THz

Dans le cas du chlorure de méthyle, les élargissements par N_2 et O_2 dans l'infra-rouge sont assez bien connus [54], [55],[56] [57]. Ainsi, dès 1993, la bande ν_3 pour $J = 3 - 46$ a été explorée à température ambiante par un spectromètre à diode laser accordable concernant l'élargissement par le dioxygène [54] et par le diazote [55] . L'année suivante pour $J = 4 \leftarrow 3$ la dépendance en K a été étudiée pour l'élargissement par le diazote, le dioxygène mais également l'argon et l'hélium à 296 K [56]. En 2001 des mesures similaires dans cette même bande ont été enregistrées à basse température (203,2 K) [57].
Cependant, la contribution Doppler de l'élargissement dans cette région spectrale étant importante, bien souvent, deux raies voisines se chevauchent. La

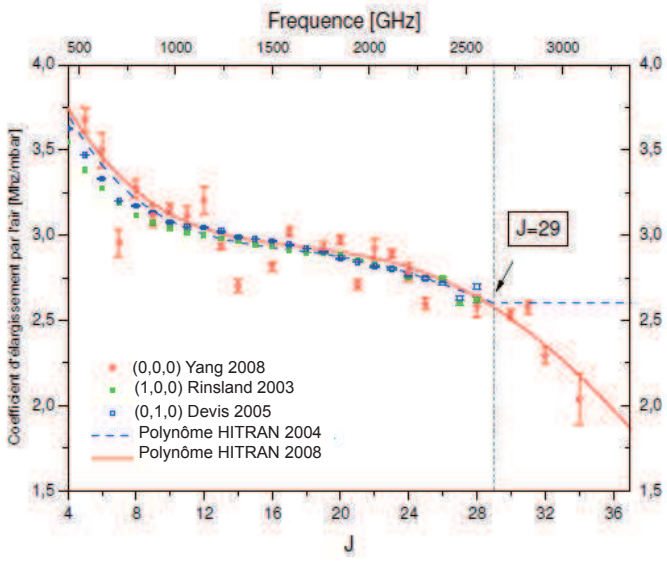


FIGURE 2.2: Données expérimentales concernant la molécule HCN comparées au polynôme HITRAN 2004 et au polynôme HITRAN 2008 (ce dernier obtenu après considération des données expérimentales de *Yang et al* [53]). Les chiffres entre parenthèses décrivent l'état vibrationnel de la molécule.

spectroscopie de rotation pure dans le domaine THz s'affranchit des bandes de vibrations et, par un élargissement Doppler environ 20 fois moins important que dans l'infrarouge, l'étude des coefficients d'élargissements s'en trouve facilitée et bénéficie de moins d'ambiguïtés.
Pour l'élargissement par le diazote, seule une étude en rotation pure en 2006 [58] a été effectuée dans le domaine sub-millimétrique utilisant comme source de rayonnement un BWO [59] asservi en phase. Cette étude concerne la composante $K = 5$ de la transition J =14←13 sur l'intervalle de température 238 K - 350 K. A 301 K toutes les composantes K de cette transition ont été mesurées.

Pour ce qui est de l'auto-élargissement, dans l'infrarouge, les bandes vibrationnelles étudiées jusqu'alors étaient les bandes ν_2, 2 ν_3, ν_3 et ν_5. La bande ν_1 n'avait pas encore été explorée avant notre étude collaborative. La bande ν_3 a été étudiée grâce à un spectromètre à diode laser accordable [54],[56],[57], ayant un très bon rapport signal sur bruit mais, en revanche, limité par son

accordabilité. Les autres bandes citées ont été étudiées [60] avec un interféromètre à transformée de Fourier ayant permis de voir la dépendance en J mais pas celle en K.
Dans le domaine THz, une expérience menée avec une source électronique [61], limitée par son accordabilité , n'a pu sonder que des transitions de basse énergie ($J = 0$). En utilisant différents types de laser moléculaires émettant dans l'infrarouge lointain, quelques mesures dans le THz ont pu être faites [62], mais sans possibilité de déterminer une dépendance en J ou en K. Une étude plus récente [63], utilisant des sources lasers a permis d'étudier la dépendance en J par technique THz-TDS (THz Time Domain Spectroscopy). Cependant, limitées par la résolution de l'appareil de l'ordre de 2 GHz, les mesures ont été effectuées à des pressions supérieures à 75 Torr, domaine de pressions où la dépendance des élargissement n'est plus linéaire.
En somme, CH_3Cl a fait l'objet de plusieurs études mais il persiste des lacunes dans l'IR et le THz qu'il s'avérait nécessaire de combler.

2.2.3 Intérêt des collaborations

La collaboration avec différents laboratoires a donné lieu à trois publications, qui mettent chacune en relief un aspect différent de l'étude. L'article [44] met en perspective une nouvelle approche théorique, développée à l'institut UTINAM et validée par des mesures THz effectuées au LPCA (entre 0,8 et 1,5 THz) avec un mélange gazeux CH_3Cl-O_2. La publication [45] met en avant la collaboration PhLAM-LPCA dont les techniques expérimentales respectives sont différentes mais permettent une grande complémentarité. La chaîne de multiplication du PhLAM a sondé les transitions inférieures à 0,9 THz. Malgré leurs différences, les deux techniques offrent une plage de fréquence commune à 0,8 THz. Ce fut ainsi l'occasion de comparer les données expérimentales, permettant une inter-validation des techniques. Le jeu de données obtenu au LPCA et enrichit par le PhLAM a permis une comparaison efficace au modèle théorique. L'objectif de la collaboration LADIR-PhLAM-LPCA-UTINAM fut d'apporter, certes, une comparaison théorie-expérience , mais surtout, par l'apport de données IR du LADIR via un interféromètre à transformée de Fourier, de vérifier s'il y a une dépendance vibrationnelle

du coefficient d'auto-élargissement. Ce dernier aspect est mis en valeur dans [43]. Le tableau 2.1 récapitule l'implication de chaque laboratoire concernant les données expérimentales.

Une telle collaboration apporte un nouveau jeu de coefficients d'élargisse-

Laboratoire	LADIR	PhLAM	LPCA
Technique	IR-TF	Multiplication	Photomélange
Gamme étudiée	2800-3200 cm^{-1} 84-96 THz	5-26 cm^{-1} 0.15-0.8 THz	26-50 cm^{-1} 0.8-1.5THz
J accessibles	$0 < J \leqslant 40$	$0 < J \leqslant 31$	$31 \leqslant J \leqslant 50$
K accessibles	$0 \leqslant K \leqslant 10$	$0 \leqslant K \leqslant 18$	$0 \leqslant K \leqslant 15$
Etat vibrationnel	ν_1	0	0
Etude	γ_{self}	γ_{self} γ_{N_2}	γ_{self} γ_{N_2} γ_{O_2}

TABLE 2.1: Implication des laboratoires dans l'étude collaborative concernant leur participation à l'apport de données expérimentales concernant l'étude des coefficients d'élargissements du chlorure de méthyle.

ment pour les bases de données telles que HITRAN. Il convient à présent de présenter (brièvement) le modèle développé à l'institu UTINAM puis de préciser les techniques et conditions expérimentales propres à chaque laboratoire avant de présenter les résultats.

2.3 Modèle théorique

La théorie développée à l'UTINAM repose sur une approche semi-classique où pour la première fois, la molécule de chlorure de méthyle est traitée strictement comme une toupie symétrique et les interactions atome-atome sont prises en compte dans le modèle. Ainsi ce dernier tente de décrire la manière dont peut interagir un système $CH_3X - Y_2$ (X étant un halogène et Y_2 un composé diatomique non polaire tels O_2 ou N_2), ou , entre deux molécules de chlorure de méthyle. Le modèle tente de prédire comment peuvent s'élargir les raies en fonction des nombres quantiques J et K.

Dans les prochaines pages, il sera bien souvent question de deux types de calculs : *Long Range Interactions* (LR) et *Long and Short Range interactions* (LSR). Ce dernier tient compte des interactions à longue distance et à courte distance (et donc des interactions atome-atome) alors que le premier ne tient compte uniquement que des interactions à longue distance. Aussi bien pour les élargissements par le diazote que par le dioxygène, les deux types de calculs LSR et LR seront comparés à l'expérience, cette dernière venant confirmer ou infirmer et montrer les limites de chacun des modèles, ceci à la fois pour la dépendance en J et pour la dépendance en K des coefficients d'élargissements.

Traditionnellement, les théories classiques tenant compte des interactions à courtes distances utilisent des trajectoires paraboliques (courbées par la partie isotropique du potentiel d'interaction pris dans la forme de Lennard-Jones). Cependant il a été montré que pour de nombreux partenaires de collisions [53],[64],[65] , l'usage du modèle des « trajectoires exactes »[66] améliore considérablement les coefficients d'élargissements déterminés théoriquement.

La formule standard de la théorie semi-classique pour le calcul de coefficient d'élargissement pour une transition rotationnelle donnée, déduite de [67] s'écrit :

$$\gamma = \frac{n\upsilon}{2\pi c} \int 2\pi b db < 1 - e^{-ReS_2} >_{J_2} \tag{2.17}$$

b étant le paramètre d'impact caractérisant les trajectoires planes, n est la densité de perturbateurs (ici gaz étranger collisionneur), υ la vitesse thermique utilisée au lieu de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann. L'intégration de la fonction $1 - e^{-ReS_2}$, moyennée sur les états rotationnels J_2 du perturbateur , est dans ce cas nécessaire, S_2 étant une fonction dépendante du potentiel d'interaction anisotropique et nécessitant l'intégration du potentiel d'interaction pour chaque trajectoire (ce qui est très chronophage comparé à l'utilisation du modèle des trajectoires paraboliques). L'expression de S_2 apparaît dans la référence [44].

Lors de l'étude concernant le diazote, les résultats expérimentaux sont comparés à la fois au calcul LSR et au « calcul MTB ». Le calcul MTB est une correction proposée par *Ma, Tipping et Boulet* [68] au modèle de *Robert et Bonamy* [67].

La formule générale permettant de calculer le coefficient d'auto-élargissement reste de la même forme que pour les élargissement avec un gaz étranger. Le calcul de la fonction S_2 diffère par le fait qu'il ne faut plus prendre en compte des potentiel d'interaction entre un rotateur polaire et une molécule diatomique apolaire , mais entre deux rotateurs polaires.
Nous ne détaillerons pas plus ce qui concerne cette approche théorique car ceci ne rentre pas dans le cadre de mon travail de thèse.

2.4 Conditions expérimentales et traitement des spectres

2.4.1 Au LPCA

Conditions opératoires-Incertitudes

Nous avons déterminé grâce au banc de spectroscopie THz par photomélange les coefficients d'élargissements du chlorure de méthyle par l'azote, par l'oxygène puis par lui-même pour des valeurs de J allant de 31 à 50 et des valeurs de K comprises entre 0 et 12 à température ambiante,ce qui représente des transitions pour des fréquences comprises entre 0,8 et 1,5 THz. Les forces de raies sont alors comprises entre 1.10^{-21}cm^{-1}/(molécules.cm^{-2}) pour les plus fortes et 1.10^{-23}cm^{-1}/(molécules.cm^{-2}) pour les plus faibles. L'échantillon de chlorure de méthyle provient d'une bouteille commerciale de gaz liquéfié de pureté 99,5 % (Aldrich®). Avant introduction dans la cellule, le gaz est piégé à l'azote liquide , en effectuant un pompage turbomoléculaire permettant d'éliminer au mieux les espèces traces de l'échantillon. La mesure de la pression doit se faire de manière très précise. Une jauge capacitive Alcatel® de précision 0.25% sur les valeurs annoncées a été utilisée. Le chlorure de méthyle est envoyé dans une cellule en acier inoxydable fermée par des fenêtres de Teflon. La pression en chlorure de méthyle dans la cellule est à chaque fois de l'ordre de 0.1 mbar. La longueur de la cellule utilisée dépend des forces de raies des transitions étudiées, en effet, pour des faibles valeurs de J (et/ou de K),le signal d'absorbance arrive très vite à saturation , d'où

l'intérêt d'utiliser une cellule de 25 cm. Pour des transitions à plus hautes valeurs de J (et/ou de K) où les intensités de raies sont plus faibles, l'emploi d'une cellule de 120 cm a été nécessaire. Le gaz collisionneur (appelé aussi gaz étranger qui dans notre cas est soit l'azote soit l'oxygène) est introduit de sorte à obtenir une pression totale dans la cellule comprise entre 0.4 et 1 mbar. Quatre à six pressions différentes de gaz étranger sont effectuées pour chaque transition étudiée de sorte à obtenir une variation de la largeur de la raie en fonction de la pression pour un J et K donné (et donc obtenir le coefficient d'élargissement pour une valeur de J et de K donné). Le taux de fuite de la cellule a été testé, donnant une valeur de 0,005 mbar par heure. Sachant que le temps d'introduction de l'échantillon gazeux dans la cellule et le temps d'une mesure dure moins de cinq minutes, la variation de pression dans la cellule est alors inférieure à 0.3 % et a été pris en compte dans l'estimation de l'erreur sur la détermination des coefficients d'élargissement. Les autres paramètres influençant sur l'erreur commise sur la mesure sont dans notre cas : la précision de la jauge (0,25%),la pureté du mélange (0,3%),la variation possible de température (0,3%) et la reproductibilité de la ligne de base (1,8 % à 2,5 %). Après correction, pour un S/B de 100 , l'erreur liée à la reproductibilité de la ligne de base est de 1,8 % sur la mesure et est de 2,5 % pour un S/B de 50. Ainsi l'erreur sur la mesure des coefficients d'élargissement a été estimée à 3% pour les transitions concernant les petites valeurs de K (entre 0 et 6) et de 3,7% pour les K compris entre 7 et 12 dont les forces de raies sont plus faibles.
Pour les transitions dont la fréquence est en deçà de 900 GHz , nous avons utilisé une diode Schottky comme détecteur, au-delà de 900 GHz, nous avons utilisé une détection bolométrique (Si).

Traitement des spectres

Après normalisation, les spectres ont été modélisés par une procédure multifit utilisé dans [69] qui permet un gain de temps considérable comparée à des procédures « raie par raie ». Les forces de raies utilisées proviennent de la base de données HITRAN 2008 [70]. Les transitions ont été modélisées par un profil de Voigt. La pression étant connue à 0,25 % près et la température

étant de 296 K ± 0,8 K , il est assez aisé de relever à partir de la modélisation de Voigt de la raie, l'élargissement $\Delta\nu$ en fonction des différentes pressions (pour un J et K donné). Le paramètre γ à la température de 296 K (température de référence pour la base HITRAN) pour une fréquence de transition donnée peut alors être déterminé puisque ce dernier évolue en fonction de $\frac{\Delta\nu}{P}$. Un exemple de spectres enregistrés sur le banc à onde continue pour une pression de chlorure de méthyle de 0.16 mbar, élargi par du diazote à différente pressions, traités de manière multifit, est présenté figure 2.3. Le résidu (agrandi dix fois) représente la différence entre les points expérimentaux et les points du fit. Notons que l'échelle de fréquence des spectres a été convertie en nombre d'onde avec comme unité le cm^{-1} pour une détermination des coefficients d'élargissement en $cm^{-1}.atm^{-1}$, unités conventionnelles.

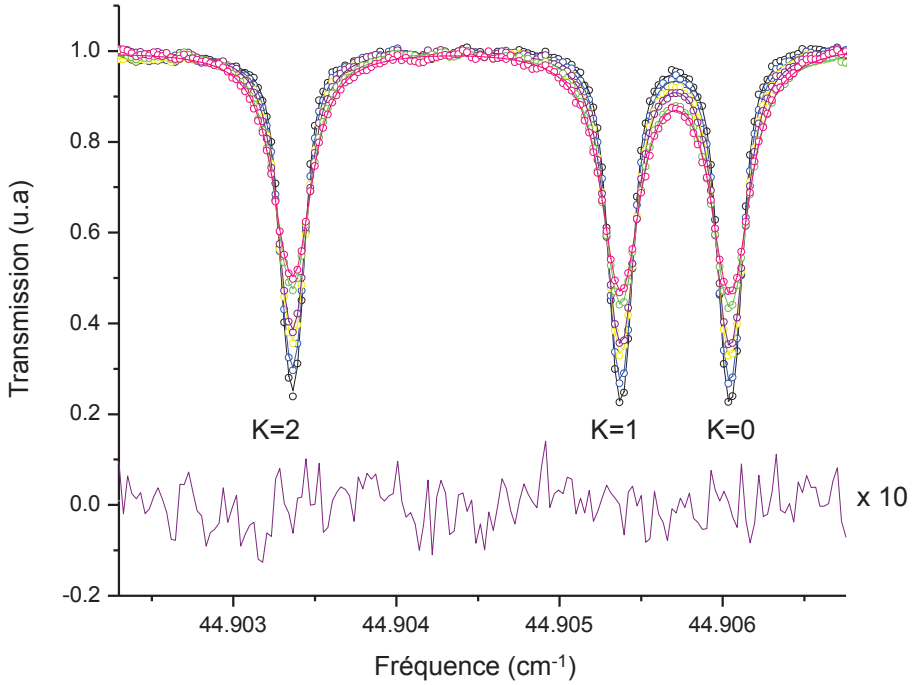


FIGURE 2.3: Spectres pour une pression de 0.16 mbar de chlorure de méthyle élargi par le diazote à différentes pressions et traités en procédure multifit pour des transitions de $J = 50$ vers $J = 51$. Les ronds vides représentent les points expérimentaux,les lignes solides la modélisation. En noir la pression totale est de 0.33 mbar,en bleu, de 0.45 mbar, en jaune 0.60 mbar, en violet de 0.70 mbar, en vert 0.94 mbar, en rose 1.04 mbar. Le résidu correspondant à l'ajustement du spectre violet a été agrandi dix fois.

2.4.2 Au PhLam

L'équipe de ce laboratoire a effectué des mesures pour le système chlorure de méthyle-diazote avec un spectromètre tout électronique reposant sur le principe de la multiplication de fréquence (dont le fonctionnement sera explicité dans la troisième partie de cette thèse, section 5.2.3). L'étude a été réalisée en modulation de fréquence (FM). Ce système tout électronique avec une très petite fonction d'appareil (inférieure au kHz) et la détection de la

Caractéristiques :	Photomélange (LPCA) :	Multiplication de fréquence (PhLam) :
Accordabilité	0,1 à 3 THz	0,1 à 0,95 THz
Rapport Signal/Bruit	100	1000
Puissance THz	10 à 100 nW	1 à 10 mW
Fonction d'appareil	<30 kHz	<1 kHz
Modulation	AM , 350Hz	FM 10,5 kHz

TABLE 2.2: Comparaison des caractéristiques techniques des dispositifs expérimentaux employés au PhLAM et au LPCA.

deuxième harmonique du signal modulé permet d'obtenir un très bon S/B (de l'ordre de 1000). Notons qu'à cette époque, le dispositif de cette équipe ne permettait pas d'aller au-delà de 950 GHz. Le tableau 2.2 récapitule les caractéristiques techniques des dispositifs utilisés au PhLam et au LPCA pour les mesures d'élargissements.

2.4.3 Au LADIR

Le LADIR s'est intéressé aux auto-élargissement du chlorure de méthyle dans le domaine Infrarouge, notamment pour y étudier une éventuelle dépendance vibrationnelle des coefficients d'auto-élargissement.
Dans ce laboratoire c'est un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier Bruker IFS 120 HR qui a été utilisé pour effectuer des mesures entre 2800 et 3200 cm^{-1} où la résolution maximale utilisée était de 0,008 cm^{-1} (soit environ de 240 MHz de résolution). La longueur de trajet optique était de 30 cm. Les conditions de pression étaient de 0,5 mbar à 7,10 mbar. L'échantillon gazeux a été obtenu à partir d'une bouteille de chlorure de méthyle, avec des proportions naturelles de chlorure de méthyle ^{35} Cl et ^{37} Cl, ayant pour teneur respective de 74,894 et 23,949%.

2.5 Résultats

2.5.1 Elargissements par le dioxygène

Les valeurs des coefficients d'élargissements obtenues expérimentalement avec le spectromètre THz par photomélange en fonction des valeurs de J, complétées par d'autres valeurs expérimentales enregistrées dans la bande ν_3 (*Blanquet et al* [54] et [56]) ont été comparées aux modèles LR et LSR (Figure2.4). On voit de manière évidente que le modèle n'incluant uniquement que les interactions à longues distances n'est pas satisfaisant. En revanche, le modèle incluant les interactions atome-atome donne une description réaliste pour les basses valeurs de J et reproduit très bien les mesures effectuées pour les hautes valeurs de J. De même, la dépendance en K des coefficients d'élargissement a été étudiée (Figure 2.5), en tenant compte des résultats expérimentaux de *Blanquet et al* [54] , [56].

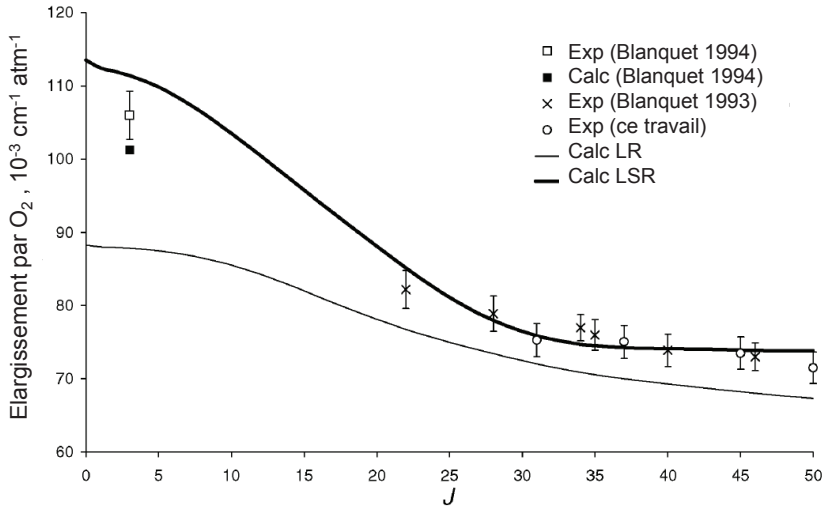


FIGURE 2.4: Dépendance en J du coefficient d'élargissement avec le dioxygène pour K=0. Comparaison entre expériences et modèles théoriques [44].

Grâce au banc de spectroscopie par photomélange des mesures de très hautes valeurs de J (jusqu'à J=50 inclus) ont été mesurées, ces dernières ayant

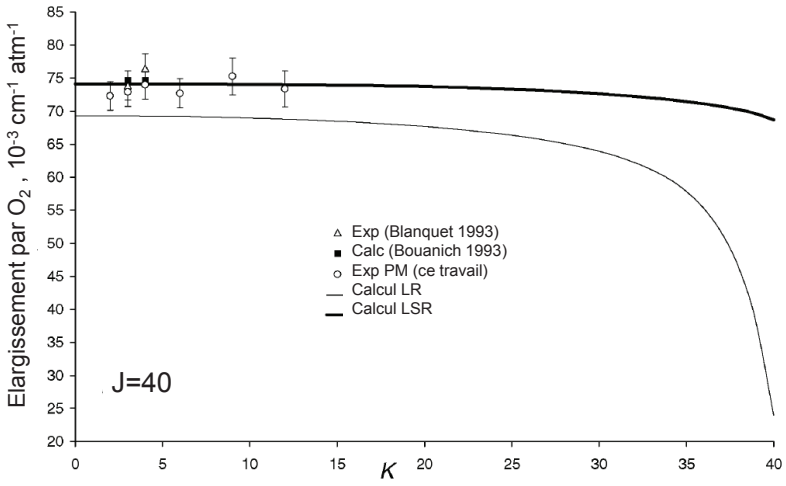


FIGURE 2.5: Dépendance en K du coefficient d'élargissement avec le dioxygène. Comparaison entre expériences et modèles théoriques [44].

permis la vérification des prédictions théoriques du modèle LSR développé à l'UTINAM. Cependant notre manque de sensibilité n'a pas permis d'atteindre de hautes valeurs de K où une forte dépendance est prédite par la théorie (Figure 2.5).

2.5.2 Elargissements par le diazote

Sur le spectromètre à onde continue par photomélange, nous avons enregistré des transitions pour des valeurs de J comprises entre 31 et 50 et des valeurs de K comprises entre 0 et 12. Pour les valeurs situées en deçà de J=31 (ce qui correspond à des fréquences en deçà de 850 GHz) c'est le PhLam de l'Université de Lille 1 qui a effectué les mesures en utilisant une chaîne de multiplication de fréquence.

Pour vérifier la cohérence des mesures des deux équipes, chacune d'elle a enregistré des raies pour des transitions $J = 32 \leftarrow J = 31$ (à 848 GHz) pour $0 \leqslant$ K $\leqslant 18$ pour le PhLam et $0 \leqslant$ K $\leqslant 12$ pour le LPCA. Les résul-

tats concordent à 2% près (soit moins que l'erreur estimée sur les mesures), démontrant ainsi la fiabilité des deux dispositifs(Figure2.6).

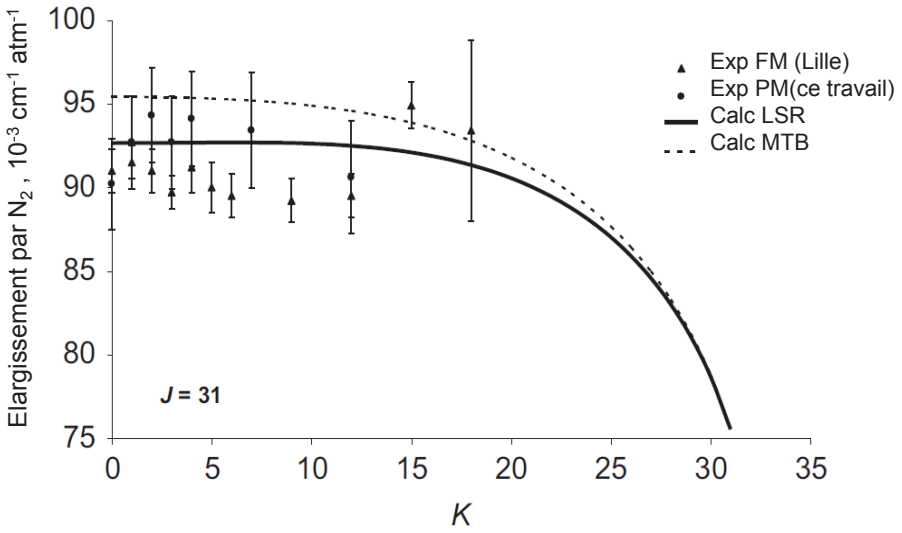


FIGURE 2.6: Coefficients d'élargissements par le diazote déterminés expérimentalement au PhLam à Lille (triangles) et au LPCA à Dunkerque (ronds) tracés en fonction du nombre quantique K pour J=31, comparées à deux modèles théoriques [45].

On peut se rendre compte via la figure 2.6 qu'il est possible de mesurer des transitions à plus hautes valeur de K avec le spectromètre tout électronique du PhLam qu'avec le spectromètre opto-électronique du LPCA en raison d'un S/B dix fois meilleur pour une même région spectrale. Cependant,rappelons que le spectromètre tout électronique est quant à lui limité à de plus basses valeurs de J, car ne monte pas en fréquence au delà de 1 THz , contrairement au spectromètre développé au LPCA. Les deux techniques sont complémentaires.
La dépendance en J du coefficient d'élargissement du chlorure de méthyle par le diazote est visible figure 2.7. Les données à hautes valeurs de J obtenues avec le spectromètre THz-photomélange , complétées par celle de Lille

pour les hautes valeurs de K, qui toutes deux prennent en compte la structure hyperfine de la molécule ont été déterminées avec une précision meilleure que 3%, ceci a permis la vérification des données prédites par la théorie développée à l'UTINAM. Cependant, la dépendance pour les très hautes valeurs de K à haute valeur de J reste à étudier.

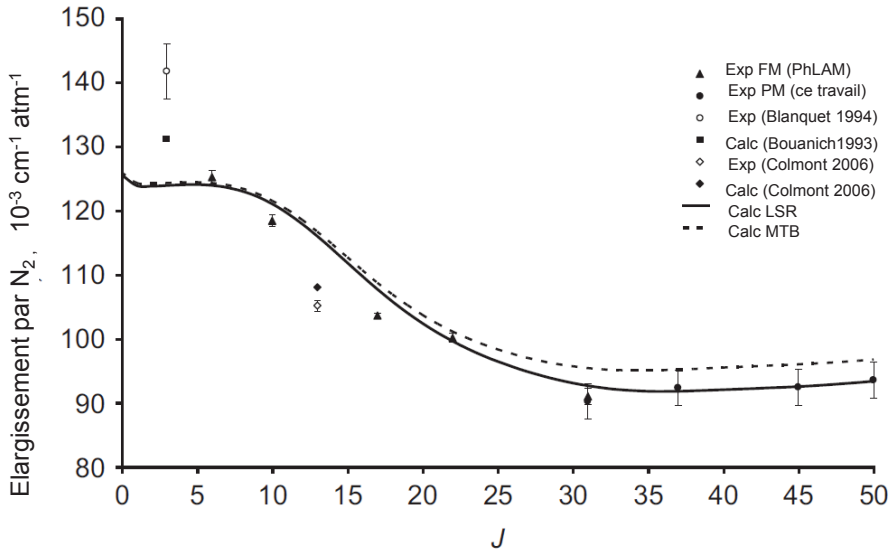


FIGURE 2.7: Dépendance en J pour $K = 0$ du coefficient d'élargissement par le diazote. Comparaison de résultats expérimentaux avec deux modèles théoriques[45].

2.5.3 Elargissements par l'air

A l'issue des travaux effectués sur les élargissements par le diazote et par le dioxygène, les coefficients d'élargissement par l'air ont pu être déterminés. La dépendance en J du coefficient d'élargissement par l'air, déterminée à partir des mesures effectuées par technique de photomélange est visible figure 2.8. Par les barres d'erreurs, les valeurs se recouvrent mais les tendances prédites par HITRAN 2008 sont différentes des tendances expérimentales obtenues. Nos valeurs expérimentales ont été proposé à la base HITRAN 2012.

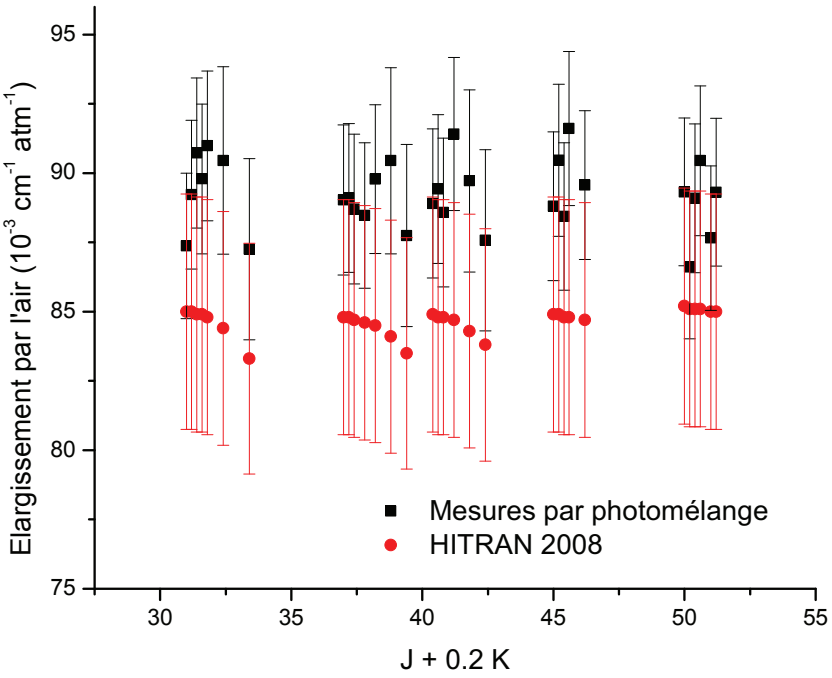


FIGURE 2.8: Dépendance en J du coefficient d'élargissement par l'air pour les hautes valeurs de J. Comparaison des données obtenues par technique de photomélange avec les valeurs estimées par HITRAN 2008.

2.5.4 Auto-élargissement

La collaboration avec le LADIR, le LPCA et le PhLAM a permis une étude des coefficients d'auto-élargissements pour différentes régions spectrales et par différentes techniques expérimentales (Tableau 2.1). Ainsi 527 transitions dans la bande ν_1 enregistrées au LADIR ont servi à la détermination de coefficients d'élargissements pour une grande gamme de fréquence (2800-3200 cm^{-1}) avec une précision de 8% (Figure 2.9) pour $0 < J \leqslant 40$ et $0 \leqslant K \leqslant 10$. Par les techniques complémentaires THz du PhLAM et du LPCA, 43 auto-élargissements ont été déterminés par spectroscopie de rotation pure, avec une précision comprise entre 3 et 5 %. De l'ensemble des données expérimentales couplées aux calculs théoriques,on ne peut pas conclure quant à une

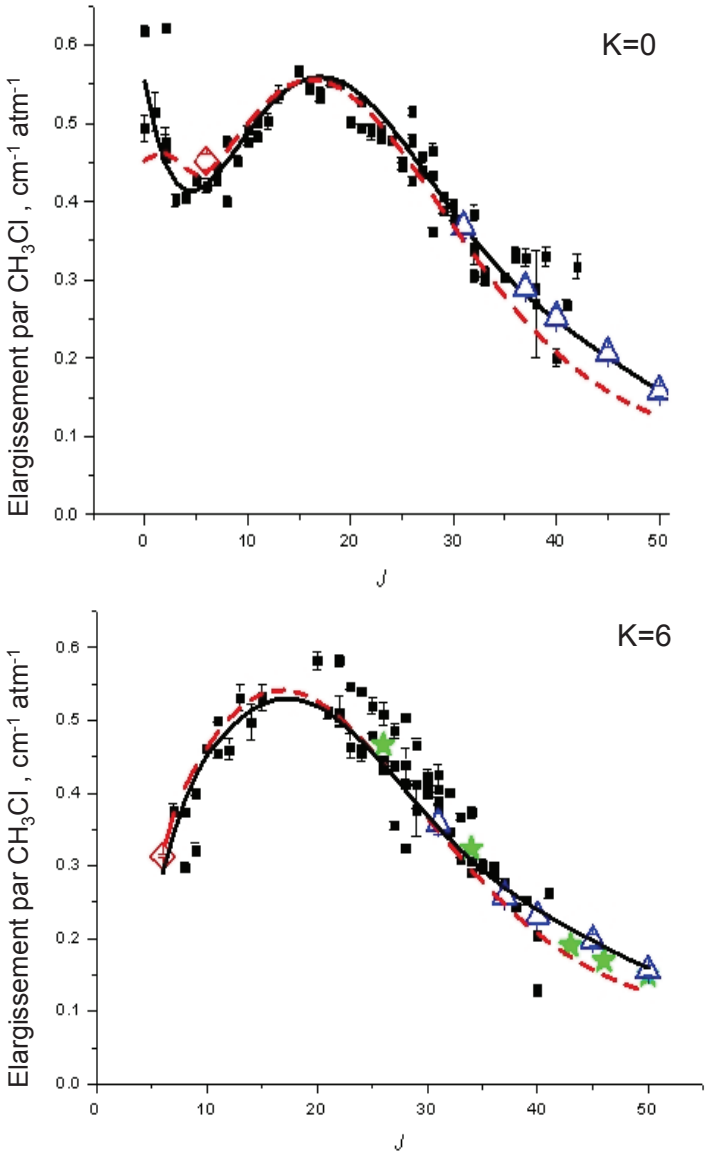


FIGURE 2.9: Comparaison entre les données expérimentales concernant les auto-élargissements et la théorie semi-classique LSR (en pointillés) ainsi qu'avec un polynôme obtenu par calcul semi-empirique (en ligne solide). Les losanges creux représentent les données enregistrées par multiplication de fréquence, les carrés pleins par transformée de Fourier,les étoiles à celles de la référence [54], les triangles creux représentent les données obtenues par photomélange.

dépendance vibrationnelle significative des coefficients d'auto-élargissement pour cette molécule. En revanche, il y a bien une dépendance rotationnelle de ce même paramètre. Cette collaboration offre de nombreuses données pour une meilleure connaissance des paramètres d'auto-élargissement ainsi qu'un moyen habile de valider un modèle théorique. Ce dernier nous autorise à espérer des prédictions assez fiables d'élargissements dans d'autres régions spectrales.

2.6 Conclusion du Chapitre 2

Cet ensemble de données, issu de collaborations entre plusieurs laboratoires, donne accès à une meilleure connaissance des élargissements et forme de raie du chlorure de méthyle, tout comme il a permis la validation d'un modèle théorique.
Les coefficients γ_{air} et γ_{self} déterminés à partir des données expérimentales ont été proposés à la base HITRAN 2012 et GEISA.

Bibliographie

[1] INRS. *Fiche toxicologique FT 47*. 2009.

[2] Barbara J. Finlayson-Pitts and James N. Pitts Jr. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, 1999.

[3] A. Cuisset, O. Pirali, and D.A. Sadovskií. Gyroscopic destabilization of molecular rotation and quantum bifurcation observed in the structure of the 23 fundamental of dimethylsulfoxyde. *Physical Review Letters*, 109(9), 2012.

[4] T. Steck, N. Glatthor, T. von Clarmann, H. Fischer, J. M. Flaud, B. Funke, U. Grabowski, M. Hoepfner, S. Kellmann, A. Linden, G. P. Stiller, and A. Perrin. Retrieval of global upper tropospheric and stratospheric formaldehyde (H2CO) distributions from high-resolution MIPAS-envisat spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(3) :463–470, 2008.

[5] G. Dufour, S. Szopa, M. P. Barkley, C. D. Boone, A. Perrin, P. I. Palmer, and P. F. Bernath. Global upper-tropospheric formaldehyde : seasonal cycles observed by the ACE-FTS satellite instrument. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(12) :3893–3910, June 2009.

[6] AFSSET. *Risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde dans les environnements intérieurs et extérieurs*. 2008.

[7] http ://www.legifrance.gouv.fr/.

[8] ASPA. *Campagne de mesure du formaldéhyde dans les établissements scolaires et d'accueil de petite enfance de la ville de Strasbourg :bilan des niveaux mesurés*. 2005.

[9] A. Blondel and H. Plaisance. Screening of formaldehyde indoor sources and quantification of their emission using a passive sampler. *Building and Environment*, 46(6) :1284–1291, 2011.

[10] F. Del Gratta, M. Durif, Y. Fagault, and I. Zdanévitch. Rapport INERIS : Exposition par inhalation au formaldéhyde dans l'air, sources, mesures et concentrations. (DRC-04-56770-AIRE-n1057-IZd), 2004.

[11] B. Hanoune, T. LeBris, L. Allou, C. Marchand, and S. Le Calvé. Formaldehyde measurements in libraries : Comparison between infrared diode

laser spectroscopy and a DNPH-derivatization method. *Atmospheric Environment*, 40(30) :5768–5775, September 2006.

[12] F.C. De Lucia. The submillimeter : A spectroscopist's view. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 261(1) :1–17, 2010.

[13] Christopher F. Neese, Ivan R. Medvedev, Grant M. Plummer, Aaron J. Frank, Christopher D. Ball, and Frank C. De Lucia. Compact Submillimeter/Terahertz gas sensor with efficient gas collection, preconcentration, and ppt sensitivity. *IEEE Sensors Journal*, 12(8) :2565–2574, 2012.

[14] T. Kondo, K.and Oka. *J.Phys.Soc.Jap*, 15, 1960.

[15] N. Troscompt, A. Faure, S. Maret, C. Ceccarelli, P. Hily-Blant, and L. Wiesenfeld. Constraining the ortho-to-para ratio of H2 with anomalous H2CO absorption. *A&A*, 506(3) :1243–1247, November 2009.

[16] W Gordy and R.L. Cook. *Microwave Molecular Spectroscopy.* Knovel, 1984.

[17] The ground state rotational spectrum of formaldehyde. *J.Mol.Spectrosc.*

[18] R. Cornet and G. Winnewisser. *J mol Spectrosc*, 80, 1980.

[19] H.S.P. Muller, G Winnewisser, J Demaison, and A. Perrin, A. Valentin. *J.Mol.Spectrosc*, 200 :143–144, 2000.

[20] S. Brünken, H. S. P. Müller, F. Lewen, and G. Winnewisser. High accuracy measurements on the ground state rotational spectrum of formaldehyde (H2CO) up to 2 THz. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(8) :1515–1518, 2003.

[21] L. Margulès, A. Perrin, R. Janečkovà, S. Bailleux, C. P. Endres, T. F. Giesen, and S. Schlemmer. Rotational transitions within 2,3,4 and 6 states of formaldehyde. *Special Issue on Spectroscopy at the University of New Brunswick in honour of Colan Linton and Ron Lees.*, 87(5) :425–435, May 2009.

[22] Emile Biemont. *Specroscopie moléculaire : structures moléculaires et analyses.* de boek, bruxelles edition, 2008.

[23] G. Mouret, S. Matton, R. Bocquet, F. Hindle, E. Peytavit, J.F. Lampin, and D. Lippens. Far-infrared cw difference-frequency generation using

vertically integrated and planar low temperature grown GaAs photomixers : Application to H2S rotational spectrum up to 3 THz. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 79(6) :725–729, 2004.

[24] F. Hindle, G. Mouret, S. Eliet, M. Guinet, A. Cuisset, R. Bocquet, T. Yasui, and D. Rovera. Widely tunable thz synthesizer. *Applied Physics B*, 104(4) :763–768, 2011.

[25] Chun Yang, Jeanna Buldyreva, Iouli E. Gordon, François Rohart, Arnaud Cuisset, Gaël Mouret, Robin Bocquet, and Francis Hindle. Oxygen, nitrogen and air broadening of HCN spectral lines at terahertz frequencies. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109(17–18) :2857–2868, 2008.

[26] G. Mouret, F. Hindle, A. Cuisset, C. Yang, R. Bocquet, M. Lours, and D. Rovera. THz photomixing synthesizer based on a fiber frequency comb. 17(24) :22031–22040, 2009.

[27] S. Eliet, A. Cuisset, M. Guinet, F. Hindle, G. Mouret, R. Bocquet, and J Demaison. Rotational spectrum of formaldehyde reinvestigated by means of a photomixing THz synthesizer. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 279 :12–15, 2012.

[28] Jean-Louis Coutaz. *Optoélectronique térahertz*. EDP Sciences, 2008.

[29] Shuji Matsuura and Hiroshi Ito. *Generation of CW Terahertz Radiation with Photomixing*, volume 97 of *Topics in Applied Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.

[30] Y. Chun. *Développement d'un spectromètre térahertz haute résolution, application à la caractérisation de polluants atmosphériques*. PhD thesis, ULCO, 2010.

[31] E. Peytavit, C. Coinon, and J.-F. Lampin. A metal-metal Fabry–Pérot cavity photoconductor for efficient GaAs terahertz photomixers. 109(1) :016101–016101–3, 2011.

[32] L. Aballea. *Développement d'un spectromètre THz par différence de fréquence :application à des molécules d'intérêt atmosphérique*. PhD thesis, Université de Lille 1, 2009.

[33] R.J Glauber, J.L Hall, and Hänsch T.W. Passion for precision. *Nobel lecture*, 2005.

[34] RA. Toth. *J Mol Spectrosc*, 46 :470–489, 1973.

[35] A. Perrin, D Jaquemart, F. Kwabia Tchana, and N Lacome. *Journal of Quantitative Spectroscopy*, 110 :700–716, 2009.

[36] Jean Demaison, James E. Boggs, and Attila G. Csaszair. *Equilibrium Molecular Structures : From Spectroscopy to Quantum Chemistry*. CRC Press Inc, Har/Cdr edition, 2010.

[37] H.S.P. Muller, S. Thorwirth, D.A Roth, and G. Winnewisser. The cologne database for molecular spectroscopy, cdms. *Astron. Astrophys.*, 370 :L49–L52, 2001.

[38] F. Keppler, D. B. Harper, T. Röckmann, R. M. Moore, and J. T. G. Hamilton. New insight into the atmospheric chloromethane budget gained using stable carbon isotope ratios. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(9) :2403–2411, September 2005.

[39] A. Jones, K. A. Walker, J. J. Jin, J. R. Taylor, C. D. Boone, P. F. Bernath, S. Brohede, G. L. Manney, S. McLeod, R. Hughes, and W. H. Daffer. Technical note : A trace gas climatology derived from the atmospheric chemistry experiment fourier transform spectrometer (ACE-FTS) data set. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(11) :5207–5220, 2012.

[40] G. Dufour, S. Szopa, M. P. Barkley, C. D. Boone, A. Perrin, P. I. Palmer, and P. F. Bernath. Global upper-tropospheric formaldehyde : seasonal cycles observed by the ACE-FTS satellite instrument. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(12) :3893–3910, 2009.

[41] M. L. Santee, I. A. MacKenzie, G. L. Manney, M. P. Chipperfield, P. F. Bernath, K. A. Walker, C. D. Boone, L. Froidevaux, N. J. Livesey, and J. W. Waters. A study of stratospheric chlorine partitioning based on new satellite measurements and modeling. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113(D12), June 2008.

[42] Curtis P. Rinsland, Gaelle Dufour, Chris D. Boone, Peter F. Bernath, Linda Chiou, Pierre-Francois Coheur, Solene Turquety, and Cathy Clerbaux. Satellite boreal measurements over alaska and canada during june-july 2004 : Simultaneous measurements of upper tropospheric CO, C2H6, HCN, CH3Cl, CH4, C2H2, CH3OH, HCOOH, OCS, and SF6 mixing ratios. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(3), 2007.

[43] C. Bray, D. Jacquemart, N. Lacome, M. Guinet, A. Cuisset, S. Eliet, F. Hindle, G. Mouret, F. Rohart, and J. Buldyreva. Analysis of self-broadened pure rotational and rovibrational lines of methyl chloride at room temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 116(0) :87–100, February 2013.

[44] J. Buldyreva, M Guinet, S Eliet, G. Mouret, A. Cuisset, F. Hindle, and R. Bocquet. Theoritical and experimental studies of ch3x-y2 rotational line shapes for atmospheric spectra modelling : application to room-temperature ch3cl-o2. *PPCP*, 45, 2011.

[45] J. Buldyreva, M Guinet, S Eliet, G. Mouret, A. Cuisset, F. Hindle, and R. Bocquet. Experimental studies by complementary terahertz techniques and semi-classicalcalculations of n2- broadening coefficients of ch3cl. *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 45, 2012.

[46] J.T.G. Hamilton and W. Colin McRoberts. Chloride methylation by plant pectin : an efficient environmentally significant process. *Science (New York, N.Y.)*, 301(5630) :206–9, 2003.

[47] J.A Golby and R.J Butcher. *J.mol.Spectrosc.*, 107, 1984.

[48] R. Bocquet, D. Boucher, J. Demaison, G. Wlodarczak, and G. Graner. The Ground-State Rotational Constants of Methyl Bromide. *Europhysics Letters (epl)*, 2 :275–278, 1986.

[49] R.G. Shulman, B.P. Dailey, and C.H. Townes. Molecular dipole moments and stark effects. dipole moment determinations. *Phys.Rev.*, 78 :145–148, 1950.

[50] Nuclear-quadrupole effects in the pressure broadening of molecular lines. *Physical Review A*.

[51] R.J. Wells. Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 62(1) :29–48, 1999.

[52] Maxim A. Koshelev, Mikhail Yu. Tretyakov, Francois Rohart, and Jean-Pierre Bouanich. Speed dependence of collisional relaxation in ground vibrational state of OCS : rotational behaviour. *The Journal of Chemical Physics*, 136(12), 2012.

[53] C. Yang, J. Buldyreva, I. Gordon, G. Mouret, A. Cuisset, F. Hindle, and R. Bocquet. Oxygen,nitrogen and airbroadening of hcn spectrallines at terahertz frequencies. *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 109, 2008.

[54] G. Blanquet and J.-P. Walrand, J.and Bouanich. *J.mol.Spectrosc*, 159, 1993.

[55] G. Blanquet and J.-P. Walrand, J.and Bouanich. *J.mol.Spectrosc.*, 160, 1993.

[56] P. Blanquet, G.and Coupe and J.-P. Walrand, J.and Bouanich. *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 51, 1994.

[57] J.-P. Bouanich, G. Blanquet, J.-C. Populaire, and J. Walrand. N2-broadening for methyl chloride at low temperature by diode-laser spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 208(1) :72–78, 2001.

[58] J.-M. Colmont, F. Rohart, G. Wlodarczak, and J.-P. Bouanich. K-dependence and temperature dependence of n2- and o 2-broadening coefficients for the j=14-13 transition of methyl chloride CH335Cl. *Journal of Molecular Structure*, 780-781(SPEC. ISS.) :268–276, 2006.

[59] D. Priem, J.-M. Colmont, F. Rohart, G. Wlodarczak, and R.R. Gamache. Relaxation and lineshape of the 500.4-ghz line of ozone perturbed by n2 and o2. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 204(2) :204–215, 2000.

[60] C. Chackerian Jr., L.R. Brown, N. Lacome, and G. Tarrago. Methyl chloride 5 region lineshape parameters and rotational constants for the 2, 5, and 23 vibrational bands. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 191(1) :148–157, 1998.

[61] J.A. Roberts and R.W. Parsons. Self and foreign gas broadening of the j = 0 1 line in the rotational spectrum of methyl chloride. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 20(2) :195–197, 1966.

[62] C. Yamada, T. Shigemune, and E. Hirota. Pressure broadening spectroscopy of formaldehyde, ammonia, isocyanic acid, trimethylene sulfide, and methyl chloride using far-infrared lasers. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 54(2) :261–274, 1975.

[63] H. Harde, R.A. Cheville, and D. Grischkowsky. Terahertz studies of collision-broadened rotational lines. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(20) :3646–3660, 1997.

[64] L Nguyen, J Buldyreva, J-M Colmont, F Rohart, G Wlodarczak, and Ea Alekseev. Detailed profile analysis of millimetre 502 and 602GHz N2O–N 2(O2) lines at room temperature for collisional linewidth determination. 104(16-17) :2701–2710, August 2006.

[65] S. Benec'h, J. Buldyreva, and M. Chrysos. Pressure broadening and temperature dependence of microwave and far infrared rotational lines in OH perturbed by n2, o2, and ar. 210(1) :8–17, November 2001.

[66] LD. Landeau and EM. Lifchitz. *Course of Theoritical Physics. Mechanics*. Oxford, 1976.

[67] Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations. *Journal de Physique Paris*.

[68] Q.Ma, RH.Tipping, and C. Boulet. Modification of the robert-bonamy formalism in calculating lorentzian half-widths and shifts. *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 103, 2007.

[69] M. Guinet, P. Jeseck, D. Mondelain, I. Pepin, C. Janssen, C. Camy-Peyret, and J.Y. Mandin. Absolute measurements of intensities, positions and self-broadening coefficients of r branch transitions in the 2 band of ammonia. *J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 112(12) :1950–1960, 2011.

[70] L.S. Rothman, I.E. Gordon, A. Barbe, D.Chris Benner, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L.R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W.J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, S.N. Mikhailenko, C.E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, J. Orphal, V.I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C.P. Rinsland, M. Rotger, M. Šimečková, M.A.H. Smith, K. Sung, S.A. Tashkun, J. Tennyson, R.A. Toth, A.C. Vandaele, and J. Vander Auwera. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(9-10) :533–572, June 2009.

Deuxième partie

Spectroscopie de radicaux par emploi de deux techniques complémentaires

Chapitre 3

Intérêt de l'étude des radicaux

Sommaire

3.1 Intérêt atmosphérique 112
3.1.1 Source et Réactivité de OH dans l'atmosphère . . 112
3.1.2 Détection et quantification de OH 113
3.1.3 Réactivité de SH dans l'atmosphère 115
3.2 Intérêt astrophysique 116
3.2.1 Intérêt astrophysique de OH 116
3.2.2 Intérêt astrophysique de SH 117
3.3 Spectroscopie rotationnelle de radicaux diatomiques 118
3.3.1 Niveaux d'énergies 118
3.3.2 Hamiltonien 120
3.4 Etat de l'art 120
3.4.1 Etat de l'art concernant la spectroscopie de OH . . 120
3.4.2 Etat de l'art concernant la spectroscopie de SH . . 121

Dans cette deuxième partie nous présenterons les travaux concernant le radical hydroxyle (OH) et le radical mercaptan (SH). Aucune espèce radicalaire n'avait encore été étudiée par le groupe THz avant mon arrivée au laboratoire. Dans ce chapitre-ci nous exposerons les enjeux environnementaux et astrophysiques de l'étude de ces radicaux par spectroscopie THz. Nous ferons un rappel sur la structure rotationnelle, fine et hyperfine des radicaux diatomiques hydrogénés puis présenterons l'état de l'art concernant la

spectroscopie de ces deux espèces. Pour cette étude, nous avons, en plus du spectromètre THz par photomélange décrit dans la partie précédente, utilisé un spectromètre Infrarouge Lointain à Transformée de Fourier (IRL-TF) couplé à la ligne de lumière AILES du synchrotron SOLEIL. C'est pourquoi, avant de présenter les résultats, nous expliquerons dans un deuxième chapitre, la complémentarité entre les deux techniques ainsi que les procédés de génération des radicaux. Ces travaux ont conduit à deux publications [1] et [2].

3.1 Intérêt atmosphérique

3.1.1 Source et Réactivité de OH dans l'atmosphère

Leihgton en 1960 fut le premier à postuler l'importance des réactions où interviennent des espèces radicalaires [3] telles que les acyles (de type RCO), peroxyles (ROO), alcoxyles (RO) , le radical hydroperoxyle (HOO) et le radical hydroxyle (OH).
Ce dernier est issu principalement de la photolyse de l'ozone selon [4] :

$$O_3 + h\nu(\lambda < 320nm) \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta_g) \tag{3.1}$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH \tag{3.2}$$

Il peut également être émis de manière directe ou indirecte par la photolyse de composés carbonylés (comme l'acétone), par réaction entre le monoxyde d'azote et le radical hydropéroxyle ou en atmosphère urbaine,par la photolyse de l'acide nitreux, HONO, composé produit par le trafic routier.
Ce radical est l'une des trois espèces conférant la propriété oxydante de la troposphère. Il forme ce trio avec l'ozone et le radical nitrate. Dans la stratosphère, il est impliqué dans les cycles catalytiques régissant la destruction de l'ozone stratosphérique. Son électron célibataire et sa petite taille lui confèrent une très grande réactivité. Sa durée de vie dans l'atmosphère est de l'ordre de la seconde, cependant, compte tenu de sa faible réactivité avec l'oxygène, il persiste en quantité non-négligeable dans l'atmosphère [5]. Cet hydrure est capable d'oxyder différentes molécules dont de nombreux COV [6] et en quantité , à raison de $3{,}7.10^{15}$g de gaz transformé chaque année [7].

Il existe également une interconversion entre le radical hydroperoxyle (dont la durée de vie et la concentration sont cinquante à cent fois plus importante que celle de OH) et le radical hydroxyle. Lorsque la concentration en NO_x est faible, HO_2 réagit avec l'ozone pour générer OH qui à son tour peut réagir avec l'ozone pour régénérer HO_2. La terminaison s'effectue lorsque deux radicaux hydroperoxyles se combinent pour former du peroxyde d'hydrogène et du dioxygène ou lorsque un radical hydroperoxyle rencontre un peroxy-radical organique (de type CH_3O_2) :

$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2 \tag{3.3}$$

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + 2O_2 \tag{3.4}$$

$$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{3.5}$$

$$HO_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O_2H + O_2 \tag{3.6}$$

Malgré sa forte réactivité et son pouvoir oxydant, toutes les molécules ne réagissent pas avec le radical OH. On peut ainsi citer les ChloroFluoroCarbonnés (CFCs) et le protoxyde d'azote (qui sont des destructeurs d'ozone stratosphérique) ainsi que le dioxyde de carbone, (important gaz à effet de serre).

3.1.2 Détection et quantification de OH

La détection directe de OH dans l'atmosphère reste délicate car sa concentration dans l'atmosphère est d'environ 1.10^6 molécules/cm^3, soit moins de 1 ppt.

Développement des techniques en laboratoire

Le but de ces recherches en laboratoire est d'élaborer des techniques avec le meilleur seuil de détection possible, compactes et éventuellement transportables, permettant non seulement de quantifier le radical mais également d'en étudier finement sa réactivité.

Assez peu onéreuse mais encore peu sensibles, des techniques infrarouge permettent pour le moment des seuil de détection de 8.10^8molécules/cm^3 pour le

couplage d'une diode-laser à 2,8 μm à la technique de FRS (Faraday Spectroscopy Rotation)[8] et des seuils de 10^9molécules/cm^3 pour la méthode ICOS (Integrated Cavity Spectroscopy) encore appelée CEAS (Cavity enhanced absorption spectroscopy) [9].

Dans le domaine UV, la technique DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) permet la détection de OH pour des quantités de 10^6molécules/cm^3 mais reste une technique très coûteuse. On peut également citer la méthode FAGE (Fluorescence Array by Gas Expansion) qui est à présent potentiellement capable de détecter OH dans l'atmosphère avec un seuil de 3.10^5 molécules/(cm^3·min) [10]. Le seuil de détection et la précision de cette technique semble pour l'instant limités par la production de radicaux induite par la photolyse de l'eau contenue dans l'air via le laser du banc. Cette expérience est transportable mais ne peut être embarquée à l'heure actuelle en vue de son encombrement.

Quantification et estimations de OH au sein de l'atmosphère

Dès les années 1970, cette espèce chimique suscite des mesures, au sein de la stratosphère ou encore de la mésosphère, reposant notamment sur le principe de détection par fluorescence [11]. Un peu plus tard, les techniques Doppler (au sol) [12] et interférométriques (au sol [13] ou embarquées [14]) permirent sa détection dans l'atmosphère. Cependant, le manque d'acquisition précise de données spatiales et temporelles incitèrent à l'utilisation de méthodes indirectes et du développement de modèles. L'estimation de la concentration du radical OH peut reposer soit sur des calculs [15], soit via la mesure d'autres espèces chimiques « traceurs »comme celle du méthyl-chloroforme (CH_3CCl_3). Ce composé possède une durée de vie (temps nécessaire pour diviser la concentration initiale par e) suffisamment longue (supérieure à un an) pour ne plus être sensible au phénomène de transport, ses sources sont uniquement anthropiques et caractérisées. Sa durée de vie $\tau_{CH_3CCl_3}$ est régit uniquement par réaction avec le radical hydroxyle ce qui en fait un bon candidat pour estimer la concentration de OH dans l'atmosphère de manière

indirecte. En effet, sa durée de vie est telle que $\tau_{CH_3CCl_3} = 1/(k.[OH])$, k étant la constante de vitesse entre OH et le méthyl-chloroforme. Par le suivi de la concentration de CH_3CCl_3 il est possible de remonter à la concentration de OH dans l'atmosphère. Cette molécule « témoin »a permis de mettre en évidence une fluctuation de la concentration en radical OH sur un quart de siècle [7].
Plus récemment, grâce à une transition de dédoublement-λ pour $J = 7/2 \leftarrow 5/2$ situées à 3,5 THz, les fluctuations diurnes de concentrations de OH dans la stratosphère, dont les résultats furent publiés en 2001 [16], ont pu être étudiées lors d'une campagne de mesures effectuée par un spectromètre à transformée de Fourier (de 75 MHz de résolution) embarqué dans un ballon-sonde lancé en 1994. Des profils de concentration en temps et en altitude ont été déterminés pour le jour, mais les profils de concentration de nuit à toute altitude n'ont pas pu être obtenus en raison d'un manque de sensibilité du spectromètre, (OH étant en moindre quantité la nuit que le jour puisque sa production est corrélée à la photolyse de l'ozone).

3.1.3 Réactivité de SH dans l'atmosphère

Dans la troposphère, de par la réaction du sulfure d'hydrogène (H_2S) avec le radical OH, il y a formation d'eau et du radical SH. Cet intermédiaire réactionnel est rapidement oxydé par l'ozone (O_3) ou le radical nitrate (NO) pour donner du dioxyde soufre. Une suite de réactions conduit ensuite à la formation d'acide sulfurique (H_2SO_4) [5], ce dernier, nous amenant inexorablement à la problématique des pluies acides.

$$H_2S + OH \rightarrow H_2O + SH \tag{3.7}$$

$$SH + O_3 \rightarrow SO_2 + OH \tag{3.8}$$

$$SO_2 + OH + O_2 \rightarrow HO_2 + SO_3 \tag{3.9}$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \tag{3.10}$$

On pourrait étendre notre regard porté à ces radicaux concernant la chimie atmosphérique au domaine de la chimie des procédés industriels. En effet,

le suivi de concentrations et la compréhension des mécanismes impliquant des intermédiaires réactionnels, dans des procédés où la densité de particules est importante, pourrait être favorisés par l'utilisation des ondes THz. Sur certaines molécules, certes de moindre réactivité que les radicaux, les techniques THz ont déjà prouvé leur capacité à sonder des échantillons issus de procédés industriels. On peut à cet égard citer Shimizu *et al* [17] et les récents travaux de notre équipe [18]. Malgré ces résultats très encourageants, les efforts doivent notamment se concentrer sur l'amélioration des seuils de détection des espèces très réactives.

3.2 Intérêt astrophysique

Les hydrures diatomiques sont d'une aide précieuse pour la compréhension de la chimie du milieu interstellaire et de la compréhension de la formation des étoiles.

3.2.1 Intérêt astrophysique de OH

Historiquement, OH fut le premier radical à être identifié dans le milieu interstellaire, et ce , en 1963 par le biais de la radioastronomie [19] par une transition de dédoublement-Λ. C'est une molécule clef de la réactivité chimique dans le domaine de l'astrophysique et notamment de la compréhension des processus de formation de l'eau. OH a en effet été détecté, par le biais de transitions électroniques, de ro-vibration ou de rotation pure, dans de nombreux environnements, que ce soit dans l'atmosphère d'étoiles (dont notre Soleil) [20], des comètes ou dans le milieu interstellaire. Les transitions de rotation pure de OH dans le THz constituent également une sonde fiable pour les enveloppes circumstellaires riches en oxygène.
Le projet CIDRE (Campagne d'Identification du Deutérium par Récepteur hEtérodyne) a pour mission de suivre la concentration de OH (et de HD) dans l'atmosphère via ballon-sonde équipé d'un spectromètre THz à détection hétérodyne. Ce sont les transitions intenses de rotation pure $5/2_- \leftarrow 3/2_+$ à 2,514 THz (faisant partie des transitions que nous avons observées au laboratoire) qui vont permettre cette détection [21]. Le projet CIDRE a pour

finalité une meilleure compréhension de la chimie des radicaux et des ions, notamment celle de OH, HD, HO^+, fondamentale dans la compréhension de la chimie interstellaire. Pour des raisons de coûts et de délais, plutôt que de faire des observations par satellites, un ballon stratosphérique sera utilisé, une altitude de 40 km permettant une transmission suffisante.

3.2.2 Intérêt astrophysique de SH

Par une transition de ro-vibration, la première détection astrophysique du radical mercaptan fut faite en 2000 dans l'atmosphère de l'étoile R-Andromède [22].
SH a été détecté dans l'atmosphère solaire pour la première fois en 2002 par ses transitions électroniques dans l'UV et se trouverait être un bon indicateur de l'abondance du soufre et de ses isotopes pour les étoiles de type G [1] et K [2] [23]. Pendant longtemps SH était absent de la liste des hydrures découverts dans le milieu interstellaire, mais récemment (en 2012), dans le milieu diffusif de *W49N* (région d'étoiles en formation dans le *bras de Persée* de notre Voie Lactée), ce radical y a été détecté grâce à ses composantes fines à 1,38291 THz et à 1,38324 THz de la transition $J = 5/2 \leftarrow 3/2$ dans l'état $^2\Pi_{3/2}$, par le spectromètre GREAT embarqué sur SOFIA [24]. Cette découverte est récente car les transitions à 1,3 THz se situent dans le « fossé »de l'instrument HIFI du télescope Herschel. Cette découverte permettra de mieux comprendre la réactivité des composés soufrés dans le milieu interstellaire. Nous avons justement réussi à résoudre partiellement et pour la première fois en laboratoire, la structure hyperfine du radical SH dans cette région spectrale (section 4.2.2).

1. naines jaunes 5 000 K$\leqslant T_{surface} \leqslant$ 6 000 K
2. naines oranges $T_{surface} \approx$ 4 000 K

3.3 Spectroscopie rotationnelle de radicaux diatomiques

3.3.1 Niveaux d'énergies

Les radicaux OH et SH sont isovalents et comportent tous deux un électron non apparié, leur conférant une structure électronique de type $X^2\Pi$. Cet électron libre induit plusieurs effets sur la structure énergétique des radicaux (Figure 3.1). Etant ici dans le cas (b) de Hund, le bon nombre quantique est N. Le moment $\overrightarrow{N}$ résulte du couplage entre le moment angulaire rotationnel $\overrightarrow{R}$ et le moment orbital électronique $\overrightarrow{L}$. Le couplage spin-orbite induit deux sous-états électroniques de type $^2\Pi_\Omega$. Par une constante de couplage spin-orbite A négative, les niveaux $^2\Pi_\Omega$ sont inversés, le niveau $^2\Pi_{3/2}$ étant alors de plus basse énergie que $^2\Pi_{1/2}$. Par couplage entre le moment angulaire sans le spin $\overrightarrow{N}$ avec le spin total électronique $\overrightarrow{S}$ chaque état $^2\Pi_\Omega$ se dédouble et constitue **la structure fine du radical**, repérée par le nombre quantique J, $\overrightarrow{J}$ étant le moment angulaire total de sorte que $\overrightarrow{J} = \overrightarrow{N} + \overrightarrow{S}$.
Les mouvements rotationnels de la molécule provoque un mélange de l'état électronique fondamental avec des états électronique excités, induisant un dédoublement du moment angulaire total appelé **dédoublement** Λ , dont les sous-niveaux sont identifiés par leur parité p (valant soit $+$, soit $-$).
L'interaction entre le moment magnétique nucléaire de l'hydrogène $\overrightarrow{I}$ et $\overrightarrow{J}$ provoque un autre dédoublement correspondant à la **structure hyperfine** de la molécule [25] repérée par le nombre quantique F. Sur la figure 3.1, sont représentées quelques transitions résolues par le banc THz par photomélange. On notera que les transitions hyperfines de SH possèdent des écarts de fréquences entre chaque transition de l'ordre de quelques MHz seulement (soit de l'ordre de l'élargissement Doppler des raies). D'où la nécessité d'avoir un spectromètre de résolution bien inférieure au MHz pour espérer observer la structure hyperfine de ce composé.
Par convention, nous noterons les transitions hyperfines par : $J'_{p'F'} \leftarrow J''_{p''F''}$.

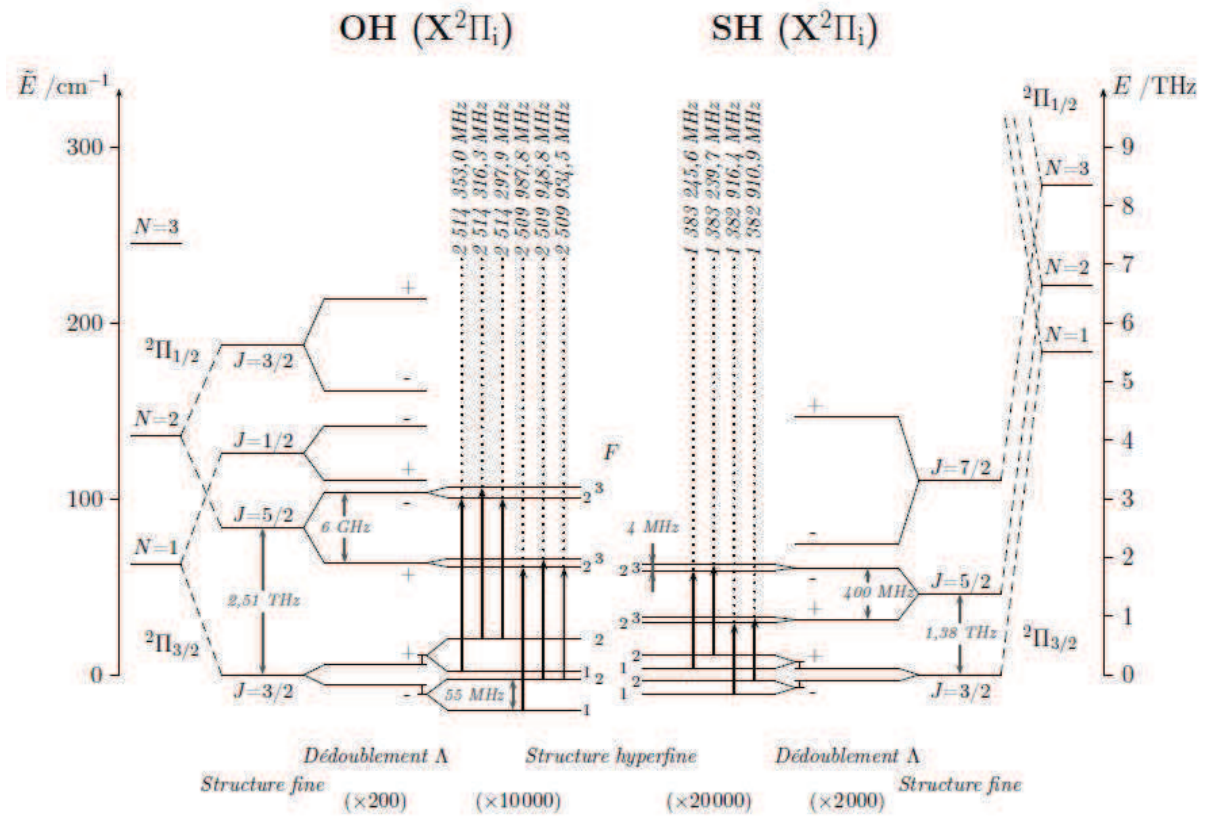


FIGURE 3.1: Diagramme des niveaux d'énergie des radicaux OH et SH [1].Par soucis de clarté, ce diagramme n'est pas à l'échelle.

3.3.2 Hamiltonien

En négligeant la distorsion centrifuge, l'Hamiltonien effectif utilisé pour l'étude de ces radicaux diatomiques est tel qu'il peut-être décomposé en la somme de quatre Hamiltonien. Ainsi on peut définir un Hamiltonien de rotation H_{rot}, de la structure fine H_{fine}, de dédoublement Λ H_Λ et de la structure hyperfine $H_{Hyperfine}$ de sorte que [26],[27] :

$$H_{rot} = BN^2 \tag{3.11}$$

$$H_{fine} = AL_zS_z + \gamma NS \tag{3.12}$$

$$H_\Lambda = -\frac{1}{2}p(N_+S_+ + N_-S_-) - \frac{1}{2}q(N_+^2 + N_-^2) \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned} H_{Hyperfine} &= aIL + bIS + cI_zS_z && (3.14)\\ &\quad + \frac{1}{2}d(e^{2i\phi}I^-S^- + e^{-2i\phi}I^+S^+) + C(IJ) && (3.15) \end{aligned}$$

B est la constante de rotation, A représente la constante du couplage spin-orbite et γ celle de spin-rotation. p et q sont des paramètres liés au dédoublement Λ . a,b,c,d et C sont des constantes de couplages magnétique nucléaire. Ces paramètres se retrouvent dans les tableaux 4.3 et 4.5 du chapitre suivant, respectivement pour OH et SH, obtenus et son ajustés à partir des fréquences de transitions mesurées lors de ce travail de thèse.

3.4 Etat de l'art

3.4.1 Etat de l'art concernant la spectroscopie de OH

OH fit l'objet de nombreuses études dans les régions spectrales allant de l'UV aux micro-ondes. Ce radical a servi [28] et sert encore [27] de molécule test pour de nombreux dispositifs à but d'expériences sur des espèces instables. OH a notamment été sondé au travers de flammes, que ce soit par cavity-ring-down spectroscopy [29] ou par spectromètre à Transformée de Fourier (résolution de 4,5 GHz) [30]. Ce radical a également été produit par décharges électriques [31]. Pour les états vibrationnels allant de v=0 à v=13,

les paramètres les plus récents ont été publiés par *Bernath et al.* en 2009 [32] , comprenant des paramètres rotationnels, de couplages spin-orbite, de spin-rotation et de Λ-doubling, dont l'ajustement comprend des transitions électroniques, de ro-vibration, de rotation pure et de Λ-doubling. Les transitions utilisées pour cet ajustement proviennent principalement des spectres IR et IRL du Soleil enregistrés lors des missions ATMOS [33] et, plus récents, ceux de la mission ACE [34]. Cet ajustement ne permet pas la détermination de paramètres hyperfins. Pour les quatre premiers états vibrationnels, l'ajustement global de *Mélen et al* permet la détermination de paramètres hyperfins [20] mais ne prend en compte que les données des spectres disponibles en 1995.

3.4.2 Etat de l'art concernant la spectroscopie de SH

La spectroscopie du radical SH est moins bien connue que celle de OH. Cependant, ce radical a fait l'objet de plusieurs études. Déjà dans les années 1960, quelques équipes s'intéressent aux transitions de dédoublement-Λ par le biais de la spectroscopie par résonance paramagnétique. D'après [35], les fortes incertitudes sur les prédictions issues de ces mesures (annoncées à l'époque avec une incertitude de 200 kHz pour des transitions de l'ordre de 400 MHz) sont en partie responsable de l'échec de l'identification de sources astronomiques du radical SH lors d'essais dédiés à ce but à l'aube des années 1970. En 1974 puis 1975, *Meerts et Dymanus* [35],[36] s'intéressèrent alors également aux transitions de Λ-doubling par méthode de résonance électrique utilisant un faisceau moléculaire où SH est produit à partir de la réaction entre l'hydrogène atomique (issu de la dissociation de la molécule d'eau soumise à une décharge micro-onde) et la molécule de sulfure d'hydrogène, abaissant l'incertitude à quelques kHz.
Des études concernant les transitions de rotation pure au-dessus de 1 THz ont été menées par Morino *et al* en 1995 [37] avec un spectromètre IRL-TF mais possédant une résolution insuffisante pour observer la structure hyperfine.
En 1996, la structure hyperfine de ce radical a été résolue mais en-deçà de 0,9 THz [38] à l'aide du spectromètre THz de Cologne utilisant comme source un

BWO (Back Wave Oscillator) et par détection de la deuxième harmonique du signal modulée en fréquence où SH est produit dans une décharge électrique à courant continu (DC) à partir d'un mélange de H_2S, H_2 et He. Les derniers jeux de paramètres moléculaires concernant SH sont disponibles via les bases de données CDMS [39] et JPL [40] dont les ajustements comprennent les mesures citées plus haut.

Chapitre 4

Spectroscopie THz de radicaux par technique de photomélange et par interférométrie

Sommaire

4.1 Dispositifs expérimentaux 124

4.1.1 Ligne AILES et interféromètre à Transformée de Fourier 124

4.1.2 Génération des radicaux par décharge et conditions opératoires 127

4.1.3 Complémentarité des techniques THz par photomélange et IRL-FT 131

4.2 Mesures de fréquences de transitions 132

4.2.1 Résultats concernant OH 132

4.2.2 Résultats concernant SH 138

4.3 Quantification 144

4.3.1 Méthode 144

4.3.2 Détermination de la température thermodynamique 146

4.3.3 Quantification de OH et de SH 148

4.4 Tests de durée de vie de OH dans la cellule . . 150

4.5 Conclusion 151

Bibliographie 153

En plus de spectres enregistrés avec le spectromètre THz par photomélange du LPCA, des spectres des radicaux OH et SH dans l'Infrarouge lointain (IRL) ont été enregistrés sur un interféromètre à transformée de Fourier (TF) du constructeur Brucker® modèle IFS-125 HR et dont le faisceau IRL est produit sur la ligne AILES de la facilité nationale SOLEIL. Après quelques généralités concernant le rayonnement synchrotron, nous nous concentrerons sur la ligne AILES et la complémentarité entre les deux techniques. Après avoir présenté les procédés de génération des espèces radicalaires utilisés dans cette étude, nous présenterons les résultats de mesures de fréquences à l'aide desquelles certains paramètres moléculaires de OH et de SH ont été améliorés.

4.1 Dispositifs expérimentaux

4.1.1 Ligne AILES et interféromètre à Transformée de Fourier

Le rayonnement synchrotron est fourni par un anneau de stockage (de 354 mètres de périmètre pour SOLEIL), dans lequel des électrons de très haute énergie circulent à une vitesse proche de celle de la lumière. Ces électrons sont soumis à l'action d'un champ magnétique pour courber leur trajectoire. Ils perdent alors de l'énergie qu'ils libèrent sous la forme d'un rayonnement lumineux intense qui va du domaine des rayons X jusqu'à l'infrarouge lointain. Le rayonnement synchrotron est dirigé par des systèmes optiques vers les stations expérimentales appelées lignes de lumière. Sur la ligne AILES de SOLEIL, les chambres à vide, où circulent les électrons dans l'anneau de stockage, sont de telles sortes qu'elles permettent l'extraction du faisceau synchrotron généré par les électrons lors de leur passage au bord de l'aimant de courbure. Cette méthode permet d'obtenir un faisceau infrarouge intense, particulier à la ligne AILES [41].
Le rayonnement synchrotron est focalisé à l'entrée du spectromètre à transformée de Fourier. La détection du signal se fait au bolomètre refroidi à l'He

liquide (4 degrés Kelvin). Le spectromètre est couplé à une cellule multipassage de type White pouvant, selon les expériences, aller jusqu'à 180 m de trajet optique. Une telle longueur de trajet pour des études dans le domaine TéraHertz est rendue possible grâce à la grande brillance et surtout à la grande directivité du rayonnement synchrotron.

L'interféromètre à Transformée de Fourier permet des analyses rapides et multiplexes. De fait, il est intéressant de pouvoir acquérir un nombre important de spectres. Plus l'accumulation est importante plus le rapport signal/bruit (S/B) est grand (avantage de Fellgett). Le S/B évolue proportionnellement avec la racine du nombre d'acquisition.
Pour retrouver les fréquences de transitions enregistrées, une calibration est nécessaire. Ce procédé s'est effectué à l'aide de traces d'eau résiduelles dans la cellule et en utilisant des transitions de la littérature [42],[43] et [44].
Lors de notre étude, en raison de la présence d'une lame séparatrice, de divers optiques et d'un filtre présent sur le détecteur, l'interféromètre IRL-TF de la ligne AILES a permis des études entre 1 et 21 THz (30 à 700 cm^{-1}) avec une résolution spectrale de 30 MHz (0,00102 cm^{-1}). La précision a sur chaque transition est déterminée par la formule empirique donnée équation 1.10. Cependant, si cette valeur empirique est inférieure à la dispersion après calibration, c'est cette dernière valeur qui est retenue. C'est pourquoi la meilleure précision possible sur une transition est de l'ordre de 600 kHz.
L'avantage d'utiliser le rayonnement synchrotron est le gain en terme de flux de photons par rapport à une source classique de type globar. Le gain entre la source synchrotron et une source globar est présenté figure 4.1. Ainsi à 100 cm^{-1}, avec un gain en rapport S/B de 15, le temps d'acquisition est réduit d'un facteur 225 pour un même S/B

La figure 4.2 met en évidence le meilleur rapport signal/bruit lors de l'utilisation du rayonnement synchrotron comparé à celle d'une lampe à mercure au travers de l'enregistrement d'un spectre d'absorption du radical OH. Les transitions ont été enregistrées dans les mêmes conditions mise à part la source du rayonnement infra-rouge lointain. Dans le cas où la source est une lampe à vapeur de mercure, le rapport S/B est de l'ordre de 2,5 , il est de

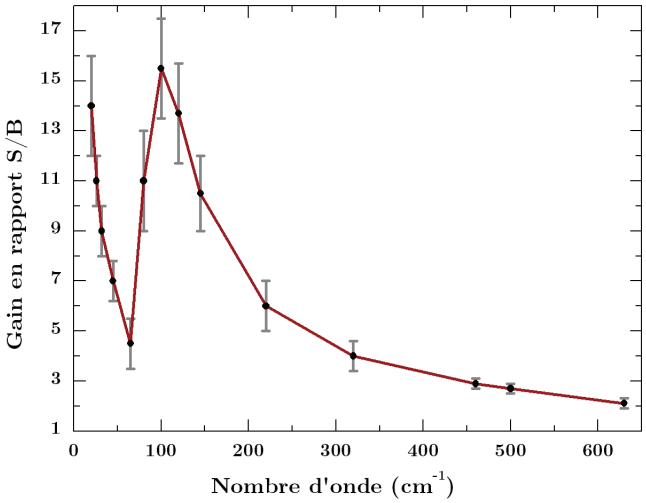


FIGURE 4.1: Rapport signal-sur-bruit obtenu avec rayonnement synchrotron divisé par celui obtenu en source interne (globar), valeurs obtenues pour une résolution (maximale) de l'interféromètre (30 MHz-0.00102 cm^{-1}). D'après [45]

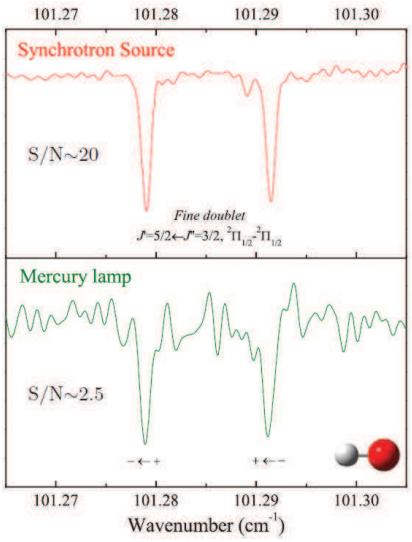


FIGURE 4.2: Comparaison des rapports signal/bruit pour des spectres de OH enregistrés avec rayonnement synchrotron (haut) et lampe à vapeur de mercure (bas)[46]

20 lorsque la source provient du synchrotron [46].

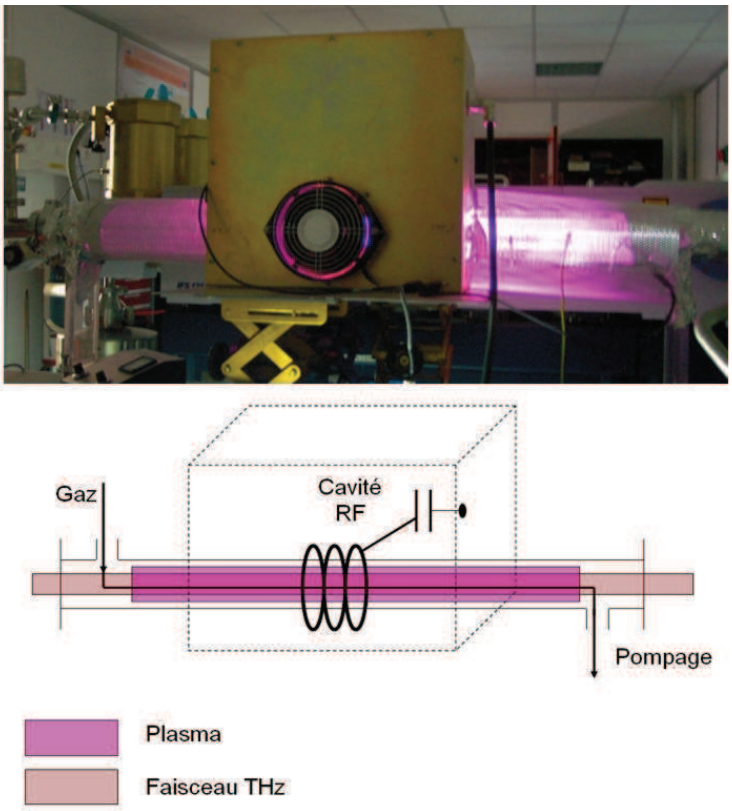


FIGURE 4.3: Photographie et schéma de la décharge radio-fréquence utilisée

4.1.2 Génération des radicaux par décharge et conditions opératoires

Conditions pour le spectromètre THz par photomélange

Une décharge radio-fréquence (RF) permet d'exciter des molécules par collisions avec des électrons. Les molécules sont excitées rotationnellement, vibrationnellement, électroniquement et peuvent être ionisées ou dissociées. La décharge utilisée est une décharge par induction (Figure 4.3). Le champ électromagnétique (EM) traversant la cellule est crée par la circulation d'un courant RF, dans un circuit bobine-condensateur (circuit LC). La cellule de

mesure, de 120 cm de trajet optique, dans laquelle circule un flux de précurseur à l'état gazeux, est une cellule en Pyrex® placée au centre de la bobine (Figure 4.4). La cellule étant soumise au champ EM de la bobine, des électrons lui sont arrachés. Ces derniers vont permettre l'excitation des molécules de précurseur (notre précurseur dans le cas de l'étude de OH est l'eau, dans le cas de SH, c'est le sulfure d'hydrogène). L'excitation des molécules est telle, qu'elle engendre une coupure homolytique des liaisons. Ainsi, dans le cas de l'eau, le radical hydroxyle et l'hydrogène atomique son obtenus. Le plasma (froid) obtenu est de couleur rose. C'est la manifestation visible de la présence de l'atome d'hydrogène, qui, en se désexcitant vers des niveaux d'énergies inférieurs émet des photons visibles dans les tons rose (transitions Balmer). La stabilisation du plasma se fait à l'aide de condensateurs variables. Dans le cas du sulfure d'hydrogène, le plasma obtenu est de couleur bleue dû à l'excitation de la liaison S-H.
Nous avons travaillé à basse pression, de l'ordre de 0,1 à 0,6 mbar et de faibles puissances RF, entre 20 et 60 W. Les faibles pressions nous permettent de travailler en régime Doppler permettant ainsi de résoudre les structures hyperfines des radicaux.

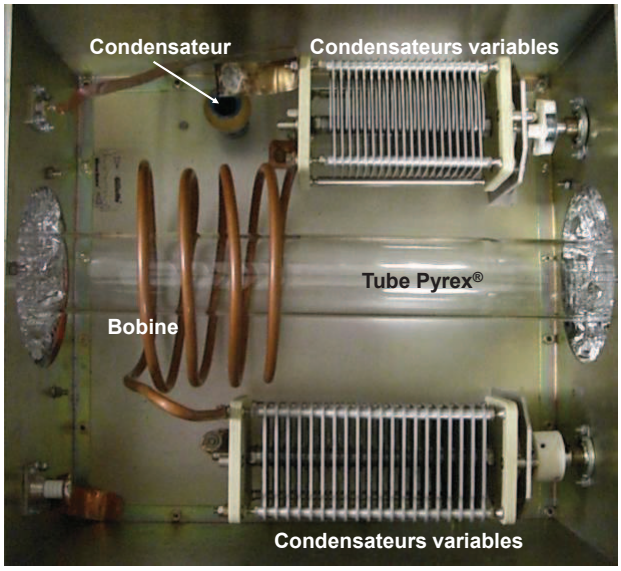


FIGURE 4.4: Photographie de la cavité LC

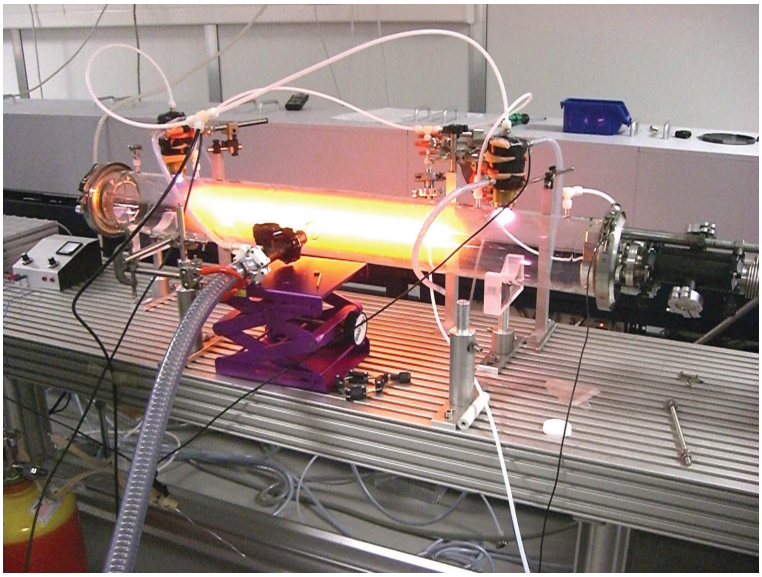
Dans le cas du radical OH, une première série d'expériences préliminaires ont été menées sur le banc THz par photomélange mais dont le balayage en fréquence se faisaient à l'aide du système commercial iScan®, et où la stabilisation en fréquence se faisait par rapport à une transition de Rb, et un système Cosy®. Ayant une résolution moindre, nous avions du travailler à des pressions en eau de 0,8 mbar. Les transitions de OH ont été mesurées de nouveau lors d'une deuxième série d'expériences menées cette fois sur le spectromètre THz par photomélange muni du système de métrologie par peigne de fréquence (décrit Partie 1 Chapitre 1). Concernant le radical SH, les études ont été menées uniquement avec le système de métrologie avec peigne de fréquence.

Conditions pour l'interféromètre IRL-TF de AILES

Pour l'étude des radicaux sur la ligne AILES,l'emploi d'une cellule multipassage a été nécessaire.
Plusieurs types d'expériences ont été menées pour le radical OH : en émission (où la source lumineuse est le plasma lui-même) et en absorption (où la source est le rayonnement synchrtron). Nous ne développerons pas les conditions expérimentales liées aux expériences en émission car notre équipe n'a pas participé à ces mesures. Cependant , on peut noter que les expériences en émissions ont permis l'enregistrement de transitions rotationnelles pures à hautes valeurs de N dans des niveaux vibrationnels excités (v=0, v=1 et v=2). En ce qui concerne la spectroscopie d'absorption, deux manières différentes d'opérer ont été adoptées. Dans un premier temps, le radical OH a été généré grâce à une décharge RF (puissance 1 000W), mais le rayonnement Infrarouge lointain n'a pas sondé directement la cellule dans laquelle a été produit le plasma. L'expérience de spectroscopie a été faite de manière post-décharge. Le radical OH a dans un premier temps été généré par décharge RF dans une cellule en Pyrex® puis a été injecté dans la cellule multipassage de 180 m de trajet optique. Ce procédé a permis de sonder les transitions rotationnelles dans l'état vibrationnel fondamental. La pression en eau était de l'ordre de 0,5mbar et celle du gaz collisionneur (Helium) nécessaire pour élargir les raies, à raison d'une résolution de 30 MHz (0.00102 cm^{-1}), était

de 5 mbar.
Un deuxième procédé a consisté en l'utilisation d'une décharge électrique à courant continu (DC) (figure 4.5) générant directement le radical dans une cellule multipassage de 24 m de trajet optique. Ce dispositif a permis de sonder les niveaux vibrationnels v=0 et v=1. Les conditions de pressions étaient de l'ordre de 0,4 à 1 mbar d'eau dans 2 mbar de gaz collisionneur (He) nécessaire pour élargir les raies. Les paramètres tension/intensité de la décharge DC étaient de l'ordre de 1 kV /1,2 A.

Pour le radical SH seule la décharge DC a été utilisée à SOLEIL avec des paramètres 980 V/ 1 A. De l'air a été volontairement apporté dans la cellule afin de limiter les dépôts de soufre sur les miroirs de la cellule multipassage dans laquelle était directement produite la décharge. L'oxygène excité est très réactif et permet d'oxyder le soufre S en dioxyde soufre. Les conditions de pressions étaient de 0.01 mb de gaz précurseur (H_2S), 1.15 mbar d'He, 0.14 mbar de H_2 et 0.06 mbar d'air. L'utilisation d'oxygène dans la décharge a généré le radical SO qui a alors également été observé sur les spectres enregistrés sur la ligne AILES, ce qui a donné lieu a une publication [47]. Des travaux complémentaires sur le banc THz par photomélange du LPCA sont actuellement en cours.



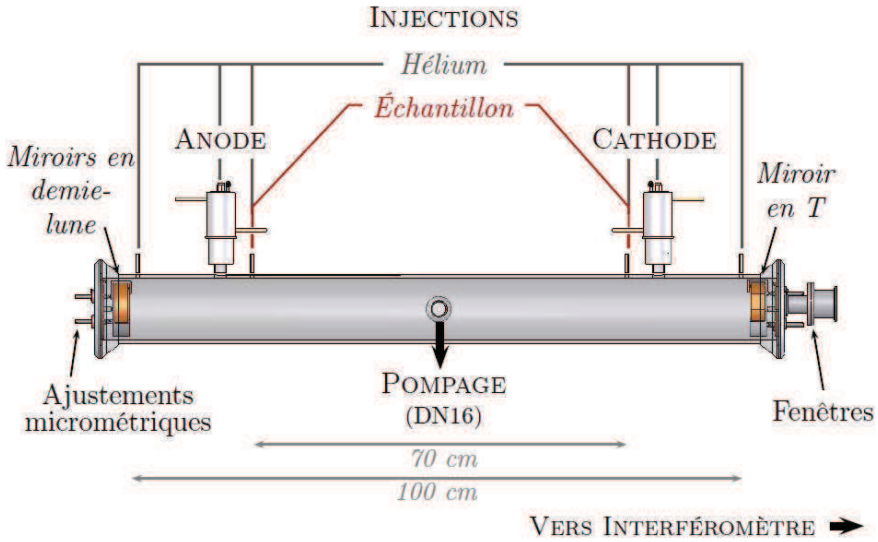


FIGURE 4.5: Photographie de la décharge DC utilisée sur la ligne AILES (décharge dans de l'azote) et schéma du dispositif [48]

4.1.3 Complémentarité des techniques THz par photomélange et IRL-FT

Le tableau 4.1 résume les caractéristiques techniques des deux instruments utilisés pour la spectroscopie des radicaux et donne un aperçu des conditions opératoires très différentes dans les deux expériences. Le spectromètre par

Instrument	Photomélange	Interféromètre ligne AILES
Source	TéraHertz par photomélange	Faisceau synchrotron
Gamme spectrale	0.3 à 3 THz	1.5 à 21 THz
Accordabilité continue	330 MHz	Multiplex
Calibration	Peigne de fréquence	Transitions de la littérature.
Pressions	0,1-0,6 mbar de précurseur	0,5mb précurseur+1-5mbar collisionneur
Puissance décharge	20 à 50 W (RF)	1000W (RF)/ 980W-1200W (DC)
Résolution spectrale	400 kHz	30 MHz
Meilleure précision atteinte	40 kHz	600 kHz

TABLE 4.1: Tableau comparatif concernant l'étude des radicaux entre la technique THz par photomélange du LPCA et l'interféromètre IRL-TF de AILES.

technique de photomélange permet d'accéder à une très haute résolution et une grande précision sur la fréquence de la transition enregistrée et ce sur une plage de fréquence comprise entre 0,3 et 3 THz. Cependant, les expériences de spectroscopie avec ce dispositif s'avèrent assez longues, les sauts en fréquence se faisant de manière manuelle, nécessitant un travail raie-par-raie. Sur la ligne AILES, l'avantage principal résulte en l'accès de manière multiplex à une très large plage de fréquences, allant de 1 à 21 THz, tout en bénéficiant de la brillance du rayonnement synchrotron, mais, avec une résolution et une précision sur la fréquence moindres que dans le cas du photomélange. Les deux techniques sont véritablement complémentaires.

4.2 Mesures de fréquences de transitions

4.2.1 Résultats concernant OH

Amélioration du banc par asservissement sur peigne de fréquence

Les toutes premières études sur le radical au laboratoire ont été effectuées sur le banc THz par photomélange mais sur lequel la stabilisation et le balayage en fréquence se faisait par un système commercial nous apportant une erreur sur la valeur des fréquences de transitions de l'ordre de 100 MHz. Ce travail nous a permis de voir qu'il était possible de détecter le radical OH

par technique de photomélange au laboratoire (Figure 4.6).

Etat	J'	p'	F'	J"	p"	F"	Ce travail, avec Rb (MHz)	Ref.[49] (MHz)	$\nu_{cetravail} - \nu_{ref}$ (MHz)
	3/2	-	1	1/2	+	1		1 834735,510	
$^2\Pi_{1/2}$	3/2	-	2	1/2	+	1	1 834747	1 834747,350	44
	3/2	-	1	1/2	+	0		1 834750,420	
	3/2	+	1	1/2	-	1		1 837746,600	
$^2\Pi_{1/2}$	3/2	+	2	1/2	-	1	1 838029	1 837816,820	212
	3/2	+	1	1/2	-	0		1 837837,02	
	5/2	+	2	3/2	-	2		2 509935,440	
$^2\Pi_{3/2}$	5/2	+	3	3/2	-	2	2 509961	2 509949,010	12
	5/2	+	2	3/2	-	1	2 509994	2 509988,150	6
	5/2	-	2	3/2	+	2		2 514298,730	
$^2\Pi_{3/2}$	5/2	-	3	3/2	+	2	2 514215	2 514316,705	-102
	5/2	-	2	3/2	+	1	2 514250	2 514353,490	-103
Etat	J'	p'	F'	J"	p"	F"	Ce travail,avec FC (MHz)	Ref.[49] (MHz)	$\nu_{cetravail} - \nu_{ref}$ (MHz)
	3/2	-	1	1/2	+	1	1 834735,530	1 834735,510	0,020
$^2\Pi_{1/2}$	3/2	-	2	1/2	+	1	1 834747,920	1 834747,350	0,570
	3/2	-	1	1/2	+	0		1 834750,420	
	3/2	+	1	1/2	-	1	1 837746,375	1 837746,600	-0,224
$^2\Pi_{1/2}$	3/2	+	2	1/2	-	1	1 837816,6131	1 837816,820	-0,207
	3/2	+	1	1/2	-	0	1 837836,779	1 837837,02	-0,241
	5/2	+	2	3/2	-	2	2 509934,659	2 509935,44	-0,781
$^2\Pi_{3/2}$	5/2	+	3	3/2	-	2	2 509948,731	2 509949,01	-0,280
	5/2	+	2	3/2	-	1	2 509987,756	2 509988,150	-0,394
	5/2	-	2	3/2	+	2	2 514298,973	2 514298,730	0,243
$^2\Pi_{3/2}$	5/2	-	3	3/2	+	2	2 514316,284	2 514316,705	-0,421
	5/2	-	2	3/2	+	1	2 514353,125	2 514353,490	-0,365

TABLE 4.2: Tableau comparatif des fréquences enregistrées pour OH avec système commercial de stabilisation sur une transition du Rb ,en haut et avec système d'asservissement sur peigne de fréquence(FC),en bas.

Les mêmes transitions ont été mesurées de nouveau mais cette fois avec le système de stabilisation en fréquence via le peigne de fréquence généré par un laser femtoseconde. La meilleure résolution du spectromètre a permis de diminuer la pression et d'avoir des conditions opératoires favorables à la résolution totale des composantes hyperfines. Le rapport S/B a été amélioré d'un facteur 10 comme cela est visible sur la figure 4.6. La précision sur le pointé des raies (estimé à partir de l'équation 1.10) est alors de l'ordre de 50 kHz pour les transitions les plus intenses (intensité de raie de 4 à 6.10^{-20}cm^{-1}.(molécule/cm^2) et de l'ordre de 500 kHz pour les plus faibles

(intensité de raie de $3{,}8.10^{-20}\mathrm{cm}^{-1}.(\mathrm{molécule/cm}^2)$). Ces dernières mesures effectuées au laboratoires, étant en accord avec les transitions référencées [49] et connues, à 300 kHz près pour les transitions les plus intenses et à 500 kHz près pour les plus faibles. Elles ont permises de valider le spectromètre pour l'étude des radicaux. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.2.

L'amélioration du rapport S/B obtenu grâce à l'asservissement des diodes sur le peigne de fréquence a permis de résoudre complètement la structure hyperfine du radical OH à 1.8 et 2.5 THz.

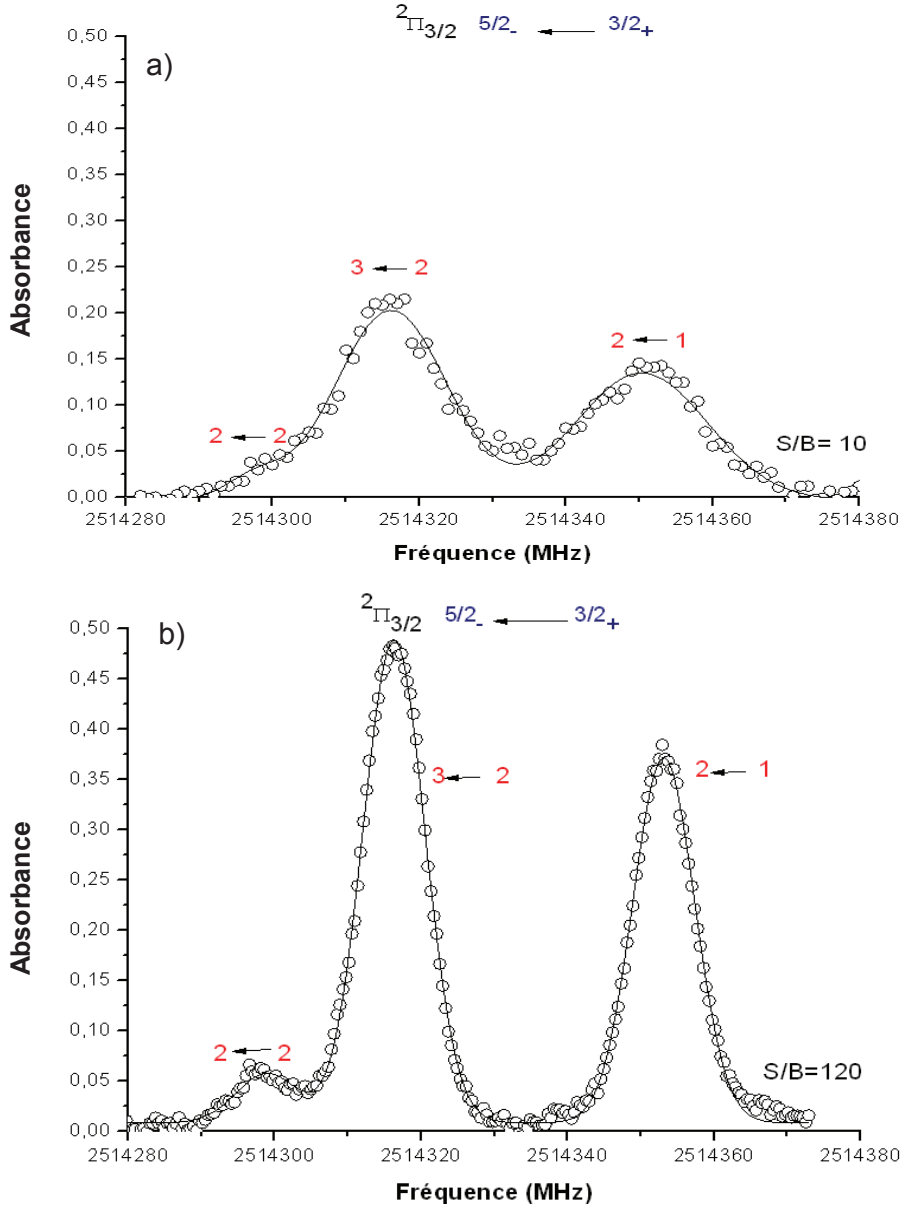


FIGURE 4.6: a-Spectre de la structure hyperfine partiellement résolue de OH à 2.514 THz, enregistré sur le banc THz par photomélange utilisant le système commercial de stabilisation en fréquence. La résolution spectrale est de 1 MHz et l'accumulation de 3s par point. Ces transitions ont été enregistrées pour une pression en eau de 0,80mbar et une puissance de décharge RF de 20 W.

b-Spectre de la structure hyperfine de OH à 2.514 THz, complètement résolue, enregistré sur le banc THz par photomélange utilisant le peigne de fréquence. La résolution spectrale est de 400 kHz avec 1s d'accumulation par point. Les conditions opératoires sont de 0,12mbar et 40 W de puissance de décharge RF.

Les ronds vides représentent les points expérimentaux et la courbe noire la somme des trois courbes gaussiennes modélisant les raies .

Résultats obtenus à SOLEIL

Les expériences menées sur la ligne AILES ont permis d'enregistrer des spectres du radical OH entre 3 et 28 THz, dont 110 transitions pour l'état vibrationnel fondamental, 66 pour v=1 et 33 dans v=2. De hautes valeurs du nombre quantique N ont pu être atteints, respectivement N=31 ;21 et 19 pour ces trois états. 17 transitions présentent une structure hyperfines partiellement résolue et pourrait être, à notre connaissance, la première observation de composantes hyperfines de ce radical par interféromètre TF pour des fréquences allant jusqu'à 14 THz (460 cm^{-1}).

Amélioration des paramètres moléculaires

Les fréquences de transitions mesurées à SOLEIL et au LPCA ont permis un ajustement des paramètres moléculaires à l'aide du programme SPFIT-SPCAT [50] en y incluant également d'autres données disponibles dans la littérature (références disponibles dans [2]), concernant à la fois des mesures de transitions de rotation pure et de ro-vibration pour les états v=0,1 et 2. L'ajustement de ces données à fait l'objet du travail de la thèse de Marie-Aline Martin [48]. Les paramètres moléculaires obtenus grâce au nouveau jeu de données sont visibles dans le tableau 4.3 et ont été comparés aux paramètres obtenus par de précédents ajustements [32] et [20]. L'ajustement de *Mélen et al.* [20] sera utile pour comparer nos paramètres hyperfins. Mais, du fait des données disponibles à l'époque en 1995, il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus plus récemment par l'ajustement de *Bernath et al.*[32] incluant des données plus récentes permettant une détermination plus précise des paramètres moléculaire (hors paramètres hyperfins, que cet ajustement ne permettait pas). La plupart des paramètres pour v=1 et v=2 sont légèrement améliorés. Pour l'état v=0, la plupart des paramètres ne le sont pas, cependant, le paramètre de dédoublement-Λ, q_N, est déterminé contrairement à [32] et [20]. Les mesures effectuées n'ont pas permis d'améliorer la précision sur les paramètres hyperfins de l'état fondamental, en revanche, la plupart le sont pour l'état v=1.

	$v = 0$			$v = 1$			$v = 2$		
/ MHz	Ce travail	Réf. [32]	Réf. [20]	Ce travail	Réf. [32]	Réf. [20]	Ce travail	Réf. [32]	Réf. [20]
Vibration									
T				107 036 481,84 (71)	107 036 468,3 (39)	107 036 513 (10)	209 108 053,01 (70)	209 108 044,0 (36)	209 108 069 (11)
Rotation									
B	555 661,535 8 (31)	555 661,35 (11)	555 661,537 2 (81)	534 347,585 (12)	534 347,80 (10)	534 347,575 (18)	513 318,506 (15)	513 318,88 (11)	513 318,487 (23)
D	57,229 42 (13)	57,227 86 (81)	57,229 60 (42)	56,074 32 (19)	56,074 92 (81)	56,074 77 (54)	55,033 78 (35)	55,036 02 (93)	55,033 44 (84)
$H \times 10^3$	4,281 94 (60)	4,276 3 (20)	4,284 5 (14)	4,130 01 (69)	4,129 6 (20)	4,134 6 (15)	3,946 4 (15)	3,952 3 (26)	3,948 3 (29)
$L \times 10^6$	-0,450 3 (10)	-0,440 4 (24)	-0,454 7 (20)	-0,474 09 (95)	-0,470 4 (23)	-0,484 4 (18)	-0,501 2 (24)	-0,507 3 (30)	-0,507 5 (39)
$M \times 10^9$	0,034 71 (85)	0,026 3 (14)	0,037 7 (14)	0,042 50 (55)	0,037 4 (11)	0,523 4 (93)	0,049 2 (14)	0,050 8 (17)	0,564 (24)
$N \times 10^{15}$	-1,36 (32)	-1,86 (42)	-2,28 (51)	-5,28 (11)	-2,64 (21)	-9,56 (18)	-10,79 (36)	-9,77 (33)	-14,54 (54)
$O \times 10^{18}$	-0,722 (46)	-1,187 (48)	-0,618 (69)	[-0,722][a]	[-1,199]	-	[-0,722][a]	[-1,199]	-
Spin-Orbite									
A	-4 168 640,66 (11)	-4 168 641,14 (–)	-4 168 640,63 (16)	-4 176 723,54 (48)	-4 176 719,3 (39)	-4 176 723,75 (60)	-4 184 723,52 (87)	-4 184 709,0 (27)	-4 184 711 (12)
Spin-Rotation									
γ	-3 573,446 (41)	-3 572,7 (13)	-3 573,421 2 (75)	-3 410,81 (15)	-3 409,7 (12)	-3 410,62 (21)	-3 245,05 (19)	-3 246,1 (12)	-3 243,4 (12)
γ_D	0,697 8 (16)	0,694 0 (57)	0,697 3 (33)	0,696 4 (24)	0,687 7 (45)	0,690 7 (54)	0,688 0 (28)	0,688 6 (48)	0,673 0 (63)
$\gamma_H \times 10^3$	-0,080 4 (25)	-0,084 2 (51)	-0,079 5 (39)	-0,079 4 (42)	-0,074 1 (22)	-0,074 4 (69)	-0,063 1 (20)	-0,062 1 (25)	-0,003 69 (33)
$\gamma_L \times 10^6$	0,008 48 (97)	0,010 5 (13)	0,007 9 (13)	0,011 8 (18)	[0,010]	0,010 6 (26)	[0,0085][a]	[0,010]	-
Dédoublement Λ									
p	7 053,102 26 (80)	7 053,67 (45)	7 053,101 02 (57)	6 735,638 2 (22)	6 736,73 (69)	6 735,638 0 (45)	6 413,321 0 (46)	6 414,03 (90)	6 413,318 6 (60)
p_D	-1,550 432 (42)	-1,577 2 (75)	-1,550 272 (57)	-1,542 82 (20)	-1,564 (10)	-1,542 3 (10)	-1,545 3 (10)	-1,560 (11)	-1,544 9 (11)
$p_H \times 10^3$	0,153 0 (10)	0,231 (11)	0,148 6 (12)	0,139 2 (38)	0,215 (19)	0,014 48 (54)	0,147 (10)	0,193 (18)	0,014 4 (12)
$p_L \times 10^6$	-0,026 42 (66)	-0,083 9 (57)	-0,024 97 (78)	-0,029 4 (20)	-0,086 (13)	-0,032 3 (29)	-0,052 8 (58)	-0,095 9 (72)	-0,051 3 (66)
q	-1 159,994 350 (72)	-1 159,855 (36)	-1 159,994 288 (90)	-1 107,415 46 (62)	-1 107,358 (51)	-1 107,416 49 (81)	-1 054,497 14 (90)	-1 054,634 (54)	-1 054,496 2 (18)
q_D	0,441 967 8 (36)	0,440 93 (39)	0,441 956 1 (60)	0,433 824 (22)	0,433 56 (54)	0,433 890 (51)	0,426 578 (60)	0,427 59 (42)	0,426 536 (60)
$q_H \times 10^3$	-0,082 014 (70)	-0,079 00 (57)	-0,081 604 (90)	-0,078 68 (20)	-0,078 1 (10)	-0,079 10 (27)	-0,077 02 (52)	-0,077 98 (48)	-0,075 54 (21)
$q_L \times 10^9$	14,59 (14)	11,26 (30)	13,158 (93)	12,36 (24)	12,05 (78)	12,77 (30)	13,02 (66)	13,30 (16)	11,15 (11)
$q_M \times 10^{12}$	-2,23 (10)	-6,06 (51)	-1,051 (26)	-0,716 (74)	-0,62 (18)	-0,824 (90)	-0,61 (21)	[-0,600]	-
$q_N \times 10^{15}$	0,276 (24)	-	-	-	-	-	-	-	-
Hyperfin									
a	86,109 9 (23)	-	86,109 9 (19)	82,066 0 (54)	-	82,073 9 (62)	78,130 5 (68)	-	78,131 3 (69)
b_F	-73,249 8 (44)	-	-73,151 3 (41)	-77,203 (11)	-	-77,098 (12)	-82,034 (14)	-	-81,938 (14)
c	130,635 2 (96)	-	130,690 (93)	125,345 (24)	-	125,324 (28)	120,174 (31)	-	120,174 (32)
d	56,689 6 (13)	-	56,653 9 (18)	53,815 4 (84)	-	53,799 (12)	51,044 (15)	-	51,020 (12)
D_D	-0,023 01 (13)	-	-0,022 72 (10)	-0,024 5 (12)	-	-0,025 0 (36)	-0,027 0 (36)	-	-0,024 6 (37)
C_I	-0,099 21 (52)	-	-0,099 33 (56)	-0,094 6 (14)	-	-0,098 3 (20)	-0,096 0 (21)	-	-0,096 3 (22)
C_I'	0,006 38 (18)	-	0,006 56 (12)	[0,006 49][b]	-	[0,006 49][b]	[0,006 49][b]	-	[0,006 49][b]

[a] Fixé à la valeur de $v = 0$

[b] Fixé à la valeur de [51]

Table 4.3: Constantes moléculaires, exprimées en MHz, du radical OH dans les niveaux vibrationnels $v = 0$, 1 et 2 de l'état électronique fondamental $X^2\Pi$. Comparaison avec les valeurs précédemment reportées dans la littérature. Les incertitudes estimées (1σ) sur chaque paramètre (entre parenthèses) sont exprimées dans l'unité de la dernière décimale.

4.2.2 Résultats concernant SH

Résultats obtenus sur le spectromètre THz-photomélange

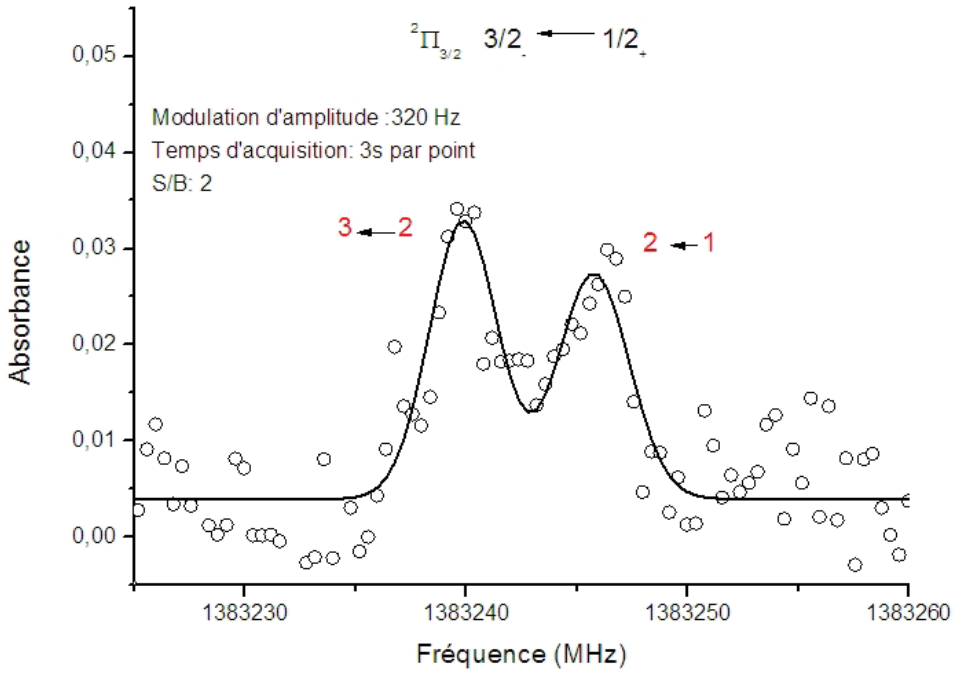


FIGURE 4.7: Structure hyperfine du radical SH partiellement résolue à 1,3 THz, enregistrée avec le banc THz-photomélange du LPCA. Résolution 400 kHz.

La très haute résolution du spectromètre THz par photomélange du LPCA a permis de résoudre (partiellement) et pour la première fois au dessus de 1 THz des transitions hyperfines du radical SH (Figure 4.7) dont la force de raie la plus faible que nous ayons enregistré pour cette espèce est de $2{,}6.10^{-20}$ $cm^{-1}/(molécules/cm^2)$. La troisième composante hyperfine n'a pas pu être résolue en raison d'une intensité de raie cent fois plus faible que les deux autres et dont notre sensibilité pour le moment ne permet pas d'observer. C'était la première fois également que des raies de SH furent enregistrées avec une précision atteignant les 300 kHz pour des transitions comprises entre 1 et 2.6 THz [1]. Les meilleures mesures effectuées jusqu'alors dans cette région avaient une précision de l'ordre de 6 MHz [37].

Le tableau 4.4 résume les transitions enregistrées pour ce radical avec le spectromètre THz par photomélange, comparées aux transitions calculées et référencées dans la base CDMS [39].

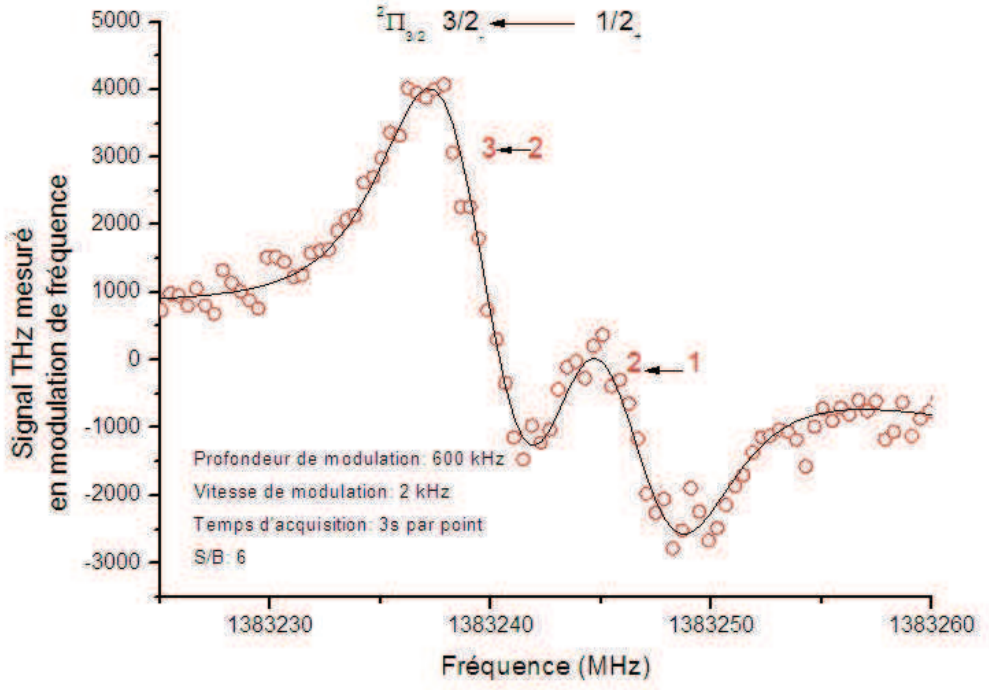


FIGURE 4.8: Structure hyperfine du radical SH partiellement résolue à 1,3 THz, enregistrée sur le banc THz par photomélange du LPCA par détection de la première harmonique du signal modulée en fréquence.Résolution 400 kHz. Les points expérimentaux sont en ronds rouge, l'ajustement est en ligne noire obtenu grâce au programme *FitHarmo* développé par *L.Croizé* [18] .

Concernant l'état électronique $^2\Pi_{3/2}$ et l'enregistrement des composantes hyperfines concernant les transitions $3/2_+ \leftarrow 1/2_-$ (à 1,382 THz) et $3/2_- \leftarrow 1/2_+$ (à 1,383 THz) , nous avons effectué la détection du signal par la première harmonique du signal modulé en fréquence. Ces enregistrements ont permis une amélioration du S/B d'un facteur trois vis à vis d'une détection par modulation d'amplitude (figure 4.7 et 4.8).

Etat	J"	p"	F"	J'	p'	F'	ν_{exp} Ref.[37] (MHz)	ν_{exp} Ce travail (MHz)	$\Delta\nu_{exp}$ (MHz)	ν_{calc} CDMS (MHz)	$\Delta\nu_{calc}$ (MHz)
$^2\Pi_{3/2}$	3/2	+	2	1/2	-	2	-	-	-	1382905.6	0.9
	3/2	+	3	1/2	-	2	-	1382909.9*	0.1	1382910.1	0.9
	3/2	+	2	1/2	-	1	-	1382916.4*	0.3	1382916.8	0.9
$^2\Pi_{3/2}$	3/2	-	2	1/2	+	2	-	-	-	1383239.0	0.9
	3/2	-	3	1/2	+	2	-	1383240.1*	0.1	1383241.2	0.9
	3/2	-	2	1/2	+	1	-	1383246.0*	0.3	1383247.8	0.9
$^2\Pi_{1/2}$	5/2	-	2	3/2	+	2	-	-	-	1455073.4	0.1
	5/2	-	3	3/2	+	2	-	1455101.4*	0.3	1455100.4	0.1
	5/2	-	2	3/2	+	1	-	-	-	1455104.0	0.1
$^2\Pi_{3/2}$	7/2	-	3	5/2	+	3	-	-	-	1935200.2	1.2
	7/2	-	4	5/2	+	3	1935205.6	1935200.0	0.2	1935200.9	1.2
	7/2	-	3	5/2	+	2	-	-	-	1935204.8	1.2
$^2\Pi_{1/2}$	7/2	-	4	5/2	+	3	-	2025950.2	0.200	2025950.1	0.300
	7/2	-	3	5/2	+	2	-	2025950.2	0.2	2025950.4	0.3
	7/2	-	3	5/2	+	3	-	-	-	2025952.4	0.3
$^2\Pi_{1/2}$	9/2	+	4	7/2	-	3	2603300.9	2603299.1	0.4	2603300.0	0.6
	9/2	+	4	7/2	-	4	2603300.9	2603299.1	0.400	2603300.2	0.6
	9/2	+	4	7/2	-	4	-	-	-	2603302.4	0.6

TABLE 4.4: Transitions enregistrées pour SH par technique THz-photomélange
*Fréquences déterminées par mesures effectuées en modulation de fréquence.

Dans le cas des composantes à $3/2_+ \leftarrow 1/2_-$ à 1,382 THz, les composantes hyperfines n'étaient pas résolues par détection du signal modulé en amplitude et ne permettait pas de distinguer le signal d'absorption du radical de celui de la ligne de base, mais avec la détection de la première harmonique du signal modulé en fréquence, nous avons pu résoudre les deux composantes les plus intenses. La détection de la seconde harmonique (n=2) est en règle générale utilisée sur les bancs de spectroscopies car semble être le meilleur compromis trouvé par les expérimentateurs entre l'affranchissement de la ligne de base (qui s'améliore quand n augmente) et la difficulté (croissante avec n) à détecter le signal. Sur notre spectromètre THz par photomélange, nous n'avons pas eu à cette époque de résultats probant avec la détection de la deuxième harmonique, cependant, la détection de la première harmonique nous apporte déjà un bénéfice non négligeable sur le rapport S/B. Un autre exemple de transition (composante hyperfine non résolue) à 1,4 THz a été enregistré par modulation de fréquence et a permis une amélioration d'un facteur 5 du S/B en comparaison au même enregistrement fait en modulation d'amplitude (Figure 4.9). On observe également une raie que nous avons attribué à HDS, isotope deutéré de H_2S. La fréquence de transition coïncide avec la fréquence calculée et référencée dans la base de donnée du JPL [40], et dont la force de la raie est prédite à $6{,}97.10^{-21}\text{cm}^{-1}/(\text{molécules/cm}^2)$.

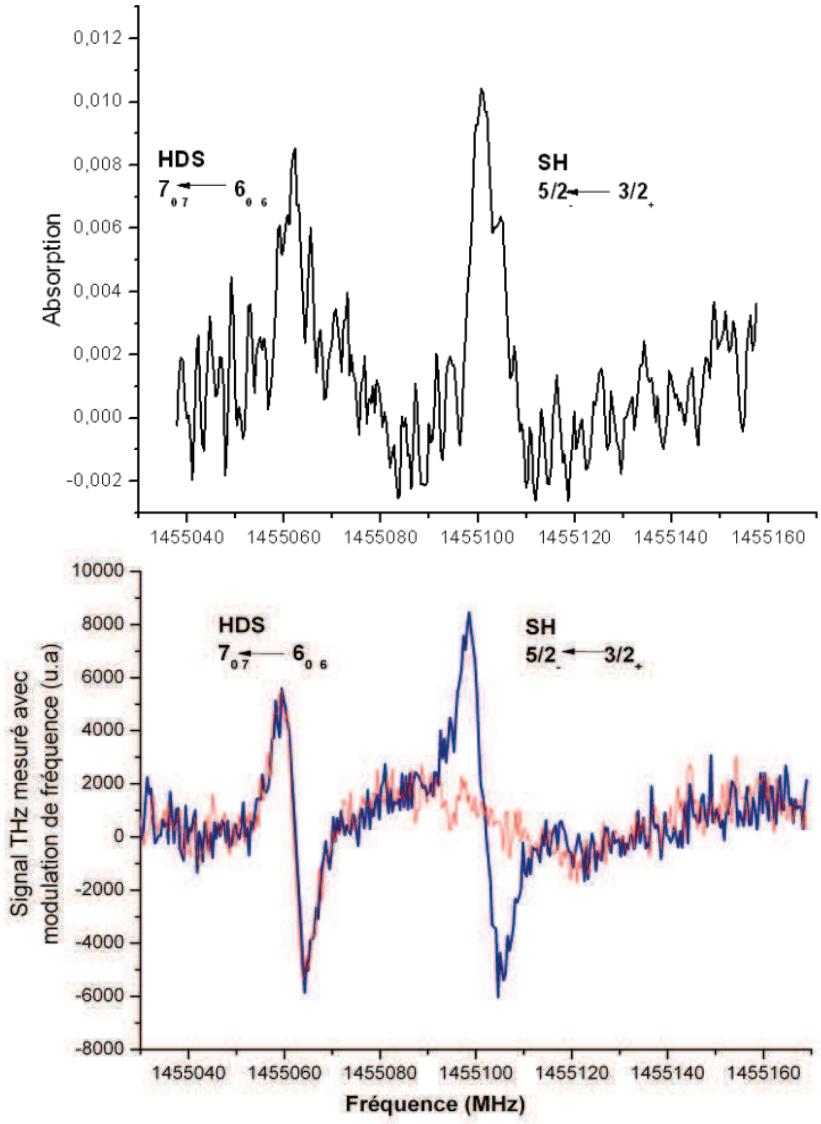


FIGURE 4.9: Spectres enregistrés avec décharge RF de 60 W et un flux de 0,6 mbar de précurseur H_2S..

En haut : Détection en modulation d'amplitude, 1s par point d'acquisition.

En bas : Détection en modulation de fréquence (première harmonique), profondeur de modulation de 1200 kHz, acquisition de 1s par point, en rouge décharge RF éteinte en bleu, RF allumée.

Pour les enregistrements en modulation de fréquence, il est commode d'utiliser un détecteur avec cristal de InSb, cependant, au-delà de 1,6 THz, il n'est plus possible de détecter le signal THz avec ce cristal. Pour toutes les autres transitions, nous avons donc utilisé un bolomètre avec cristal de Si mais avec lequel la détection en modulation de fréquence n'a pas été expérimenté à cette époque.
Un exemple de transition enregistrée à 2,6 THz avec le cristal de Si est présenté figure 4.10.

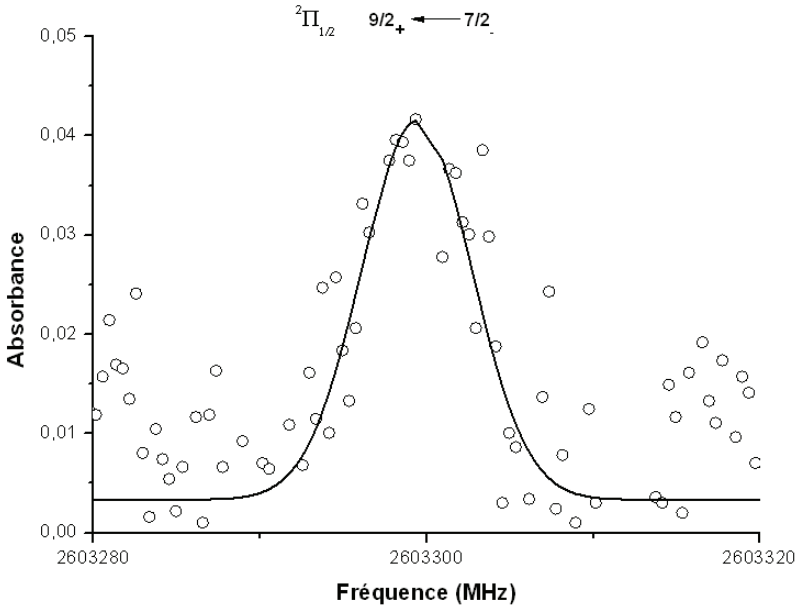


FIGURE 4.10: Composante de dédoublement-Λ du radical SH enregistrée à 2,6 THz sur le banc par photomélange du LPCA. Résolution 400 kHz. Ici les composantes hyperfines ne sont pas résolvables car séparées seulement de 200 kHz l'une de l'autre [39].

Résultats obtenus à SOLEIL

Sur la ligne AILES, la résolution du spectromètre IRL-FT n'a pas permis d'observer la structure hyperfine du radical SH ni aucune transition en deçà de 2 THz. Cependant, dans la gamme de 2,4 à 9 THz, 45 transitions de rota-

tion pure dans l'état vibrationnel fondamental et 23 autres dans l'état $v = 1$ ont été enregistrées. Un exemple de spectres obtenus à SOLEIL est présenté figure 4.11 où sont visibles également des transitions du radical SO. Les données obtenues sur AILES, couplées à celles obtenues à très haute résolution par le spectromètre THz par photomélange, permettent de compléter la liste des transitions connues de SH, et par la même occasion, de SO [47].

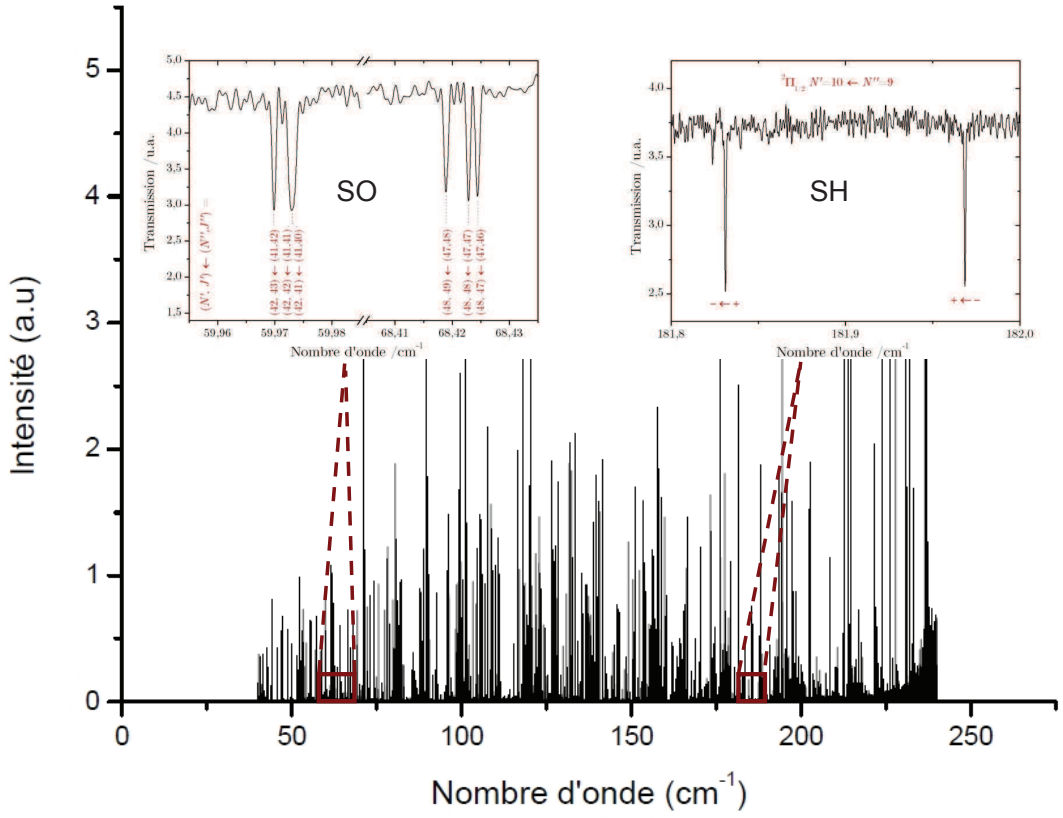


FIGURE 4.11: Spectre obtenu sur la ligne AILES par décharge DC (980 W) dans un flux d'un mélange H_2S, He, H_2,air. En encart, un agrandissement sur les transitions des radicaux SO et SH. Des raies du précurseur H_2S et de l'eau sont également présentes sur le spectre. Résolution 0,00102 cm^{-1} (30 MHz), spectre résultant de l'accumulation de 98 spectres.

Amélioration des paramètres moléculaires

Les données complémentaires obtenues par ces expériences au LPCA et à SOLEIL, couplées aux données de la littérature, ont permis un ajustement, faisant l'objet de la thèse de Marie-Aline Martin [48], effectué à l'aide des programmes SPFIT-SPCAT [50], en vue d'une détermination de paramètres moléculaires. Ainsi un nouveau jeu de paramètres a été obtenu pour l'état $v = 0$ et$v = 1$, visible dans le tableau 4.5. Pour l'état $v = 0$, les transitions mesurées par *Morino et al* [37] n'ont pas été incluses lorsque ces dernières ont été mesurées de nouveau sur le banc THz par photomélange, ayant une précision dix fois meilleure sur la mesure des fréquences. Les paramètres de rotation dans $v = 0$ et $v = 1$ sont beaucoup mieux déterminés tous comme les paramètres de dédoublement-Λ. Dans l'état vibrationnel fondamental, la constante A de couplage spin-orbite a pu être déterminée. Grâce aux transitions mesurées sur le spectromètre THz par photomélange, tous les paramètres hyperfins sont connus et ont été améliorés. Les seules mesures de SOLEIL pour $v = 1$ n'ont pas permises la détermination des paramètres hyperfins.

4.3 Quantification de radicaux sur le spectromètre THz par photomélange

4.3.1 Méthode

Grâce aux forces de raies $S(T)$ des transitions de rotation pure (mesurées ou calculées) tabulées dans les bases de données spectroscopiques (dans notre cas, nous utilisons ici celles du JPL [40]), il est possible de retrouver, à partir de l'intensité intégrée de la raie A, la concentration de l'espèce dont le spectre a été enregistré , et ce, sans calibration via l'usage d'un « gaz étalon »au préalable. Ainsi, N ,la concentration de molécules par cm^3 est déterminée à partir de A, convertie en cm^{-1} et de la force $S(T)$ de la transition considérée (en $cm^{-1}/(molécules/cm^2)$), à la température rotationnelle T, et ce, tout en tenant compte de la longueur du trajet optique au travers du gaz , L (en

	$v = 0$		$v = 1$	
/MHz	Ce travail	CDMS/JPL	Ce travail	CDMS/JPL
Vibration				
T			77 917 472,69 (91)	77 917 468,7 (95)
Rotation				
B	283 616,999 (11)	283 617,034 (91)	275 268,539 (65)	275 268,53 (35)
D	14,514 35 (38)	14,512 5 (25)	14,374 89 (72)	14,373 1 (48)
$H \times 10^3$	0,465 5 (29)	0,462 (20)	0,445 5 (34)	0,446 (25)
$L \times 10^6$	-0,031 4 (61)	-0,052 (55)	-0,032 1 (55)	-0,051 (49)
Spin-Orbite				
A	-11 297 150,10 (92)	[-11 297 139]	-11 310 716,02 (92)	-11 310 698 (15)
Spin-Rotation				
γ	-4 575,09 (42)	-4 571,5 (46)	-4 291,14 (67)	-4 289,5 (56)
γ_{D}	0,454 6 (31)	0,448 (20)	0,486 6 (29)	0,483 (19)
Dédoublement Λ				
p	9 006,882 (26)	9 006,973 (37)	8 667,5 (12)	8 665,8 (27)
p_{D}	-1,176 2 (50)	-1,188 (11)	-1,183 0 (78)	-1,182 (19)
$p_{\mathrm{H}} \times 10^3$	0,074 (26)	0,092 (70)	0,066 (24)	0,074 (64)
q	-284,496 9 (13)	-284,495 4 (42)	-273,23 (11)	-273,10 (23)
$q_{\mathrm{D}} \times 10^3$	54,930 (74)	54,80 (16)	54,34 (32)	53,86 (80)
$q_{\mathrm{H}} \times 10^6$	-4,18 (58)	-4,0 (13)	-3,80 (58)	-3,4 (13)
Hyperfin				
a	33,088 (35)	32,982 (40)		
b_{F}	-52,943 (24)	-52,871 (28)		
c	31,382 (69)	31,503 (80)		
d	28,286 (64)	28,086 (74)		
$D_{\mathrm{D}} \times 10^3$	38,2 (34)	31,0 (40)		

Table 4.5: Paramètres moléculaires (en MHz) du radical SH dans ses deux premiers états vibrationnels. Comparaison avec les précédentes valeurs de CDMS et du JPL.

cm), selon :

$$N = \frac{A}{S(T).L} \tag{4.1}$$

Dans la base de donnée du JPL, les intensités sont données pour 300 K. Si la température rotationnelle est différente de 300 K , il est possible de calculer l'intensité de la transition pour la température considérée, en effet [52] :

$$S(T) = S(300)\frac{Q(300)}{Q(T)}.\frac{1 - e^{\frac{-\nu}{kT}}}{1 - e^{\frac{-\nu}{300k}}}.e^{(-\frac{1}{kT} - \frac{1}{300k})E} \tag{4.2}$$

Q représente la fonction de partition de la molécule à la température considérée. La fonction de partition à 300 K est disponible dans la base du JPL [40]. E représente l'énergie de l'état du bas de la transition étudiée.

Pour les fréquences étudiées, ν est très inférieure à la quantité kT. De fait, la quantité $\frac{1-e^{\frac{-\nu}{kT}}}{1-e^{\frac{-\nu}{300k}}}.e^{(-\frac{1}{kT}-\frac{1}{300k})E}$ est dans notre cas proche de 1, nous utiliserons cette approximation par la suite. Nous pouvons alors faire l'approximation que le calcul de la force de raie à la température T ne dépend plus que de $S(300)$ et du rapport entre les fonctions de partitions [53] :

$$S(T) = S(300)\frac{Q(300)}{Q(T)} \tag{4.3}$$

Le rapport $\frac{Q(300)}{Q(T)}$ quant à lui, ne dépend que du rapport entre la température de référence (300 K) et de la température T dans le cas d'une molécule linéaire. Ainsi , on peut aisément recalculer la fonction de partition à la température T pour pouvoir déterminer S(T) de sorte que :

$$Q(T) = \frac{Q(300)}{\frac{300}{T}} \tag{4.4}$$

Les plasmas ne sont pas en équilibre thermodynamique, la température rotationnelle est différente de la température thermodynamique [54]. Dans notre cas, il nous est impossible de déterminer la température rotationnelle qui nécessiterait d'avoir enregistré des transitions pour une large gamme de nombres quantiques N. Etant ici en régime Doppler, il est néamoins possible d'estimer la température thermodynamique. Nous n'avons pas d'autres choix pour cette étude que d'utiliser la température thermodynamique pour estimer la concentration de radicaux. Au synchrotron SOLEIL, l'accès à de faibles et hautes valeurs de N ont permis de déterminer une température rotationnelle du plasma. Cependant, les conditions opératoires étant très différentes, les températures de plasma obtenus à SOLEIL ne sont pas comparables à celles du LPCA. Les expériences menées à SOLEIL sont en régime collisionnel et ne permettent pas l'accès à la température thermodynamique du plasma, que nous aurions pu comparer avec la température rotationnelle.

4.3.2 Détermination de la température thermodynamique

Dans le cas où la pleine largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ est connue en régime Doppler , il est possible d'écrire la température comme une fonction de la

largeur à mi-hauteur et de la fréquence telle que :

$$T = \frac{\Delta\nu^2}{\nu^2(7,15.10^{-7})^2} \tag{4.5}$$

Cas de OH

Pour la température thermodynamique lors de l'étude de OH (avec le système de diodes asservies sur le peigne de fréquence), prenons l'exemple de la raie la plus intense enregistrée à 2,514 THz, correspondant à la transition $5/2_{-3} \leftarrow 3/2_{+2}$ de l'état $^2\Pi_{3/2}$. Pour cet enregistrement,la pression était de 0,12 mbar et la puissance de décharge de 40W. La largeur à mi-hauteur est de 9,90 MHz ($\pm$ 0,05 MHz) pour cette transition. En appliquant la formule précédente on trouve alors une température égale à 538 K $\pm$ 5 K. Cette valeur peut d'ailleurs être comparée à la valeur obtenue pour la transition hyperfine « voisine »2←1 de ce même enregistrement et dont la largeur à mi-hauteur est de 9,93 MHz $\pm$ 0,07 MHz et qui donne alors une température de 540 K $\pm$ 8K. Le recouvrement des températures indique une bonne estimation de l'erreur sur les largeurs à mi-hauteur et a fortiori sur les températures thermodynamique qui en sont déduites. Nous prendrons la température thermodynamique égale à 538 K puisque la transition de la plus grande intensité donne un meilleur rapport S/B et donc une erreur moindre sur la température.

Cas de SH

Seule la transition hyperfine $3/2_{-2} \leftarrow 1/2_{+1}$ enregistrée en modulation d'amplitude nous a permis d'effectuer une estimation de la température à partir de sa largeur à mi-hauteur. Pour une pression de 0,6 mbar et 60 W de puissance de décharge RF, la température thermodynamique est de 328 K $\pm$ 50 K. (L'erreur sur la température est plus importante que dans le cas de OH en raison d'un rapport S/B beaucoup plus faible). Le tableau 4.6 résume les températures thermodynamique des plasmas déterminées lors d'expérience pour OH et pour SH.

Radical	Pression (mbar)	Puissance RF (W)	T(K)	ΔT (K)
OH	0,12	40	538	±5
SH	0,60	60	328	±50

TABLE 4.6: Température thermodynamique des plasmas

4.3.3 Quantification de OH et de SH

Quantification de OH

Pour quantifier OH dans le cas des transitions enregistrées à 2.514 THz avec une puissance RF de 40 W et une pression totale de 0.12 mbar où là température thermodynamique déterminée précédemment est de 538 K (± 5K), nous ferons l'approximation que la température rotationnelle est sensiblement la même que la température thermodynamique. La fonction de partition de OH Q(538) vaut 146,146 (calculée à partir de la fonction de partition Q(300) qui vaut 81.494 [40]). La transition d'intensité $7{,}34.10^{-19}$ à 300 K possède une intensité de $4{,}09.10^{-19}$ à 538 K. Ayant utilisé une cellule de 120 cm, la concentration en radicaux OH dans ce cas précis est de $1{,}04.10^{12}$ molécule/cm^3. Si l'on prend la transition « voisine »de moindre intensité, on trouve une concentration de $1{,}20.10^{12}$ molécule/cm^3. Les concentrations sont différentes de $1{,}56\ .10^{11}$ molécule/cm^3 (soit une erreur de 15%). Nous prendrons comme erreur sur les concentrations en radicaux OH cet écart entre les deux concentrations déterminées pour chacune des transitions.
La pression P_{tot} dans la cellule étant de 0,12 mbar (soit 12 Pa), en appliquant la relation des gaz parfait $P_{tot}V = N_{tot}kT$,la concentration en molécules présentes dans la cellule est N_{tot}= $1{,}62.10^{15}$molécules/cm^3±$7{,}5.10^{13}$. L'erreur sur la quantité totale de molécule dépend essentiellement de l'incertitude concernant la température (ajoutée à l'incertitude sur la pression donnée par la jauge). Il est possible de déduire un taux de mélange χ de radicaux OH.

$$\chi_{OH} = \frac{N_{OH}}{N_{tot}} \tag{4.6}$$

Dans notre cas χ_{OH}=$6{,}42.10^{-4}$± $1{,}26.10^{-4}$ soit un taux de mélange χ_{OH} = 642 ppm±126. Cette valeur obtenue pour un S/B de 120 n'est pas un seuil

Radical	Concentration (molécules/cm^3)	Taux de mélange (ppm)	Limite de détection (estimée)
OH	$1{,}04.10^{12}\pm1{,}6.10^{11}$	642± 126	10 ppm
SH	$1{,}4.10^{11}\pm7.10^{10}$	11±18	30 ppm

TABLE 4.7: Quantification des radicaux OH et SH concernant le spectromètre THz par photomélange

de détection limite. Si l'on considère que l'on détecte une espèce tant que S/B$\geqslant$2 , on peut extrapoler ce résultat et estimer la limite de détection à 10 ppm (Tableau 4.7).

Quantification de SH

Dans le cas de SH, nous avons pu faire une quantification uniquement sur la transition hyperfine $3/2_{-2} \leftarrow 1/2_{+1}$ enregistrée en modulation d'amplitude. Après calcul de la fonction de partition à 328 K , la concentration en radical SH est estimée à $1{,}4.10^{11}$molécules/cm^3 pour une pression en précurseur de 0,60 mbar et d'une puissance de 60 W de décharge. L'erreur sur la concentration dépend d'une part de l'erreur commise sur l'intensité intégrée de la raie (estimée à 35%) ajoutée à celle commise sur la température (dont découle le calcul de la force de raie). L'erreur est alors d'au moins cinquante % sur la concentration annoncée. De la même manière que pour le radical OH, on détermine un taux de mélange en radicaux SH dans la cellule. Ici N_{tot}=$1{,}33.10^{16}$ molécules/cm^3± $1{,}80.10^{15}$. Le rapport de mélange χ_{SH} vaut $1{,}05.10^{-5}$± $1{,}83.10^{-5}$. Nous avons conscience que l'erreur annoncée est plus grande que celle de la valeur annoncée, cependant cette estimation permet de dire que le spectromètre THz par photomélange est capable de détecter la présence du radical SH dans un mélange lorsque sa teneur est de l'ordre de 30 ppm (Tableau 4.7).

4.4 Tests de durée de vie de OH dans la cellule

La très bonne pureté spectrale délivrée par le spectromètre via l'asservissement de diodes lasers sur le peigne de fréquence nous a permis de rester plusieurs centaines de secondes sur la même fréquence à quelques kiloHertz près, nous permettant de rester sur le maximum d'absorption de OH concernant la transition $3/2_{-2} \leftarrow 1/2_{+1}$)(à 1,834 747 THz). Nous avons mis une pression de 0,39 mbar dans la cellule (en régime statique) et généré le plasma avec une puissance de décharge de 45 W et ce pendant plus d'une centaine de seconde. Nous avons ensuite coupé la décharge tout en conservant l'échantillon gazeux contenu dans la cellule. On peut observer sur la figure 4.12 qu'après moins d'une seconde suivant la coupure de la décharge, la quantité en radicaux OH dans la cellule a diminué de moitié et en moins de deux secondes, le signal THz a atteint son maximum (laissant présager qu'il n'y ait plus de radicaux en quantité détectable dans la cellule). Cependant le temps de la « remontée »du signal THz coïncide avec 3 fois la constante de temps de l'acquisition. Il est donc difficile d'apprécier ici la durée de vie du radical dans la cellule car sans doute ne voit-on que le temps de réponse de la détection synchrone. Pour effectuer des études cinétiques concernant le radical OH sur ce banc de spectroscopie , il faudrait réussir à en limiter le temps de réponse. Actuellement , le temps de réponse ne peut être réduit à moins de 300 ms par point. En effet, 100 ms par point sont nécessaires pour obtenir un rapport S/B correct pour l'étude d'espèces instables et le temps de communication entre les appareils et le logiciel est de l'ordre de la centaine de millisecondes également, pour éviter tous risques de « décalage »entre l'acquisition et la situation réelle, nous accordons donc un délai, nous amenant, au plus rapide, à une acquisition de 300 ms par point. Ce test met une fois de plus en évidence l'absolue nécessité d'améliorer la sensibilité du spectromètre afin de ne plus devoir moyenner aussi longtemps pour obtenir un rapport S/B correct et pouvoir faire des acquisitions plus rapides, indispensables dans le cas d'études qui concerneraient la réactivé d'espèces radicalaires.

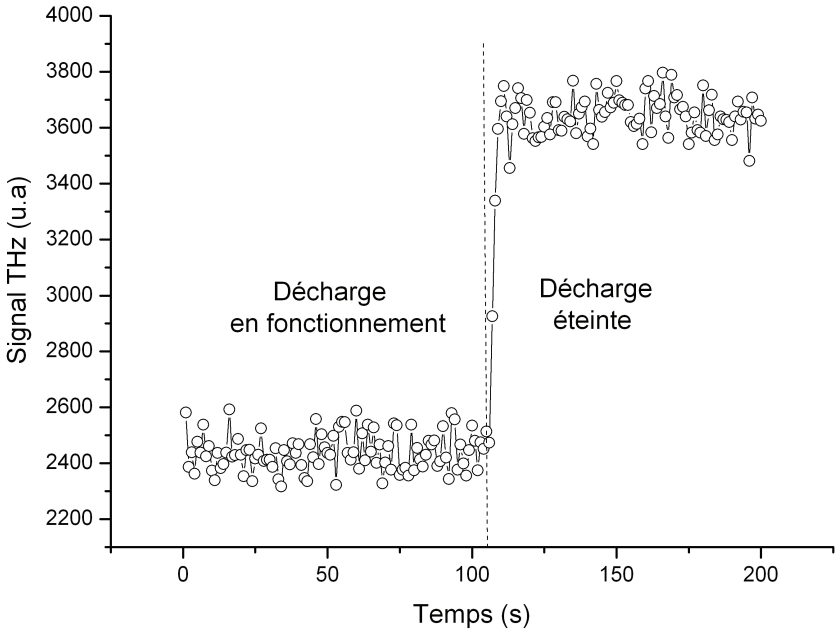


FIGURE 4.12: Acquisition en fonction du temps du signal THz du radical OH pour une fréquence de 1,834747 THz. Le temps d'acquisition par point est de 900 ms.

4.5 Conclusion

Par l'utilisation de deux techniques différentes mais incontestablement complémentaires, nous avons revisité la spectroscopie du radical hydroxyle et celle du radical mercaptan, donnant à ces deux espèces de nouveaux paramètres spectroscopiques pour l'état vibrationnel fondamental ainsi que pour v=1 et 2 concernant OH et pour v=1 concernant SH. Les mesures de fréquences de transitions concernant SH ont été proposées aux bases de données JPL et CDMS.

Au cours de ma thèse j'ai démontré la capacité du spectromètre THz par photomélange du LPCA à détecter des espèces instables comme les radicaux OH et SH , chose inédite jusqu'alors au laboratoire, et j'ai mis en avant les améliorations apportées au banc grâce au système de métrologie à trois diodes. Ce projet d'étudier des espèce instables par photomélange a pu se

concrétiser grâce à la précieuse collaboration de Olivier Pirali et Marie-Aline Martin de la ligne AILES qui ont partagé leur savoir-faire concernant la production d'espèces en décharge.

Sur le banc THz par photomélange, la détection de radicaux OH et SH est possible pour des concentrations de l'ordre de 10^{11}molécules par cm^3, ce qui nous amène , dans nos conditions expérimentales, à des taux de mélange de l'ordre de la dizaine de ppm. Le but de ce travail de thèse au départ était de faire une étude de faisabilité quant à l'étude de radicaux par technique de photomélange et ce, le cas échéant, dans le but d'enrichir les bases de données spectroscopiques. Je n'ai pas eu le temps ni les moyens de faire des études plus approfondies quant au potentiel de cette expérience à détecter de très faible teneurs en espèces radicalaires, ceci fera l'objet d'une prochaine thèse dans le groupe. Dans des perspectives plus lointaines, notre équipe espère mener des études cinétiques aussi réalistes que possible concernant les radicaux. Les efforts doivent alors se concentrer sur une amélioration de la sensibilité du spectromètre qui permettra notamment de réduire le temps de moyennage nécessaire à l'acquisition correcte du signal THz. Les taux de mélange détectés dans le cadre de cette thèse sont bien loin des teneurs en ppt détectées par d'autres techniques citées dans le chapitre précédent. Cependant, la détection de la première harmonique du signal modulé en fréquence s'est démarquée lors des études concernant SH de par une amélioration non négligeable du rapport S/B d'un facteur 3 à 5. L'usage de la modulation de fréquence associée à des bolomètres et détecteurs plus efficaces fait partie des pistes pour améliorer la sensibilité du spectromètre. Une autre solution à court terme concerne la puissance d'émission THz qui peut être accrue par la mise au point de nouveaux photomélangeurs sur lesquels travaillent nos collaborateurs de l'IEMN. La mise au point d'une cellule multipassage adaptée aux conditions de décharges permettrait également une bonne amélioration du rapport S/B.

Bibliographie

[1] S. Eliet, MA. Martin-Drumel, M. Guinet, F. Hindle, G. Mouret, R. Bocquet, and A. Cuisset. Doppler limited rotational transitions of OH and SH radicals measured by continuous-wave terahertz photomixing. *Journal of Molecular Structure*, 1006(1-3) :13–19, 2011.

[2] M.A. Martin-Drumel, S. Eliet, O. Pirali, M. Guinet, F. Hindle, G. Mouret, and A. Cuisset. New investigation on THz spectra of OH and SH radicals (X). *Chemical Physics Letters*, 550 :8–14, October 2012.

[3] PA. Leihgton. *Photochemistry of air pollution.* Academic Press, 1960.

[4] P.S. Monks. Gas-phase radical chemistry in the troposphere. *Chem.Soc.Rev.*, 34 :376–395, 2005.

[5] R. Delmas, G. Mégie, and V-H. Peuch. *Physique et Chimie de l'Atmosphère.* Belin, 2005.

[6] D.E. Heard and M.J. Pilling. Measurement of OH and HO2 in the troposphere. *Chem. Rev.*, 103 :5163–5198, 2003.

[7] R. G. Prinn, J. Huang, R. F. Weiss, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, A. McCulloch, C. Harth, S. Reimann, P. Salameh, S. O'Doherty, R. H. J. Wang, L. W. Porter, B. R. Miller, and P. B. Krummel. Evidence for variability of atmospheric hydroxyl radicals over the past quarter century. *Geophysical Research Letters*, 32(7), 2005.

[8] Sensitive and selective detection of OH radicals using faraday rotation spectroscopy at 28 m. *Optics Express.*

[9] X. Cui, C. Lengignon, W. Tao, W. Zhao, G. Wysocki, E. Fertein, C. Coeur, A. Cassez, L. Croize, W. Chen, Y. Wang, W. Zhang, X. Gao, W. Liu, Y. Zhang, and F. Dong. Photonic sensing of the atmosphere by absorption spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(11) :1300–1316, 2012.

[10] D. Amedro, K. Miyazaki, A. Parker, C. Schoemaecker, and C. Fittschen. Atmospheric and kinetic studies of OH and HO2 by the FAGE technique. *Journal of Environmental Sciences*, 24(1) :78–86, 2012.

[11] N.S. Iwagami, S. Inomata, I. Murata, and T. Ogawa. Doppler detection of hydroxyl column abundance in the middle atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 20, 1995.

[12] J.G. Anderson. Rocket measurement of oh in the mesosphere. *Journal of Geophysical Research*, 76, 1971.

[13] C.R. Burnett, K.R. Minschwaner, and E.B. Burnett. Vertical column abundance measurements of atmospheric hydroxyl. *Journal of Geophysical Research*, 93, 1988.

[14] H.M. Pickett and D.B. Peterson. Comparison of measured stratospheric oh with prediction. *Journal of Geophysical Research*, 101, 1996.

[15] E Kwok and R Atkinson. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship. 29(14) :1685–1695, 1995.

[16] M. Carlotti, P. a. R. Ade, B. Carli, M. Chipperfield, P. A. Hamilton, F. Mencaraglia, I. G. Nolt, and M. Ridolfi. Diurnal variability and night detection of stratospheric hydroxyl radical from far infrared emission measurements. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 63(14) :1509–1518, 2001.

[17] N. Shimizu, K. Kikuchi, T. Ikari, K. Matsuyama, A. Wakatsuki, S. Kohjiro, and R. Fukasawa. Absorption spectra of smoke emitted from heated nylon fabric measured with a continuous-wave sub-terahertz spectrometer. *Applied Physics Express*, 4(3), 2011.

[18] G. Mouret, M. Guinet, A. Cuisset, L. Croize, S. Eliet, R. Bocquet, and F. Hindle. Versatile sub-THz spectrometer for trace gas analysis. *IEEE Sensors Journal*, 13(1) :133–138, 2013.

[19] S. Weinreb, A.H. Barrett, M.L. Meeks, and J.C. Henry. Radio observations of OH in the interstellar medium. *Nature*, 200(4909) :829–831, 1963.

[20] F. Mélen, A.J. Sauval, N. Grevesse, C.B. Farmer, Ch. Servais, L. Delbouille, and G. Roland. A new analysis of the OH radical spectrum from solar infrared observations. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 174(2) :490–509, 1995.

[21] http ://aramis.obspm.fr/ cidre/site/cidre.html.

[22] I. Yamamura, K. Kawaguchi, and S.T. Ridgway. Identification of SH v = 1 ro-vibrational lines in r andromedae. *Astophysical Journal Letters*, 528(1 PART 2) :L33–L36, 2000.

[23] S. V. Berdyugina and W. C. Livingston. Detection of the mercapto radical SH in the solar atmosphere. *Astronomy and Astrophysics*, 387(1) :L6–L9, 2002.

[24] D. A. Neufeld, E. Falgarone, M. Gerin, B. Godard, E. Herbst, G. Pineau des Forêts, A. I. Vasyunin, R. Güsten, H. Wiesemeyer, and O. Ricken. Discovery of interstellar mercapto radicals (SH) with the GREAT instrument on SOFIA. *Astronomy & Astrophysics*, 542 :L6, 2012.

[25] A.L Schawlow C.H.Townes. *Microwaves Spectroscopy.* Dover Publications, 1975.

[26] J. M. Brown and Merer A.J. Lambda-type doubling parameters for molecules in electronic states of triplet and higher multiplicity. *J. Mol. Spectrosc.*, 74 :488–494, 2005.

[27] J. M. Brown and A. Carrington. *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules.* Cambridge Universitiy Press, 2003.

[28] GC.TM. Sanders and CH. Townes. Microwave spectra of the free radicals oh and od. *Phys. Rev.*, 100 :1735—-1755, 1955.

[29] SI. Cheskis, V. A. Derzy, A. Lozovsky, Kachanov, and D. Romanini. Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame. *Appl.Phys. B Laser. Optic.*, 66, 1998.

[30] JL. Hardwick and GC. Whipple. Far infrared emission spectrum of the oh radical. *J. Mol. Spectrosc.*, 147, 1991.

[31] T. Amano. Difference frequency laser spectroscopy of OH and OD – simultaneous fit of the infrared and microwave lines. *J. Mol. Spectrosc.*, 103, 1984.

[32] Peter F. Bernath and Reginald Colin. Revised molecular constants and term values for the x-2 pi and b-2 sigma(+) states of OH. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 257(1) :20–23, September 2009.

[33] M. Geller. Atlas of the infrared spectrum of the sun and the earth atmosphere from space, vol. iii : Key to identification of solar features. *NASA Ref. Pub. 1224*, 1992.

[34] P. F. Bernath, C. T. McElroy, M. C. Abrams, C. D. Boone, M. Butler, C. Camy-Peyret, M. Carleer, C. Clerbaux, P.-F. Coheur, R. Colin, P. DeCola, M. DeMazière, J. R. Drummond, D. Dufour, W. F. J. Evans, H. Fast, D. Fussen, K. Gilbert, D. E. Jennings, E. J. Llewellyn, R. P. Lowe, E. Mahieu, J. C. McConnell, M. McHugh, S. D. McLeod, R. Michaud, C. Midwinter, R. Nassar, F. Nichitiu, C. Nowlan, C. P. Rinsland, Y. J. Rochon, N. Rowlands, K. Semeniuk, P. Simon, R. Skelton, J. J. Sloan, M.-A. Soucy, K. Strong, P. Tremblay, D. Turnbull, K. A. Walker, I. Walkty, D. A. Wardle, V. Wehrle, R. Zander, and J. Zou. Atmospheric chemistry experiment (ACE) : mission overview. *Geophysical Research Letters*, 32(15), 2005.

[35] W. L. Meerts and A. Dymanus. Hyperfine lambda-doubling spectrum of sulfur hydride in 23/2 state. *Ap. J.*, 187 :L45–L46, 1974.

[36] W. L. Meerts and A. Dymanus. Molecular-beam electric resonance study of hyperfine lambda-doubling spectrum of OH, OD, SH, and SD. *Can. J. Phys. 53*, 53 :2123–2141, 1975.

[37] I. Morino and K. Kawaguchi. Fourier transform far-infrared spectroscopy of the SH radical. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 170(1) :172–177, 1995.

[38] E. Klisch, T. Klaus, S.P. Belov, A. Dolgner, R. Schieder, G. Winnewisser, and E. Herbst. The rotational spectrum of SH and SD. *Astrophys. J.*, 473 :1118–1124, 1996.

[39] H.S.P. Muller, S. Thorwirth, D.A Roth, and G. Winnewisser. The cologne database for molecular spectroscopy, cdms. *Astron. Astrophys.*, 370 :L49–L52, 2001.

[40] H. M. Pickett, R.L. Poynter, E.A Cohen, M.L. Delitsky, J.C. Pearson, and H.S.P. Muller. Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60 :883–890, 1998.

[41] Pascale Roy, Mathieu Rouzières, Zeming Qi, and Oleg Chubar. The AILES infrared beamline on the third generation synchrotron radiation facility SOLEIL. 49(1-2) :139–146, 2006.

[42] V.M. Horneman, R. Antilla, S. Alanko, and J. Pietila. *J.Mol.Spectrosc.*, 234 :238–254, 2005.

[43] F. Matsushima, H. Odashima, T. Iwasaki, S. Tsunekawa, and K. Takagi. *J.Mol.Struct.*, 352 :371–378, 1995.

[44] F. Matsushima, M. Tomatsu, T. Nagai, Y. Moriwaki, and K. Takagi. *J.Mol.Struct.*, 235 :190–195, 2006.

[45] JB. Brubach, L. Manceron, M. Rouzieres, O. Pirali, D. Balcon, F. Kwabia Tchana, V. Boudon, M. Tudorie, T.se Huet, A. Cuisset, P. Roy, A. Predoi-Cross, and BE. Billinghurst. Performance of the AILES THz-Infrared beamline at SOLEIL for high resolution spectroscopy. *AIP Conference Proceedings*, pages 81–84, 2010.

[46] M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, D. Balcon, Ph. Brechignac, P. Roy, and M. Vervloet. High resolution far-infrared fourier transform spectroscopy of radicals at the AILES beamline of SOLEIL synchrotron facility. *Review of Scientific Instruments*, 82(11) :113106, 2011.

[47] M.A. Martin-Drumel, S. Eliet, O. Pirali, and A Cuisset. High resolution far infrared laboratory spectroscopy of transient species : Application to the SO radical. In *EAS Publications Series*, volume 58, pages 279–282. European Conference on Laboratory Astrophysics - ECLA, EDP Sciences, 2012.

[48] MA. Martin. *Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules d'intérêt astrophysique*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2012.

[49] Geoffrey A. Blake, Jam Farhoomand, and Herbert M. Pickett. The far-infrared rotational spectrum of OH. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 115(1) :226–228, 1986.

[50] H.M. Pickett. The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions. *J. Mol. Spectrosc.*, 1991.

[51] J.A. Coxon. *Can.J.Phys*, 58(7) :933–949, September 1980.

[52] A. Perrin, D Jaquemart, F. Kwabia Tchana, and N Lacome. *J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer.*, 110 :700–716, 2009.

[53] C.L. Verdes, S.A. Buehler, A. Perrin, J.-M. Flaud, J. Demaison, G. Wlodarczak, J.-M. Colmont, G. Cazzoli, and C. Puzzarini. A sensitivity study on spectroscopic parameter accuracies for a mm/sub-mm limb sounder instrument. *J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer.*, 229(2), 2005.

[54] D. Collet, J.-L. Destombes, I. Hadj Bachir, and T.R. Huet. Rotational analysis of the vibrational hot bands of N2+ in the near-infrared region using velocity modulation spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 286(3-4) :311–316, 1998.

Troisième partie

Cinétique THz en phase homogène et perspectives pour des études en phase hétérogène

Chapitre 5

Etude THz de la photolyse du formaldéhyde en phase homogène et perspectives pour des études en phase hétérogène

Sommaire

5.1 Introduction 162

5.1.1 Contexte et objectifs d'une étude cinétique THz . 162

5.1.2 Réactivité du formaldéhyde dans l'atmosphère . . 163

5.1.3 Problématique des environnements particulaires . . 167

5.2 Cinétique THz de la photolyse du formaldéhyde 171

5.2.1 Rappels de cinétique 171

5.2.2 Etat de l'art 172

5.2.3 Dispositifs expérimentaux 174

5.2.4 Résultats 180

5.3 Aérosols et rayonnement THz 191

5.3.1 Dispositif de génération des aérosols 191

5.3.2 Résultats 192

5.3.3 Conclusion et perspectives 203

Bibliographie 204

5.1 Introduction

5.1.1 Contexte et objectifs d'une étude cinétique THz

Au travers différentes expériences, le groupe THz de notre laboratoire a déjà démontré la capacité de ses instruments à mesurer différents polluants (formaldéhyde,cyanure d'hydrogène,dioxyde de soufre...) au sein de milieux réalistes, que ce soit dans de la fumée de cigarette [1], grâce aux spectromètres THz opto-électroniques, continu et impulsionnel, ou dans des échantillons provenant de procédés industriels métallurgiques via technique THz par multiplication de fréquence [2]. L'aspect de quantification multicomposant ainsi que l'avantage de pouvoir sonder des environnements riches en aérosols ont encouragé notre équipe à tenter de mener des études cinétiques (en phase gaz) concernant les polluants atmosphériques et pouvoir par la suite mener ces mêmes études en présence d'aérosols (en phase hétérogène) pour apprécier l'impact des aérosols sur la cinétique des réactions.

Mon travail a donc consisté à initier les premières études cinétiques au sein de l'équipe THz du LPCA novice dans ce domaine. J'ai effectué des études préliminaires concernant le comportement des ondes THz en présence d'aérosols. Ces derniers ont été obtenus à partir d'une solution de chlorure de sodium. Avant d'effectuer des expériences en phase hétérogène, il est nécessaire de bien maîtriser les conditions opératoires sur des réactions en phase gazeuse et de valider nos résultats à l'aide de réactions bien connues dans la littérature.
Bien que le spectromètre THz par photomélange offre de belles perspectives au delà de 1 THz, dans la pratique, nous proposons d'initier ces études cinétiques THz sur un spectromètre plus « simple »d'utilisation. Ainsi j'ai utilisé une source THz toute électronique, via technique de multiplication de fréquence. Le spectromètre utilisé dans cette étude sera décrit dans la section 5.2.3.

J'ai fait le choix d'étudier la photolyse du formaldéhyde (dont la spectroscopie THz a fait l'objet de la Partie 1). La photodécomposition du formal-

déhyde est un processus « simple », bien connu en phase homogène. Cette réaction produit du monxyde de carbone (CO) qui possède une longue durée de vie (de l'ordre de 2 mois) et des transitions intenses dans le THz.

5.1.2 Réactivité du formaldéhyde dans l'atmosphère

Le formaldéhyde est une molécule produite par diverses sources anthropiques ainsi que par des sources naturelles (de manière indirecte). Il peut être émis directement (polluant primaire) dans l'atmosphère lors de processus de combustion incomplète d'énergies fossiles. On peut citer pour exemple les émissions des centrales thermiques, incinérateurs,tous types de moteurs à combustion et également les émissions de certains process industriels comme ceux des raffineries. Il peut être produit indirectement (polluant secondaire) via l'oxydation du méthane et de COV par le radical OH [3] .
En air intérieur, il peut provenir des vernis, peintures et colles ainsi que par dégazage de certains meubles ou même jouets, lors d'utilisation de produits ménagers et, tout comme pour les rejets en atmosphère extérieure, par des phénomènes de combustion (chauffage par énergie fossile,cuisine au gaz...).

Le schéma de la figure 5.1 résume la chimie du formaldéhyde dans l'atmosphère. Les réactions schématisées en sont les plus caractéristiques et sont non-exhaustives. La quantité de formaldéhyde dans la troposphère varie entre la centaine de ppt et la dizaine de ppm selon les régions du globe et selon les sources locales de formaldéhyde [4].
Deux voies de photolyse pour cette molécule sont possibles [5]. En effet, le formaldéhyde, soumis à un rayonnement UV situé entre 250 et 360 nm montre une structure vibrationnelle de part la transition de l'état $S_0 \rightarrow S_1$. L'excitation de la molécule de formaldéhyde provoque une faible fluorescence (dans l'état électronique $^1A_2$) [6], la relaxation, ayant lieu après l'absorption UV , se fait selon deux processus photochimiques : une voie dite radicalaire (donnant comme produit les radicaux hydrogène (H) et formyl (HCO)) et une voie dite moléculaire (ayant pour produits le monoxyde de carbone (CO) et le dihydrogène (H_2)).

$$H_2CO + h\nu(< 330nm) \rightarrow H + HCO \tag{5.1}$$

$$H_2CO + h\nu(< 370nm) \rightarrow CO + H_2 \tag{5.2}$$

Le monoxyde de carbone est connu pour être un gaz toxique voire mortel, car reste fixé sur l'hémoglobine qui ne peut alors plus transporter l'oxygène dans le sang. Le radical HCO est quant à lui une espèce réactive qui va pouvoir réagir avec d'autres espèces. Il peut être oxydé par le dioxygène de l'air pour former du monoxyde de carbone et une autre espèce radicalaire, à savoir, le radical hydroperoxyle HO_2. La réaction entre HO_2, NO et O_3 amène à la formation de radicaux OH. Le formaldéhyde est alors une source de radicaux HO_x. Son impact est donc non-négligeable sur la quantité de ces radicaux dans la troposphère [7]. Sur le long terme, le monoxyde de carbone se fera à son tour oxydé. Il se peut qu'il le soit par le radical hydroxyle (OH) pour former du CO_2. Lorsque le formaldéhyde provient de sources anthropiques, il contribue alors à l'effet de serre additionnel.

Comme tous les COV, le formaldéhyde contribue de manière indirecte à la formation d'ozone troposphérique. En effet, les radicaux HO_2, formés précédemment, vont oxyder le monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO_2, ce dernier sous l'action du rayonnement solaire se photolyse en radical NO et atome d'oxygène radicalaire. Le radical O par réaction avec le dioxygène de l'air forme de l'ozone.

L'oxydation du formaldéhyde par le radical OH forme de l'acide formique qui aura un rôle d'oxydant sur le monoxyde d'azote, donnant lieu au même processus que précédemment, participant à la formation de l'ozone troposphérique [8]. La photolyse n'est, en effet, pas le seul puits de formaldéhyde dans l'atmosphère. Il peut-être oxydé par le radical OH mais aussi par l'ozone, cependant la durée de vie du formaldéhyde s'il n'était soumis qu'à l'un ou l'autre de ces oxydants serait respectivement de 1,2 jour et de 4,5 ans [9]. Dans le cadre de cette étude, nous nous autorisons à négliger ces réactions face au phénomène de photolyse, qui à lui seul induit une durée de vie de 3 à 4 h pour ce COV

La chimie du formaldéhyde dans l'atmosphère est multiphasique. Son hydrosolubilité (0,81g par gramme d'eau) lui permet de s'incorporer dans les

gouttes d'eau présentes dans l'atmosphère. Le formaldéhyde ainsi dissous s'oxyde sous forme d'acide formique , renforçant l'acidité des pluies et des brouillards [9]. Le formaldéhyde est ainsi évacué de l'atmosphère par lessivage.

.

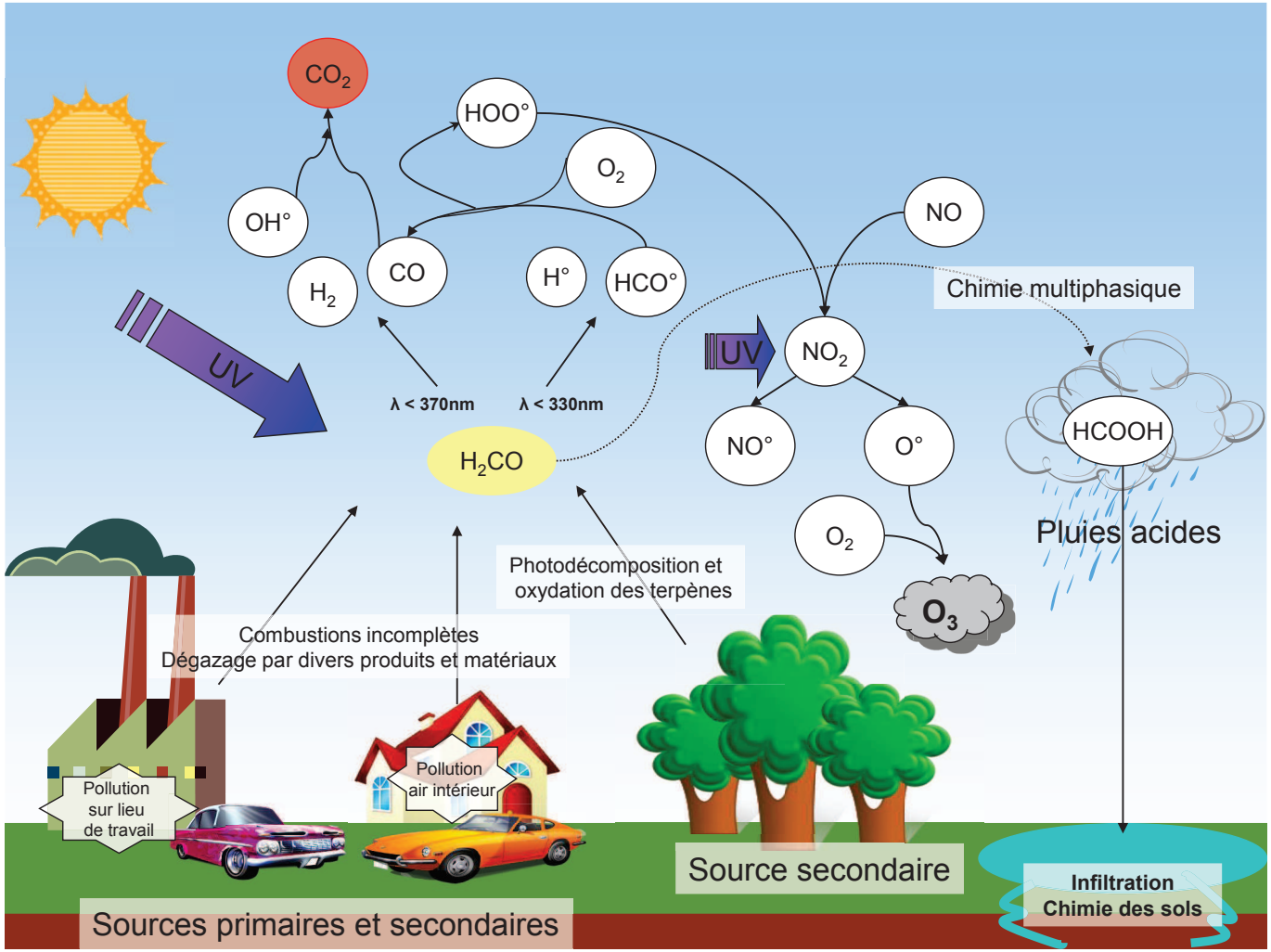


FIGURE 5.1: Chimie du formaldéhyde dans l'atmosphère

5.1.3 Problématique des environnements particulaires

Les aérosols

Selon le *World Climate Research Program*, un aérosol est défini comme étant une suspension de particule(s) solide(s) ou liquide(s) dans un gaz [8]. En sciences de l'atmosphère, le terme d'aérosol exclut cependant les gouttelettes et cristaux de nuage et de pluie qui sont alors qualifiés d'hydrométéores.
Sous l'appellation d'aérosols, peuvent donc se trouver une multitude de composés et d'assemblement de composés. Dans l'atmosphère, il existe une grande variété d'aérosols d'origines naturelles ou anthropiques. On peut citer à titre d'exemple, les suies, les embruns marins et les particules d'alumino-silicates.
Il convient également de rappeler que les aérosols émis directement dans l'atmosphère sont qualifiés d'aérosols primaires. Les aérosols dits secondaires quant à eux résultent d'une conversion de gaz atmosphériques en particules dont la connaissance sur les sources et l'évolution de ces aérosols au cours du temps reste à compléter [10] .
En règle générale, le diamètre des aérosols est compris entre la dizaine de nanomètres et quelques micromètres. La concentration en aérosols dans l'atmosphère est variable selon la localisation. Il est cependant intéressant d'avoir en tête quelques ordres de grandeurs. Elle peut aller de 1 à 10 particules/cm^3 pour les régions dépourvues d'activité humaine et sans présence de sable ou d'activité volcanique telle que l'Antarctique et jusqu'à 1.10^6 particules/cm^3 pour les zones urbaines. L'atmosphère rurale peut contenir jusqu'à 4.10^5 particules/cm^3 et l'atmosphère marine 1.10^3particules/cm^3 . En troposphère libre (c'est à dire pour une altitude supérieure à 2 km d'altitude) la concentration peut aller de 1.10^2 à 1.10^5 particules/cm^3 [8].
Les aérosols ont une part de responsabilité importante dans le bilan radiatif de la planète [3]. Leur impact sur la chimie de l'atmosphère et la synergie gaz-particules ne sont pas encore complètement connus, tout comme la synergie entre gaz,particule et rayonnement solaire, qui, malgré des études récentes [11], mérite encore de nombreuses investigations.

Complexité des études en présence d'aérosols

Les expériences en laboratoire concernant la réactivité chimique en présence d'aérosols se développent. Certaines font appel à la spectromètrie de masse [12]pour, par exemple, évaluer l'impact des aérosols de chlorure de sodium et du phénomène d'adsorption dans la formation des molécules de dichlore à partir de radicaux chlore. D'autres études sont menées en couplant la chromatographie phase gaz avec un compteur d'aérosols [13] ou en utilisant un spectromètre IR à transformée de Fourier [14]. Dans les deux dernières expériences citées, seules la phase gazeuse est analysée et les constantes de vitesse sont déterminées par méthode relative en utilisant la réaction d'oxydation du p-xylène par OH comme référence. Ces deux études [13],[14] portant sur la même thématique, peuvent porter à confusion. Dans la référence [13], *Oh et al.* se sont intéressés à la vitesse d'oxydation du propan-1-ol par le radical OH avec et sans aérosols de sulfate d'ammonium. Leurs résultats les mènent à dire que cette oxydation est accélérée en présence d'aérosols de sulfate d'ammonium. Les auteurs de la référence [14], *Sorensen et al.,* se sont intéressés à l'oxydation par OH du méthanol, de l'éthanol et du phénol avec ou sans aérosols de chlorure de sodium, de sulfate d'ammonium ou de nitrate d'ammonium. Leurs résultats les ont amenés à conclure que les aérosols n'avaient pas d'effet catalytique sur de telles réactions d'oxydation, remettant textuellement en cause les travaux de *Oh et al.*. Cependant, *Sorensen et al.,* n'ont pas effectué exactement la même réaction que *Oh et al.* puisqu'ils n'ont pas testé la réaction avec du propan-1-ol. Deux ans plus tard, une publication de *Oh et al.* [15], toujours concernant l'oxydation du propan-1-ol par OH, cette fois, en présence ou non de cinq aérosols différents (sulfate d'ammonium,nitrate d'ammonium,chlorure d'ammonium,chlorure de sodium et sulfate de sodium), met en évidence l'importance des conditions opératoires et du choix des aérosols. L'effet catalytique des aérosols n'est « visible »que pour l'oxydation du propan-1-ol en présence de trois des cinq aérosols employés, à savoir, sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium et chlorure d'ammonium et ce dans certaines conditions de taille, de concentration et de surface disponible d'aérosols. Selon les auteurs, ce serait la présence du groupement NH_4^+ qui par interaction avec le propan-1-ol pourrait modifier l'énergie d'activation

de l'initiation de la réaction par OH, facilitant cette dernière et permettant un processus accéléré.
Il n'est donc pas judicieux d'opposer les études de *Oh et al.* et de *Sorensen et al.,* mais plutôt de les voir comme des études différentes et peut-être même complémentaires. Cette « controverse »démontre toute la complexité quant à l'appréciation de l'influence des aérosols sur une réaction chimique.
Ainsi pour conclure quant à l'influence des aérosols sur une réaction, il faut tenir compte de nombreux paramètres expérimentaux à bien maîtriser (nature des aérosols, taille, concentration, nature des gaz étudiés...). D'autant plus que l'ajout de particules dans un environnement complexifie les manipulations et peut perturber les techniques d'analyses. Pour les méthodes optiques il faut notamment tenir compte de l'interaction onde-particule (phénomènes de diffusion et d'absorption) et *a fortiori*, des propriétés optiques des particules.

Propriétés optiques des particules

Une particule peut absorber et/ou diffuser la lumière. La somme de ces deux phénomènes se nomme extinction. La section efficace d'extinction σ_{ext} exprimée en cm^2 permet de connaître la capacité d'une particule à « éteindre »un rayonnement électromagnétique. La section σ_{ext} est la somme de la section efficace d'absorption σ_{abs} et de la section efficace de diffusion σ_{diff}.

La diffusion d'une onde électromagnétique par une particule dépend essentiellement de deux choses : la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (λ) et le rayon de la particule (r) [16] . Le paramètre de taille α permet de corréler ces deux éléments :

$$\alpha = \frac{\pi 2r}{\lambda} \tag{5.3}$$

Si α est très inférieur à l'unité alors on est dans les conditions de diffusion de Rayleigh c'est à dire dans le cas d'une diffusion isotrope. Dans le cas où α inférieur à 10, les interactions entre rayonnement et particule peuvent être

décrites par la théorie de Mie. Pour un paramètre α proche de 1, la diffusion se fait majoritairement vers l'avant de la particule. Ainsi, si l'on considère une particule de 70 nm de diamètre et deux types de faisceaux lumineux de sorte qu'on ait un rayonnement situé dans le proche-IR de longueur d'onde $\lambda_{IR} = 780nm$ et un rayonnement THz , de fréquence 690 GHz et donc de longueur d'onde $\lambda_{THz} = 435\mu$m, on obtiendra, respectivement, les paramètres $\alpha_{IR} = 0,28$ et $\alpha_{THz} = 5,05.10^{-4}$.
Dans la théorie de Mie, la section efficace de diffusion pour une particule est telle que [16] :

$$\sigma_{diff} = \frac{10\pi}{3} r^2 16\pi^4 \frac{r^4}{\lambda^4} \tag{5.4}$$

Ainsi, pour un rayon de particule fixe, plus la longueur d'onde est grande, moins la diffusion est importante. (Cette relation peut cependant être utilisée dans le cas de la diffusion de Rayleigh qui est un cas particulier de la diffusion de Mie).

La section efficace de diffusion peut être connue grâce à la mesure des indices de réfraction p propres à chaque milieu et à chaque longueur d'onde considérée. Lorsque le paramètre de taille est inférieur à 1, il est possible d'utiliser l'approximation de Rayleigh [16], ainsi :

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi^5.(2r)^6}{3\lambda^4} (\frac{p^2-1}{p^2+2})^2 \tag{5.5}$$

Si de manière générale le rayonnement THz est peu diffusé, il ne faut pas négliger la part de l'absorption dans le phénomène d'extinction. La section efficace d'absorption est telle que pour une concentration N en particules et un indice imaginaire q :

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi q}{\lambda N} \tag{5.6}$$

En règle générale q est plus important dans le THz que dans l'IR. Ainsi il faut être nuancé quant à la « facilité »qu'auraient les ondes THz à traverser des milieux particulaires. Il faut prendre en considération la nature des aérosols présents et la longueur d'onde THz utilisée. Le THz , peu perturbé par la diffusion, peut donc selon les cas être tout de même limité par l'absorption [17]. La diffusion, l'absorption et l'extinction d'aérosols d'eau et de particules solubles dans l'eau seront présentés et discutés dans la section 5.3.2.

5.2 Cinétique THz de la photolyse du formaldéhyde

5.2.1 Rappels de cinétique

Loi de vitesse pour réaction du premier ordre

La photodécomposition par voie moléculaire du formaldéhyde peut être considérée comme un processus unimoléculaire (réaction d'ordre 1) dont la loi de vitesse v peut s'écrire :

$$v = -\frac{d[H_2CO]}{dt} = \frac{d[CO]}{dt} = k_m[H_2CO] \tag{5.7}$$

Ainsi la disparition du formaldéhyde au cours du temps (ou l'apparition du CO au cours du temps) est fonction de la constante de vitesse k_m (appelée aussi fréquence de photolyse) qui a pour dimension l'inverse d'un temps.
On peut écrire la loi de vitesse en l'exprimant par rapport à la concentration de CO en fonction du temps, on obtient alors :

$$[CO] = [H_2CO]_0(1 - e^{-k_m t}) \tag{5.8}$$

k_m est donc déterminable de manière expérimentale en suivant la concentration de CO en fonction du temps et en connaissant la concentration de formaldéhyde de départ.

Expression des constantes de vitesse en fonction du flux lumineux

La constante de vitesse pour une telle réaction de photolyse, est indépendante de la concentration en réactif. En revanche elle dépend du flux de photons incidents F, de la capacité de la molécule à absorber le rayonnement, appelée section efficace σ ainsi que du rendement quantique ϕ (probabilité que la photolyse se produise après que la molécule ait absorbée un photon). Dans le cas du formaldéhyde où deux voies de photodissocitation sont possibles, il y a un rendement quantique par réaction, ϕ_r et ϕ_m, respectivement pour la voie radicalaire et pour la voie moléculaire. Les paramètres F,σ et ϕ dépendent de la longueur d'onde considérée. Les constantes de photolyses, aussi bien pour la voie radicalaire que moléculaire sont calculables en intégrant ces

paramètres (qui peuvent être déterminés expérimentalement et dont l'on trouve les valeurs dans la littérature et bases de données [18]) sur la gamme de longueur d'onde de travail. Ainsi :

$$k_r = \int \phi_r(\lambda)\sigma(\lambda)F(\lambda)d\lambda \tag{5.9}$$

$$k_m = \int \phi_m(\lambda)\sigma(\lambda)F(\lambda)d\lambda \tag{5.10}$$

5.2.2 Etat de l'art

Photolyse du formaldéhyde

Pour pouvoir calculer les constantes de photolyses judicieusement (équation 5.9 et 5.10), il est nécessaire de connaître les sections efficaces du formaldéhyde ainsi que les rendements quantiques respectifs de chaque voie de photodissociation. Ces paramètres ont été mesurés au fil du temps par différentes équipes en laboratoire et ont été référencés par l'IUPAC [19] et le JPL [18], c'est sur cette dernière recommandation que nous nous sommes appuyés pour notre étude.
Les références utilisées pour constituer la base de données concernant les sections efficaces du formaldéhyde entre 226 et 370 nm sont mentionnées ainsi que les températures, longueurs d'onde de travail et la résolution des mesures dans [18]. Les données expérimentales y ont été moyennées sur 1 nm d'intervalle et y sont listées. Il convient toutefois de dire quelques mots sur la manière dont peuvent être déterminées les sections efficaces. Elles sont issus des intensités des bandes intégrées (Integrated Band Intensities IBI) des spectres d'absorption UV du formaldéhyde. On peut ainsi citer les travaux de Moortgat *et al.* [20] Pope *et al* [21],[22], Smith *et al* [23] ou encore Gratien *et al* [24],[25].

Les rendements quantiques pour la voie radicalaire (entre 250 et 339 nm) sont basés sur un ajustement des données expérimentales découlant de 10 références différentes et d'une seule pour celle concernant la voie moléculaire (entre 250 et 361 nm). En ce qui concerne la détermination des rendements quantiques pour la voie radicalaire, ils peuvent être déterminer de manière

indirecte. Ainsi, en 1976, Lewis *et al.* ont déterminé les rendements quantiques de la voie radicalaire en détectant l'émission infrarouge du composé HNO, résultant de la recombinaison de l'atome d'hydrogène H avec du NO présent dans la cellule [26]. Un exemple plus récent, consiste à utiliser OH comme marqueur de la réaction de photodissociation radicalaire. La photolyse est induite par technique impulsionnelle laser (Pulsed Laser Photolysis) et OH est détecté par technique LIF (Laser Induce Fluorescence) [27]. Cette expérience nécessite l'emploi de NO_2 puisque ce dernier réagit avec H et HCO pour donner du OH. Le rendement quantique de la voie radicalaire peut être également déterminée de manière absolue. Ainsi, on peut citer Carbajo *et al* qui ont détecté directement le radical HCO issu de la photolyse du formaldéhyde via technique d'absorption UV couplée à une détection par Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) [28]. Cette dernière technique peut servir de la même manière à la détermination de rendements quantiques pour la voie moléculaire. Ces expériences permettent en règles générales de déterminer les sections efficaces d'absorption et les rendements quantiques à 1% près.

Les constantes de photolyses concernant le formaldéhyde sont déduites à partir de ces sections efficaces et rendements quantiques mesurés.
Les constantes de vitesse de photolyse dépendent du rayonnement solaire et *a fortiori* de l'angle zénital solaire[1] (AZS). Ainsi, pour un AZS compris entre 80° et 0° , les constantes de la voie radicalaire et de la voie moléculaire varient respectivement de sorte que $4.10^{-6}s^{-1} \leqslant k_r \leqslant 4.10^{-5}s^{-1}$ et $1.10^{-5}s^{-1} \leqslant k_m \leqslant 1.10^{-4}s^{-1}$ [29]. La valeur moyenne de k_m sur une journée pour une latitude de 35°N est de l'ordre de $4.10^{-5}s^{-1}$ [3]. La photolyse du formaldéhyde est relativement lente comparée à la photolyse d'autres composés comme par exemple celle du dioxyde d'azote dont la fréquence de photolyse est de l'ordre de $1.10^{-2}s^{-1}$ [8].

Cinétique dans le THz

La cinétique THz est une thématique qui se développe ces dernières années notamment en phase liquide ou solide mais est encore rare en phase gazeuse.

1. angle entre le Soleil, le point considéré à la surface de la Terre et le zénith

En phase liquide et solide, la cinétique THz est notamment mise au service du domaine de la manufacture d'éléments optiques, comme en démontrent la récente étude de la recristallisation du polybutène [30] et celle du suivi de l'oxydation du cuivre sur substrat de silicium par transmission THz [31]. La cinétique THz est également un bon outil d'investigation pour la recherche biologique [32]. Ces études repose sur le principe de THz-TDS. La cinétique par absorption THz (KInetic THz Absorption, KITA) permet par exemple de suivre la dynamique de solvatation des protéines par l'eau [33]. Le principe de la méthode KITA repose sur la mesure du changement de forme du champ électrique de l'impulsion THz.

Les techniques THz sont prometteuses quant à la détection d'intermédiaires réactionnels en phase gazeuse et leur suivi de concentration en fonction du temps. Dans les années 1980, Endo *et al* [34] ont développé un banc reposant sur l'utilisation de klystron et de la multiplication de fréquence, avec une rapidité de détection de l'ordre de la microseconde, pour détecter les photofragments SO et CS issus de la photodécomposition de SO_2,CS_2 ou encore Cl_2SO.

5.2.3 Dispositifs expérimentaux

Présentation de l'expérience

Comme visible sur la figure 5.2, l'expérience est composé de :
- La source THz électronique :multiplication de fréquence et synthétiseur
- L'environnement échantillon : paraformaldéhyde, cellule en quartz et simulateur solaire
- Le système de détection : diode Schottky et détection synchrone

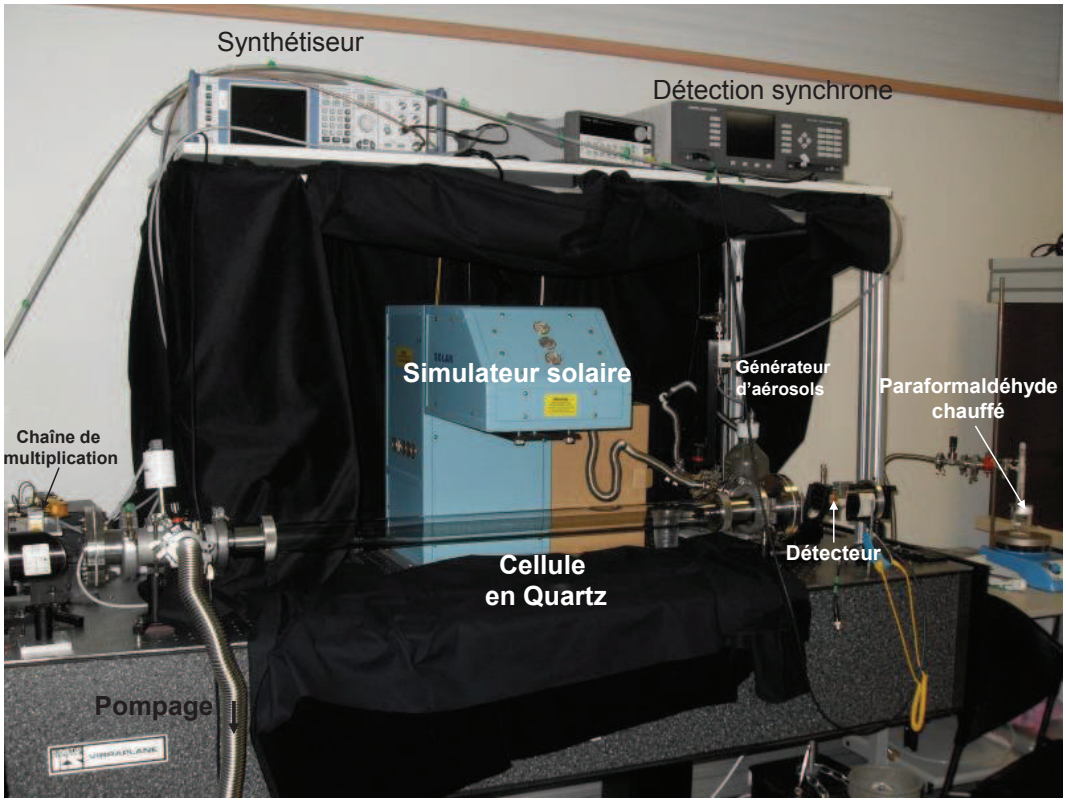


FIGURE 5.2: Photographie du montage expérimental concernant l'étude de la photolyse du formaldéhyde.

Spectromètre THz par multiplication de fréquence

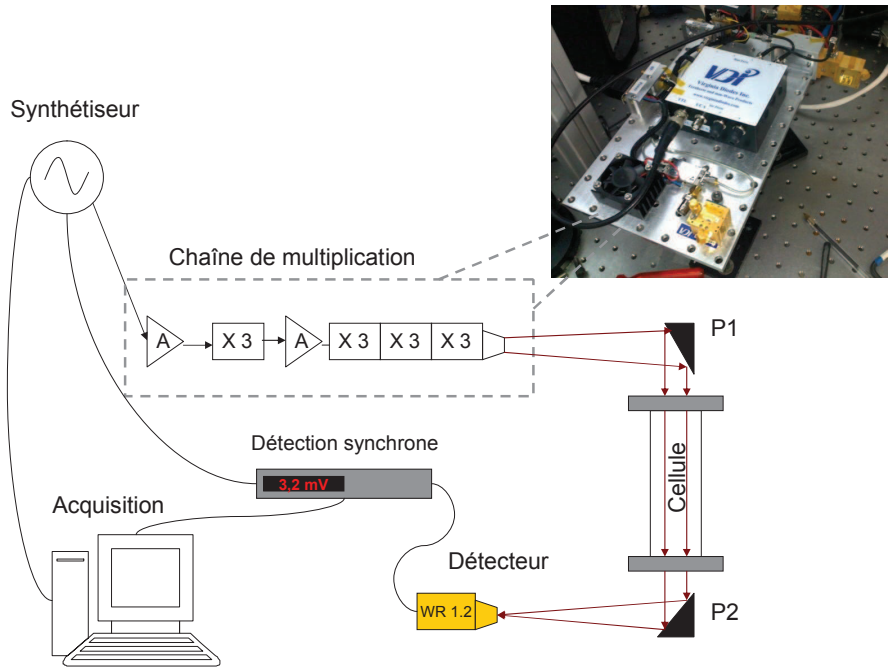


FIGURE 5.3: Schéma du banc de spectroscopie THz par multiplication de fréquence. A désigne les amplificateurs de puissance, P1 et P2 sont les miroirs paraboliques de 152 mm de focale. La zone encadrée par les pointillés gris représente la source THz par multiplication de fréquence commercialisée par VDI dont une photographie est présentée en encart.

Pour ces premières expériences de cinétique au sein de notre équipe, le choix de la source THz s'est porté sur une source entièrement électronique, commercialisée par Virginia Diode Incorporated (VDI), permettant de mener des expériences sans soucis de stabilité en fréquence et une accordabilité continue de quelques centaines de GHz. Nous avons priviliégié la facilité d'utilisation de la multiplication de fréquence pour initier ces études de cinétique. Le spectromètre THz par multiplication de fréquence est schématisé figure 5.3. Un synthétiseur de fréquence (de 7 à 12 GHz), contrôle une série de multiplicateurs de fréquence terminée par une antenne cornée. L'étage de multiplication utilisé ici (Figure 5.4) , avec guide WR 1.2 , nous permet de travailler entre 0.63 et 0.9 THz. La fréquence du synthétiseur est contrôlée,

via un port GPIB, par un ordinateur muni d'un programme Labview ® optimisé pour l'expérience de cinétique.
En sortie de l'antenne cornée , un miroir parabolique (P1) permet de collimater dans la cellule le faisceau THz (divergeant en sortie d'antenne). Un deuxième miroir parabolique (P2) focalise le faisceau THz sur une diode Schottky de détection WR 1.2. La diode Schottky connectée à une détection synchrone permet l'acquisition du signal. La modulation du signal est contrôlée à partir du synthétiseur. Les expériences de cinétique se sont déroulées en modulation d'amplitude.

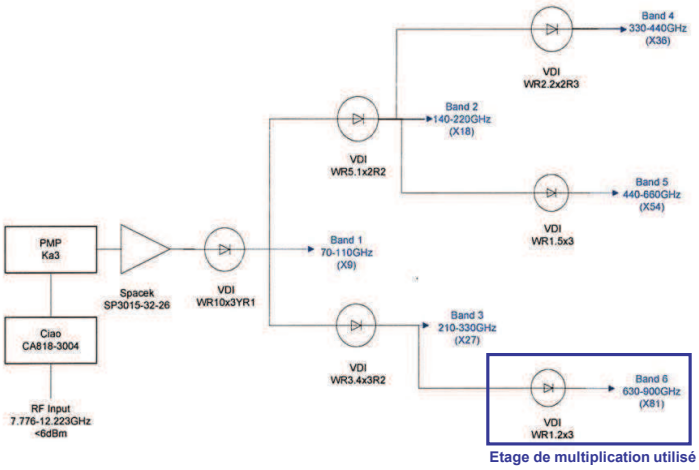


FIGURE 5.4: Présentation des différents étages de multiplication disponibles et des bandes spectrales disponibles correspondantes.

Optimisation du programme d'acquisition

J'ai adapté à l'expérience de cinétique le programme d'acquisition pré-existant 5.1. Avant mon arrivée, le programme n'était pas conçu pour faire l'acquisition automatique de plusieurs spectres d'une même transition. Il n'était pas non plus conçu pour enregistrer de manière consécutive deux transitions situées dans des régions spectrales différentes et cumuler autant de ces deux spectres que souhaité, ceci étant indispensable pour pouvoir suivre deux es-

Programme pré-existant	Programme optimisé
Enregistrement d'une unique raie	Enregistrement de deux spectres différents malgré un saut en fréquence
Fréquence du synthétiseur (affichée et enregistrée)	Fréquence réelle (affichée et enregistrée)
Informations entrées par l'utilisateur :	Informations entrées par l'utilisateur :
Fréquence de départ du synthétiseur	Fréquence réelle de départ pour chaque transition
Résolution (le pas) et nombre de pas	Résolution et nombre de pas pour chaque transition
Temps d'acquisition par point	Temps d'acquisition par point pour chaque transition
	Nombre de spectres successifs désirés par transition
	Nombre d'itérations à effectuer
Inconvénients	Avantages
Accumulation manuelle des spectres	Accumulation automatique
Pas de suivi temporel possible	Suivi temporel possible
	Suivi de deux composants différents malgré un saut en fréquence de plusieurs GHz

TABLE 5.1: Comparaison entre le programme d'acquisition existant et le programme optimisé pour l'expérience de cinétique.

pèces différentes au cours du temps. L'ajout judicieux de plusieurs boucles et un incrément automatique des spectres enregistrés ont permis d'effectuer les expériences de cinétiques voulues via une interface simple et intuitive. Le programme permet également de visualiser directement à l'écran et d'obtenir dans le fichier de sortie le spectre enregistré en fonction de la fréquence « réelle »et non plus en fonction de celle du synthétiseur. La résolution, le temps d'acquisition par point et le nombre de spectres consécutifs désirés sont indépendant pour chacune des deux transitions visées. L'utilisateur peut également renseigner combien de fois il souhaite réitérer « l'enchaînement »de l'enregistrement consécutif des deux transitions. Ainsi ce programme permet d'enchaîner autant de fois que souhaité, l'enregistrement alterné de transitions de deux espèces différentes, même séparées de plusieurs GHz. Connaissant le nombre de pas par spectres et le temps d'acquisition par point, il est simple de retrouver l'heure exacte (relative au début de l'expérience) de l'enregistrement d'un point donné de la transition, mais le programme pourrait être améliorée en permettant d'afficher et d'enregistrer une double échelle en fréquence et en temps.

Environnement échantillon

La cellule utilisée pour l'expérience de photolyse est une cellule en quartz (transparent aux UV) de 80 cm de long. Avec les raccords en inox et les fenêtres de Teflon, la longueur totale de la cellule était de 1m20. Pour imiter au mieux le rayonnement solaire, j'ai utilisé un simulateur solaire LS1000 de la compagnie Solar Light ®. Ce simulateur est composé d'une lampe à Xénon munie d'un filtre AM 0 permettant l'atténuation des bandes IR intenses du Xe et d'un filtre optionnel AM 1.5 permettant d'imiter l'effet filtrant de l'atmosphère et de se placer dans des conditions similaires à un rayonnement perçu à proximité de la surface du sol et à une latitude de 35° Nord, selon les données du constructeur.
Le formaldéhyde injecté dans la cellule est obtenu en chauffant du paraformaldéhyde dans un bain marie à une température de l'ordre de 85°C. Les pressions de travail étaient typiquement de l'ordre de 0,2 à 0,5 mbar. La durée de vie du formaldéhyde dans l'atmosphère étant de l'ordre de 3 à 4 h, il faut

un certain laps de temps (de l'ordre de la dizaine de minute) avant d'observer une photodissociation quantitative du formaldéhyde sur notre spectromètre. Ainsi les études de cinétique ont été menées en régime statique.

5.2.4 Résultats

Caractérisation de la source lumineuse

A l'aide d'un spectroradiomètre RAMSES ASC du constructeur Trios ®, des spectres du simulateur solaire avec et sans filtre AM 1.5 ont été obtenus. Le spectroradiomètre a été placé à 12 cm de la source lumineuse, hauteur à laquelle est situé le centre de la cellule en quartz. Ainsi, l'irradiance (en W/m^2) en fonction de la longueur d'onde est connue (à raison d'une résolution de 4 nm) entre 317 et 980 nm. La connaissance de ce flux lumineux a servi notamment à estimer les constantes de photolyses que l'on pouvait attendre à l'aide des équations 5.9 et 5.10. Sur la figure 5.5, est représentée l'irradiance du simulateur pour des longueurs d'ondes comprises entre 317 nm et 370 nm (317 nm correspondant à la plus petite longueur d'onde accessible avec le spectro-radiomètre et 370 nm étant la longueur d'onde maximale à laquelle se produit la photolyse du formaldéhyde). En intégrant ces spectres du simulateur entre 317 et 370 nm, respectivement, on obtient un flux lumineux de 225 W/m^2 pour l'utilisation du filtre AM 0 et de 117 W/m^2 pour l'utilisation du filtre AM 1.5.

Calcul des constante de photolyse à partir du flux lumineux

Les constantes de photolyse du formaldéhyde dans la cellule sont estimées à partir des données de la littérature [18] et du flux lumineux enregistré. Les sections efficaces d'absorption, les rendements quantiques et le flux lumineux sont intégrés sur la gamme comprise entre 317 et 370 nm. Les constantes de photolyse ainsi estimées à partir des équations 5.9 et 5.10 sont résumées dans le tableau 5.2. Ne pouvant connaître le flux lumineux en deçà de 317 nm , ces valeurs constituent une limite inférieur des constantes de photolyse attendues.
Les valeurs de constantes de photolyses concernant le filtre AM 1.5 sont bien

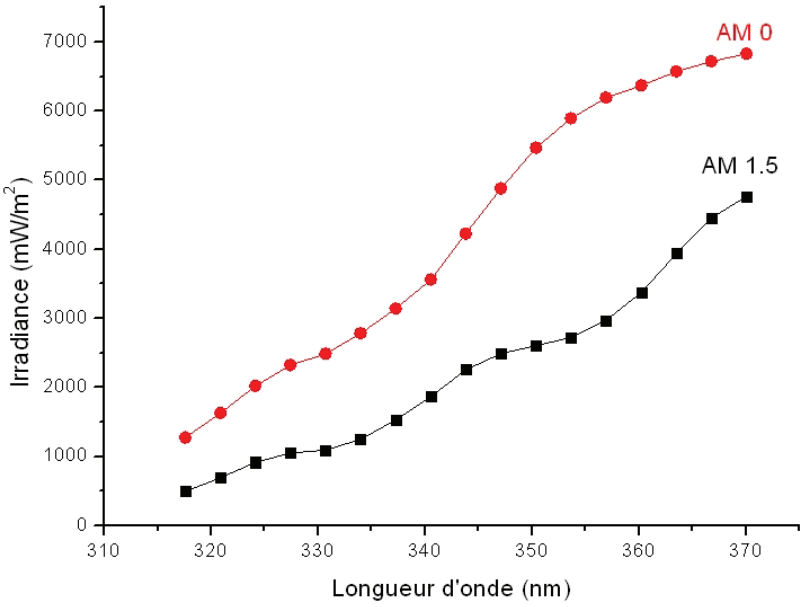


FIGURE 5.5: Spectres, entre 317 et 370 nm, du simulateur solaire obtenus par un spectroradiomètre placé à 12 cm de la source de lumière. En ronds rouges, en présence du filtre AM 0 seulement. En carrés noirs, en présence du filtre AM 1.5.

du même ordre de grandeur que les valeurs de constantes de photolyses de la littérature concernant la photolyse du formaldéhyde dans la troposphère avec un angle zénital solaire de 0°, à savoir, $4.10^{-5}s^{-1}$ pour k_r et $1.10^{-4}s^{-1}$ pour k_m [29]. Les conditions de « simulation solaire »sont bien vérifiées.

Suivi temporel de concentration par spectroscopie THz

Les expériences de cinétiques ont consisté à enregistrer la même transition de CO à 697,747 GHz (Transition de $J = 6 \leftarrow J = 5$) et ce durant plusieurs heures à raison d'une raie par minute, (l'évolution du système étant assez lente par rapport au temps nécessaire pour scanner toute une raie de CO convenablement, à raison de 300 ms par point). En raison d'une variation importante de la ligne de base au court du temps, il n'est ni correct ni envisageable de ne suivre que la profondeur de raie en fonction du temps. La figure 5.6 illustre l'évolution de l'intensité de la transition de CO en fonction du

Filtre :	k_r (s^{-1})	k_m (s^{-1})
AM 0	$7,61.10^{-5}$	$1,83.10^{-4}$
AM 1.5	$3,40.10^{-5}$	$9,11.10^{-5}$
Littérature[29]	4.10^{-5}	1.10^{-4}

TABLE 5.2: Tableau récapitulatif des constantes de photolyses estimées par calcul à partir du flux lumineux mesuré par spectroradiomètre ainsi que des sections efficaces et rendements quantiques de la littérature à 298 K [18].

temps. En prenant l'intensité intégrée de la raie il est ainsi possible de remonter à la concentration de CO en fonction du temps et de pouvoir déterminer expérimentalement la constante de vitesse de la voie moléculaire k_m (Figure 5.7). La détermination de la concentration de CO toutes les dix minutes permet d'obtenir la tendance de l'évolution de la concentration. L'erreur sur la concentration de CO est estimée à 5.10^{13} molécules/cm^3. Cette estimation est obtenue à partir de la différence de concentration entre deux ajustements de la même raie pour deux positions extrêmes de la ligne de base.
La concentration de formaldéhyde initiale est déterminée à partir de l'enregistrement d'une raie de formaldéhyde à 654,838 GHz avant le début de la photolyse. Cette raie correspond à la somme de deux transitions non résolues (séparées de quelques dizaines de kHz) , à savoir : $9_{64} \leftarrow 9_{63}$ et $9_{63} \leftarrow 9_{62}$, chacune d'intensité $1{,}39.10^{-21}$ cm^3/(molécule.cm^2). L'erreur estimée sur cette concentration est de 1.10^{13}molécules/cm^3 (Estimation obtenue également à partir de la différence de concentration entre deux ajustements de la même raie pour deux positions extrêmes de la ligne de base).

Des expériences ont été menées en présence du filtre AM 0 et en présence du filtre AM 1.5 dans les mêmes conditions opératoires. La figure 5.8 montre un exemple de résultats obtenus lors d'expériences menées respectivement avec filtre AM 0 et filtre AM 1.5. La détermination des constantes de photolyse k_m^{exp} à partir du suivi expérimental de la concentration en CO au cours du temps témoigne qu'il est possible de différencier des expériences menées avec filtre AM 0 seul ou en présence du filtre AM 1.5 avec le spectromètre THz par multiplication de fréquence.

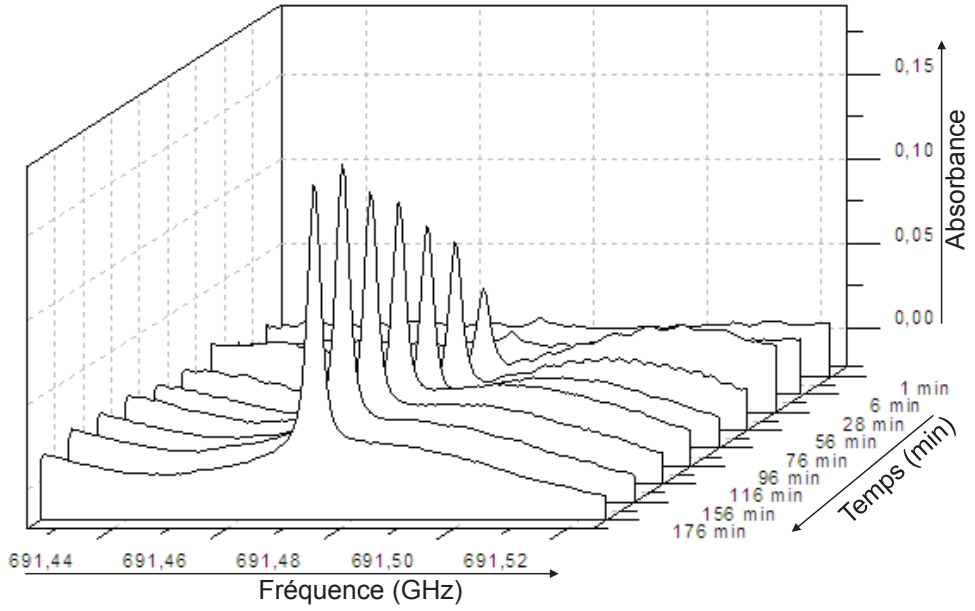


FIGURE 5.6: Enregistrement de la raie complète de CO en fonction du temps, pour des conditions de photolyse du formaldéhyde avec filtre AM 0. Résolution 500 kHz, 300 ms par point.

Les valeurs moyennes de k_m^{exp} pour deux séries de mesures sont présentées dans le tableau 5.3. Pour la deuxième série, le simulateur n'était pas positionné exactement de la même manière par rapport à la cellule qu'auparavant. De fait, l'irradiation de la cellule a été impactée, d'où la différence notable entre les valeurs des deux séries. En vue des résultats comparés à ceux des constantes attendues k_m^{calc} ou même des de celles la littérature k_m^{Litt} , nous pouvons considérer que le simulateur n'était pas placé de manière optimum pour la première série puisque pour celle-ci, la constante de AM 1.5 est deux fois plus petite que la valeur de k_m^{Litt} pour un AZS de 0° (ce qui est censé être le cas puisque le simulateur est à la perpendiculaire de la cellule). En revanche, « l'erreur »précédente a pu être corrigé et le simulateur mieux placé pour la deuxième série.

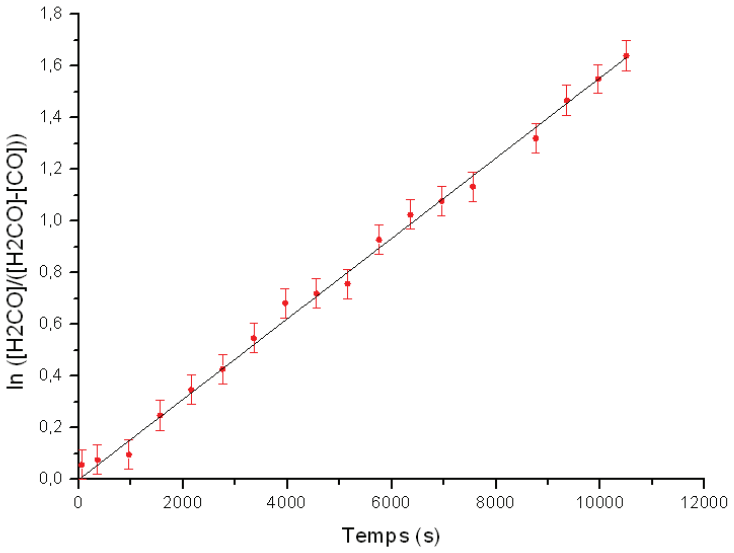


FIGURE 5.7: $ln\frac{[H_2CO]_0}{[H_2CO]_0-[CO]} = f(t)$, pour une concentration initiale de $[H_2CO]_0$ mesurée, égale à 2,84.10^{14} molécules/cm^3. En ronds rouges, valeurs obtenues à partir des données fournies par les spectres de CO enregistrés en fonction du temps (Figure 5.6). La photolyse est effectuée avec le filtre AM 0. k_m =1,51.10^{-4}s^{-1}.

L'erreur sur les constantes de photolyse k_m^{exp} est estimée à partir de l'erreur faite sur la concentration en CO. L'erreur relative est de 15 % pour les valeurs concernant le filtre AM 0 et de 30% pour celles concernant le filtre AM 1.5.
Les constantes de photolyses ont été déterminées dans un premier temps à partir des concentrations de CO enregistrées (Figure 5.7) puis ont été comparées aux valeurs de constantes obtenues via le logiciel Facsimilé® qui tient compte des profils de concentration enregistrés ainsi que des différentes réactions se produisant dans la cellule. L'intérêt de ce logiciel et les réactions prises en compte dans le programme seront explicités dans la prochaine section.

L'intérêt de travailler ici avec un synthétiseur de fréquence est de pouvoir exiger des sauts en fréquence de plusieurs centaine de GHz et ce avec une grande facilité. Je me suis intéressée au suivi du réactif (H_2CO) et du produit

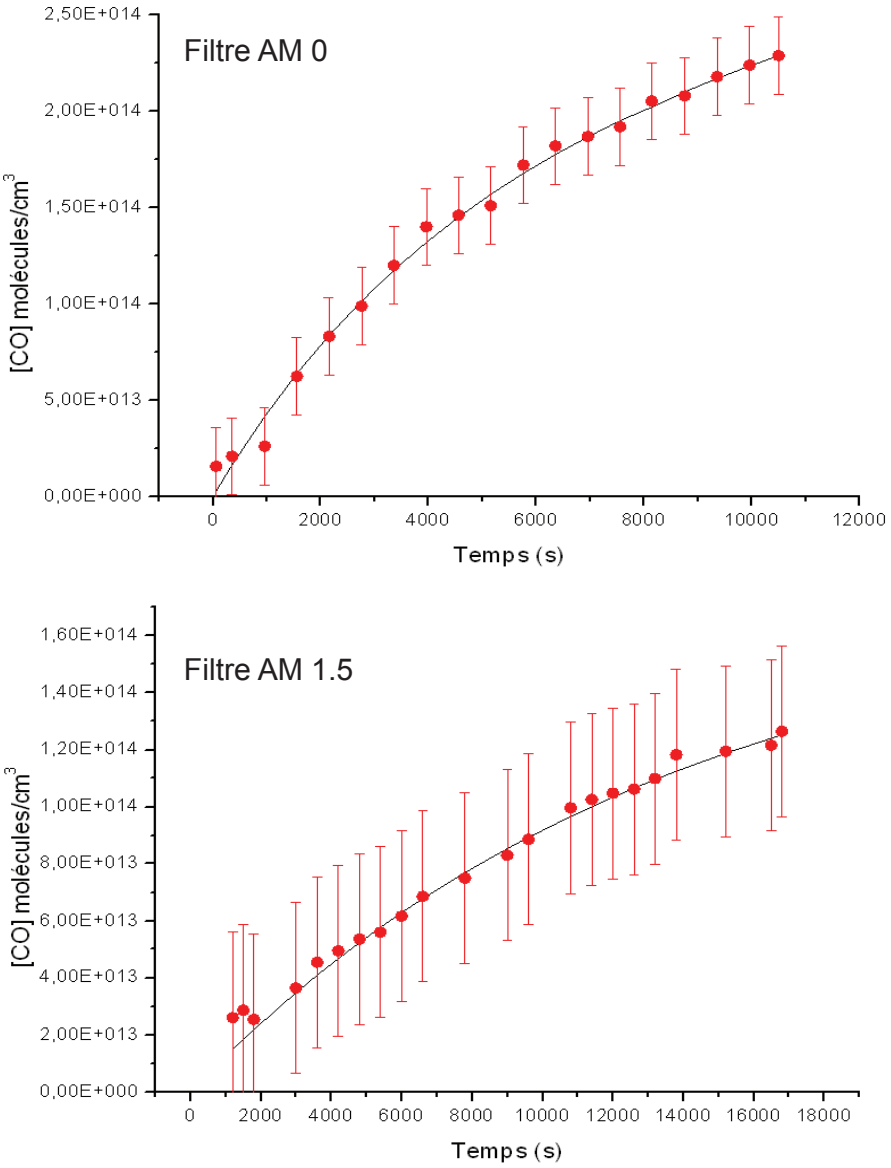


FIGURE 5.8: Graphiques représentant la concentration de CO en fonction du temps (en ronds rouges à partir des transitions mesurées). En haut : lors de la photolyse du formaldéhyde avec filtre AM 0. En bas : avec filtre AM 1.5. Les conditions opératoires sont similaires avec une pression initiale dans la cellule de 230 μbar et une concentration initiale de $[H_2CO]_0$ mesurée respectivement égale à 2,84.10^{14} molécules/cm^3 et 2,90.^{14}molécules/cm^3. En ligne noire, l'ajustement des données expérimentales.

	Pour AM 0 (s^{-1})	Pour AM 1.5 (s^{-1})
k_m^{exp} série 1	$1{,}61.10^{-4}\pm0{,}24$	$5{,}96.10^{-5}\pm1{,}79$
k_m^{exp} série 2	pas d'expérience	$1{,}16.10^{-4}\pm0{,}34$
$k_m^{Facsimilé}$ série 1	$1{,}63.10^{-4}$	$7{,}53.10^{-4}$
$k_m^{Facsimilé}$ série 2	pas d'expérience	$1{,}11.10^{-4}$
k_m^{calc}	$1{,}83.10^{-4}$	$9{,}11.10^{-5}$
k_m^{Litt}	pas de valeur	1.10^{-5} à 1.10^{-4} selon AZS

TABLE 5.3: Comparaison entre les constantes de photolyses déterminées par suivi de la concentration de CO k_m^{exp}, par modélisation des données $k_m^{Facsimilé}$, par estimation à partir du flux lumineux k_m^{calc} et pour la littérature k_m^{Litt} (pour $80° \geq AZS \geq 0°$).

formé par la photolyse (CO) en enregistrant de manière successive les transitions du formaldéhyde $9_{64} \leftarrow 9_{63}$ et $9_{63} \leftarrow 9_{62}$ (à 654,830 GHz) puis celle du monoxyde de carbone $J = 6 \leftarrow J = 5$ (à 697,747 GHz). Respectivement, la raie de CO et de H_2CO sont chacune enregistrées entièrement et ce toutes les deux minutes (Figure 5.9). Les profils de concentrations du formaldéhyde au cours du temps ne présentent pas une décroissance exponentielle comme celle à laquelle on pourrait s'attendre, mais montre une évolution « oscillante »de la concentration au cours du temps. Le formaldéhyde étant un composé polaire , ce dernier a tendance à s'adsorber facilement sur les parois de la cellule. Les légères fluctuations de températures peuvent provoquer une adsorption ou désorption de ce composé. Les variations de la ligne de base étant difficile à corriger au cours du temps, l'erreur sur la concentration en formaldéhyde augmente au cours du temps. L'appréciation de ce profil de concentration reste délicat. Effectivement, en plus de l'erreur « transversale »sur la ligne de base, s'ajoute l'erreur « longitudinale »dû au décalage au cours du temps de l'effet PF. Cependant, il a toujours été observé de manière systématique une décroissance en début d'expérience et une tendance à avoir une concentration « finale »en formaldéhyde plus grande que la concentration initiale, probablement en raison d'une désorption plus conséquente en fin d'expérience sans doute lié à une augmentation de la température. En tout début d'expérience, on peut supposer une décroissance de la concentration en formaldéhyde due

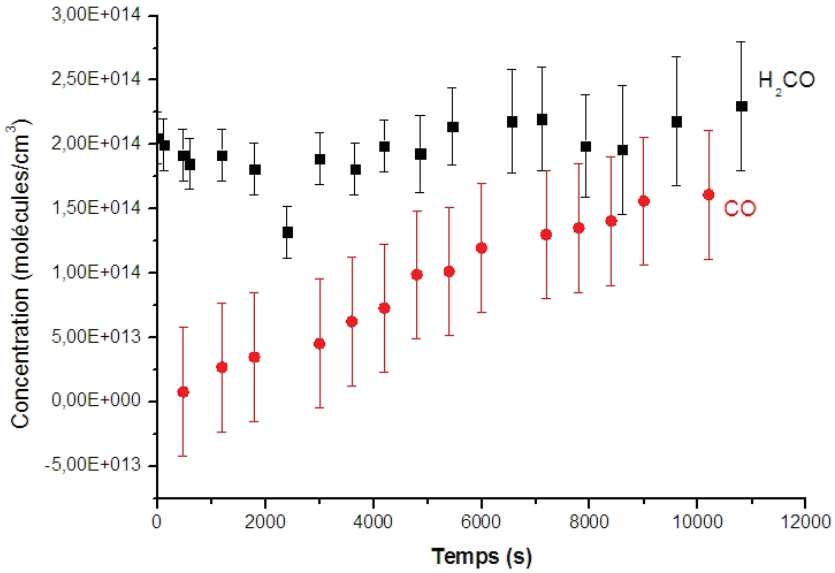


FIGURE 5.9: Concentrations de monoxyde de carbone et de formaldéhyde en fonction du temps, enregistrées lors de la même expérience avec utilisation du filtre AM 1.5.

au phénomène de photolyse mais rapidement compensé par le phénomène de désorption. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour comprendre ce qui se passe au sein de la cellule. Il faudrait pouvoir apprécier l'impact de la désorption seule dues aux fluctuations de température causées par la lampe. Si l'on fait l'hypothèse que les fluctuations de température sont essentiellement causées par le rayonnement IR du simulateur, il serait intéressant de mener les études de photolyse avec un filtre IR qui permettrait probablement de limiter ces effets.

Modélisation des données

Le logiciel Facsimilé ® permet d'ajuster un modèle chimique à des données expérimentales et ainsi donner des profils de concentrations à partir de paramètres rentrés par l'utilisateur. En utilisant comme données expérimentales $[CO]_t$, $[H_2CO]_t$ et $[H_2CO]_0$ (lorsqu'elle a été enregistrée), nous avons choisi

trois équations pour définir le modèle, à savoir :

$$H_2CO \rightarrow HCO + H \tag{5.11}$$

$$H_2CO \rightarrow CO + H_2 \tag{5.12}$$

$$H_2CO_{adsorbé} \rightarrow H_2CO_{gazeux} \tag{5.13}$$

Les deux premières équations rentrées dans le modèle, correspondent aux deux voies possibles de photodissociation , de constantes respectives k_r et k_m. La dernière équation représente la désorption du formaldéhyde aux parois. La constante de vitesse relative à cette équation sera ultérieurement notée k_e. Pour édifier un modèle, le logiciel nécessite d'avoir d'une part qu'on lui apporte des données expérimentales et d'autres part, qu'on lui donne un ordre de grandeur des constantes définies. Pour répondre à cette exigence, nous avons donné comme ordre de grandeur pour k_r et k_m, les valeurs déterminées par calcul à partir des données de flux lumineux (Voir Tableau 5.2). k_e a été estimé à partir des valeurs expérimentales du suivi du formaldéhyde en fonction du temps. Malgré un profil « oscillant », la concentration en formaldéhyde tend vers une légère augmentation de concentration au cours du temps qui s'avère être de l'ordre de 3.10^{10}s^{-1}. N'ayant pas de données expérimentales concernant la voie de dissociation radicalaire, nous avons fait le choix de fixer la valeur de k_r à celle déterminée par calcul. Les constantes k_m et k_e sont laissées libres et sont ajustées à partir des données expérimentales apportées. Les résultats obtenus par détermination expérimentale et ceux obtenus avec Facsimilé® sont, pour rappel, comparés dans le tableau 5.3.

L'impact du choix des réactions utilisées pour déterminer le modèle dans le logiciel Facsimilé® a été testé sur une expérience et est montré figure 5.10. Dans un premier temps, les trois réactions (5.11, 5.12 et 5.13) ont été prises en compte, la constante de photolyse k_m trouvée est alors proche de la constante déterminée expérimentalement. Ainsi $k_m^{Facsimilé} = 1{,}11\ 10^{-4}\text{s}^{-1}$ et $k_m^{exp} = 1{,}16.10^{-4}\text{s}^{-1}$. La différence entre ces deux valeurs est inférieure à l'erreur estimée sur les mesures. Dans ce cas-ci, les réactions prises en compte pour édifier le modèle semblent suffisantes. Ensuite, seules les deux voies de photodissociations ont été prises en compte , le modèle édité n'est alors plus

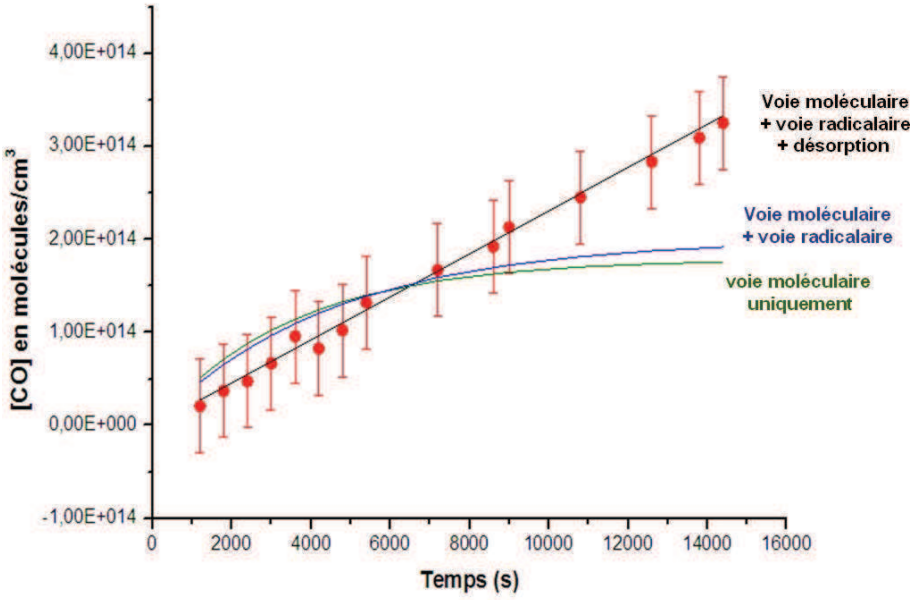


FIGURE 5.10: Influence des réactions prises en compte dans l'élaboration du modèle édifié dans le logiciel Facsimilé®. Ajustement en ligne solide, données expérimentales en rond rouges, obtenues pour une expérience menée avec filtre AM 1.5, une pression initiale de 230μbar et $[H_2CO]_0$=2,80.10^{14} molécules/cm^3.

comparable aux concentrations expérimentales de CO relevées, la constante de photolyse est alors de 2,20.10.$^{-4}$s^{-1}. Lors de la prise en compte de la voie de photodissociation moléculaire seule, la constante de photolyse est de 2,52.10^{-4}s^{-1}. L'importance de la voie radicalaire n'est pas négligeable dans l'élaboration du modèle mais le fait de devoir prendre en considération l'équilibre de constante k_e est primordial.

L'apport ou non de données expérimentales concernant l'évolution de $[H_2CO]$ au cours du temps a été testé également. Si k_e est fixé à 3.10^{10}s^{-1} et qu'il n'y a pas de données expérimentales concernant le formaldéhyde au cours du temps, la constante de photolyse vaut 1,14.10^{-4}s^{-1} et vaut 1,11.10^{-4}s^{-1} lorsque $[H_2CO]_t$ est renseigné et k_e laissé libre. Le suivi expérimental du formaldéhyde au cours du temps n'est alors pas forcément nécessaire pour des expériences qui seraient similaires (ce qui peut permettre un gain de temps considérable lors du traitement des données), mais il est indispensable de prendre en compte et de savoir estimer k_e.

Tentative de suivi de détection du radical HCO

A la suite des résultats énoncés précédemment, je souhaitais suivre la formation du radical formyl HCO au cours du temps. A partir des constantes k_r estimées par calcul (voir tableau 5.2) j'ai pu calculer un ordre de grandeur de la concentration de HCO dans la cellule en une seconde (durée de vie estimée du radical). La concentration de HCO en une seconde est de l'ordre de 6.10^9 molécules/cm^3 avec filtre AM 1.5 et de 1.10^{10} molécules/cm^3 avec filtre AM 0.
Les intensités de raies sont de $5{,}29.10^{-22}$ cm^{-1}/(molécules/cm^2) à 352 GHz et de $4{,}2.10^{-21}$ cm^{-1}/(molécules/cm^2)à 692 GHz [35]. Malgré la détection de la seconde harmonique du signal modulé en fréquence (permettant d'augmenter la sensibilité du spectromètre [2]) , le banc de spectroscopie THz par multiplication de fréquence et notre savoir-faire actuel ne nous permettent pas pour le moment de détecter le radical HCO dans ces conditions opératoires. Les transitions situées entre 140 et 352 GHz ont pourtant déjà été observées par Blake, Santry et De Lucia via une source Klystron en 1984. Cependant la production de HCO ne provenait pas d'une photolyse du formaldéhyde mais d'un mélange équimolaire de formaldéhyde et de CF_4, dissocié par décharge micro-onde et dont les conditions opératoires sont précisées dans [36]. Il conviendrait pour notre équipe d'adopter des conditions opératoires différentes pour augmenter la production de HCO, le détecter et pouvoir optimiser le spectromètre pour espérer détecter de plus faibles quantités par la suite.

Conclusion

Les résultats présentés ne sont que préliminaires et attestent d'une faisabilité de détermination de constante de photolyse.
A l'heure où cette thèse a été rédigée, le spectromètre THz par multiplication de fréquence de notre équipe n'a pas la possibilité de détecter une espèce instable comme le radical HCO dans ces conditions expérimentales et je n'ai malheureusement pas réussi à le faire. Les efforts doivent se tourner notamment vers la possibilité d'une acquisition plus rapide.
Notre sensibilité nous permet de différencier les photolyses menées avec filtre

AM 0 et avec filtre AM 1.5 (dont le rapport entre les flux lumineux est de l'ordre de 2).
La température au sein de la cellule n'est pas connue. En effet, dans ces conditions expérimentales, nous ne sommes pas en régime Doppler et la température thermodynamque ne peut pas être déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur d'une raie. Pour le moment nous ne connaissons pas l'évolution exacte de la température au cours du temps. En vue des constantes de photolyses obtenues avec le filtre AM 1.5, qui sont du même ordre que k_m estimée par calcul (équation 5.10) en prenant en compte les sections efficaces du formaldéhyde et les rendements quantiques à 298 K , nous pouvons approximer que nous sommes proches de la température de 298 K. Cependant il serait important de connaître (et éventuellement de maîtriser) la température au sein de la cellule. Il serait notamment nécessaire d'effectuer une corrélation entre la désorption du formaldéhyde et la température.

La section suivante présente le « comportement »de notre technique face à un environnement contenant des aérosols. En effet l'apport des ondes THz dans le domaine de la cinétique pourrait résider en le suivi d'espèces dans des milieux comportant des aérosols (notamment en zones urbaine ou maritime, au sein de procédés industriels...). Les prochains paragraphe rendent compte d'une ébauche de travail concernant le rayonnement THz en présence d'aérosols d'eau contenant du chlorure de sodium.

5.3 Aérosols et rayonnement THz

5.3.1 Dispositif de génération des aérosols

Pour générer les aérosols c'est un atomiseur, modèle 3076 de la société TSI® qui a été utilisé. Une photographie annotée est présentée figure 5.11. Grâce à ce dispositif, des aérosols peuvent être obtenus partir d'une solution aqueuse d'un sel dissous. Le liquide, amené dans la chambre d'atomisation ou « atomiseur »est disloqué en milliers de gouttelettes sous l'effet du jet de diazote envoyé. Les aérosols (constitués du sel et d'eau) sont acheminés vers la cel-

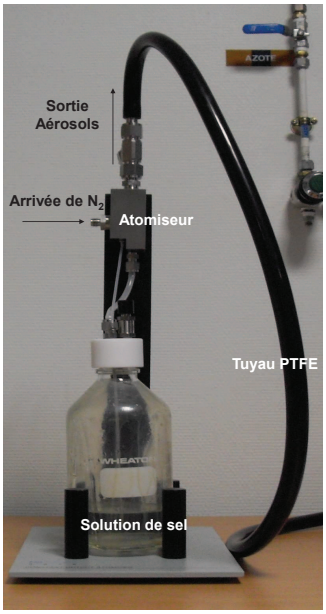


FIGURE 5.11: Photographie du générateur d'aérosols utilisé. Modèle 3076 de chez TSI®.

lule de spectroscopie via un tuyau en PTFE. Pour des raisons pratiques et parce que l'équipe THz est susceptible par la suite de mener des études de terrain sur notre littoral, j'ai fait le choix de travailler avec une solution de « sel marin »obtenue très simplement à partir de chlorure de sodium (pureté 99.95 pour cent) et d'eau distillée. Les concentrations en sel utilisées étaient de l'ordre de 0,4 g/L , ce qui permet d'obtenir une distribution monomodale centrée à 70 nm de diamètre. La dimension des aérosols fournis par le générateur peut-être comprise entre 20 nm et 300 nm. La concentration en aérosols délivrée par le générateur pour utilisation à pression atmosphérique est estimé à 3.10^6 particules/cm^3 , représentatif d'une concentration importante en aérosols (comme en zone urbaine par exemple).

5.3.2 Résultats

Rayonnement THz et IR en présence d'aérosols

Un spectre sur la gamme 600-850 GHz a été effectué, à pression atmosphérique en introduisant du diazote dans la cellule, et, en présence d'aérosols en

flux à pression atmosphérique. Les spectres relatifs à cette expérience sont présentés figure 5.12. Une bande caractéristique de l'eau sature à 750 GHz par la présence des aérosols. De façon générale, mise à part l'absorption de l'eau plus intense à certaines fréquences, le rayonnement THz n'apparaît pas excessivement perturbé malgré la présence du flux d'aérosols et ce sur un parcours de 120 cm de long.

En utilisant une diode proche-IR émettant à 780 nm , j'ai fait une comparai-

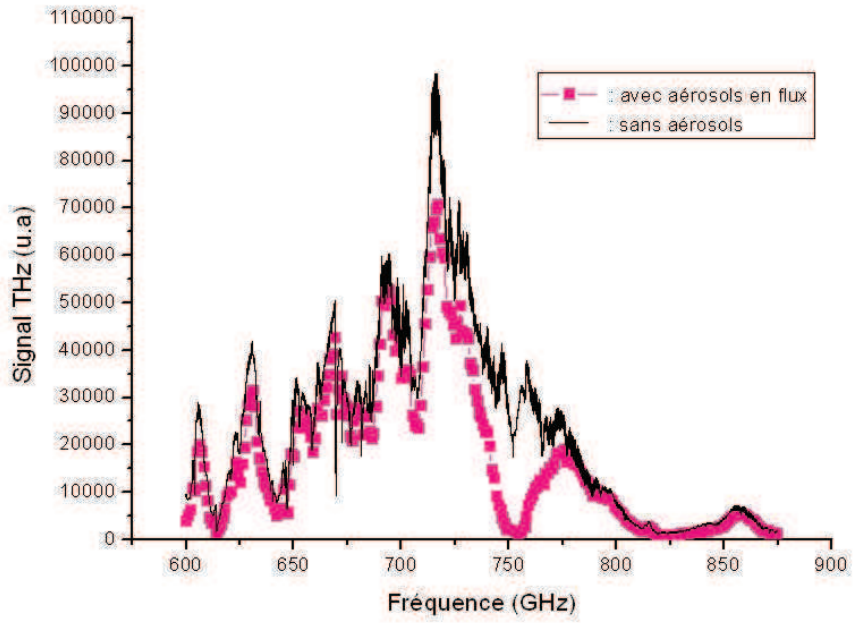


FIGURE 5.12: Comparaison entre spectres THz enregistrés sans aérosols en présence de diazote seul à pression atmosphérique (en ligne noir) et en présence d'aérosols de sel non déshydratés (en carré rose). La résolution est de 1 GHz et de 300 ms par point.

son entre les pertes d'un signal proche-IR devant traverser un environnement particulaire (de 5 cm de trajet) et les pertes d'un signal THz pour ce même environnement particulaire (mais sur 120 cm de trajet). Le faisceau IR est perpendiculaire au flux d'aérosols, le faisceau THz est quant à lui colinéaire au flux (de l'ordre de 0,010 mbar/sec) mais de sens contraire (Figure 5.13). Ne disposant que de fenêtre en PTFE (opaques au proche-IR) et ne pou-

vant pivoter la cellule, la solution était de positionner le faisceau proche-IR orthogonalement à la cellule en quartz.

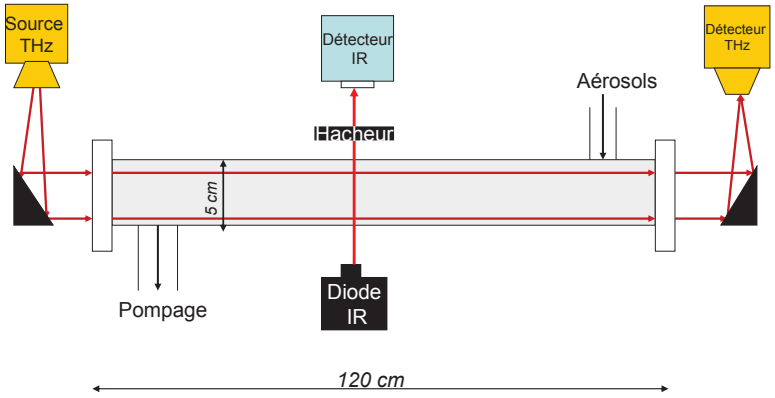


FIGURE 5.13: Schéma du dispositif expérimental permettant la comparaison des pertes entre les ondes THz et proche-IR en présence d'aérosols (vue de dessus).

La figure 5.14 montre le signal normalisé des signaux proche-IR et THz pour un parcours ramené à 1 cm de trajet. Il est évident que le rayonnement THz est extrêmement peu perturbé par la présence des aérosols comparé à celui du proche-IR.

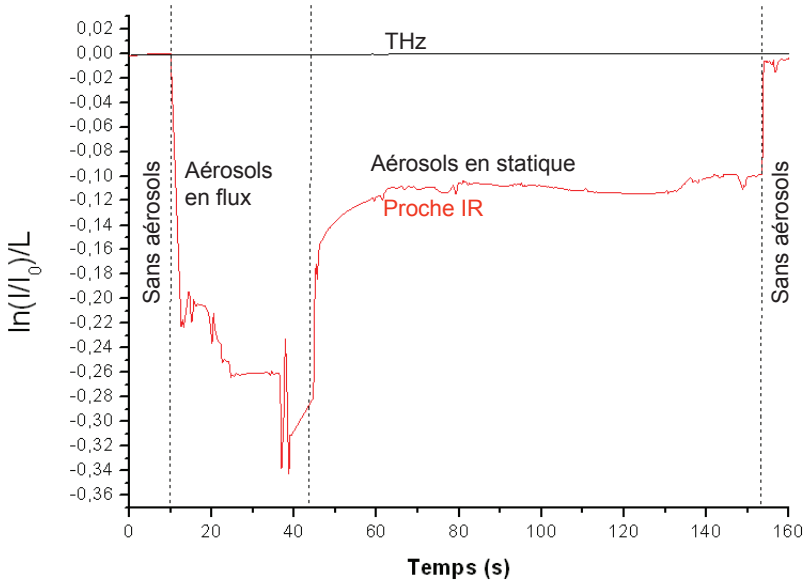


FIGURE 5.14: Comparaison des signaux THe (en noir) et proche IR (en rouge) pour un parcours de 1 cm de trajet, sans et avec aérosols , à pression atmosphérique.

La figure 5.15 est un « zoom »sur le signal THz « brut »enregistré avec et sans aérosols sur 120 cm de trajet. Pour le rayonnement THz, la présence d'aérosols engendre une perte de 17 % du signal sur 120 cm de trajet, en revanche la perte de signal est de 77 % sur 5 cm de trajet en ce qui concerne le rayonnement proche-IR. Ces résultats illustrent l'importance de travailler avec des longueurs d'ondes suffisamment grande comparées au diamètre des particules et que les ondes THz sont certes moins perturbées que le proche IR mais ne sont pas non plus nullement impactés par la présence d'aérosols. Les petites variations de signal qui reviennent de manière périodiques visibles sur la figure 5.15 ne sont, pour l'heure actuelle, pas expliquées.

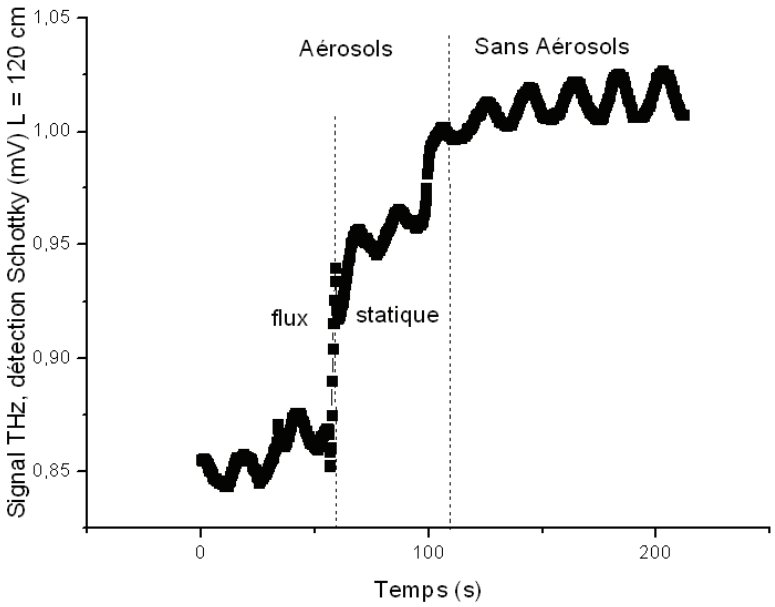


FIGURE 5.15: Suivi du signal THz à 692 GHz, pour un parcours de 120 cm de long, sans et avec aérosols , à pression atmosphérique.

Ces résultats préliminaires vont nous permettre d'estimer la section efficace d'extinction du rayonnement THz à 690 GHz (inconnue à ce jour) pour le cas de ces aérosols obtenus à partir de chlorure de sodium dissous.

Section efficaces d'extinction et intérêt du rayonnement THz

La section efficace d'extinction dépend de l'indice de réfraction qui est la somme de l'indice réel (reflétant le phénomène de diffusion) et de l'indice imaginaire (reflétant l'absorption). Il est possible d'estimer cette section efficace pour une longueur d'onde donnée lorsque ces indices sont connus pour le type d'aérosol considéré. Nous nous appuyons ici sur les indices référencés dans la base de données GEISA [37]. Les indices réels et imaginaires de l'eau proviennent des travaux [38] et [39], pour ceux des espèces solubles dans l'eau, il s'agit de [40], [41] et [42].

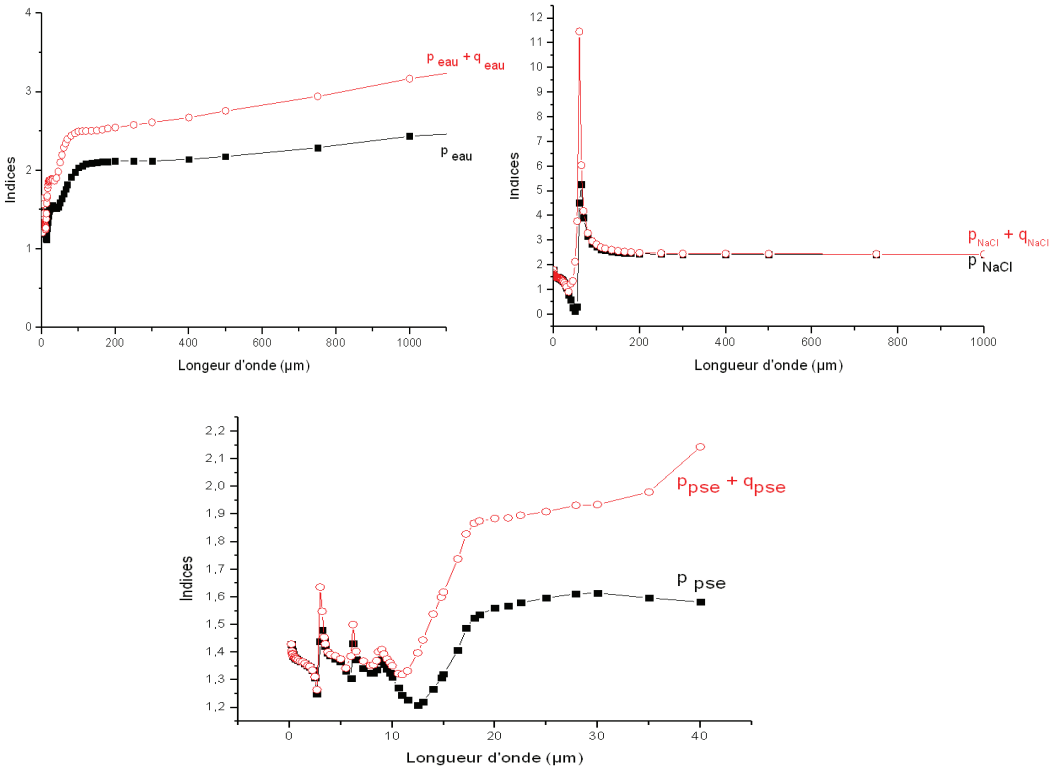


FIGURE 5.16: Indices réels et imaginaires de l'eau, de NaCl et de particules solubles dans l'eau (pse). En carrés noirs : indices réels p. En ronds rouge : les sommes de l'indice réel p et de l'indice imaginaire q.

La figure 5.16 montre que dans le cas des ondes THz, l'indice imaginaire q responsable de l'absorption augmente de manière importante pour le cas de l'eau. Pour NaCl (seul, sans eau), l'indice q est faible et n'influe quasiment pas pour les grandes longueurs d'onde. Les indices pour les particules solubles dans l'eau que nous noterons *pse* ne sont référencées que pour des longueurs d'ondes inférieures à 40 μm (Figure 5.16). Les indices des *pse* adoptent un comportement « hybride »entre celui de l'eau et celui d'espèces non hydratée comme NaCl.
Les sections efficaces d'extinction de l'eau ont été calculées à partir des indices référencés [37] et des équations 5.5 et 5.6. La section efficace d'extinction de l'eau en fonction de la longueur d'onde est représentée figure 5.17. On remarque que plus la longueur d'onde est grande plus le phénomène d'absorption l'emporte sur la diffusion (Figure 5.18). Cependant, cette dernière étant tellement petite dans le THz, le phénomène d'extinction dû à des gouttelettes sphériques d'eau de 70 nm de diamètre reste tout de même plus faible dans le THz que dans l'IR (notamment dans la région 1-3μm). Le rayonnement THz (de 30 à 1 000μm) est en moyenne 100 fois moins éteint que le rayonnement IR. Les aérosols atmosphériques pouvant être constitués en grande partie d'eau, on comprend l'avantage du THz sur l'IR pour mener des études en milieux « réalistes ».

Les sections efficaces pour les *pse* dans le THz ne sont pas connues (Figure 5.19). Comme pour l'eau, la part de l'absorption dans le phénomène d'extinction augmente avec la longueur d'onde (Figure 5.20).

Estimation de la section efficace d'extinction THz du sel dissous

Nous nous proposons d'estimer la section efficace d'extinction de nos aérosols obtenus par dissolution de NaCl dans l'eau pour le rayonnement THz à 690 GHz (435 μm) et ce, de deux façons différentes, l'une par méthode absolue où seul l'enregistrement du rayonnement THz intervient et l'autre, par méthode relative où les signaux THz et proche-IR ainsi que la section efficace d'extinction du proche-IR interviennent.
Dans les deux approches, nous faisons l'hypothèse que la concentration en

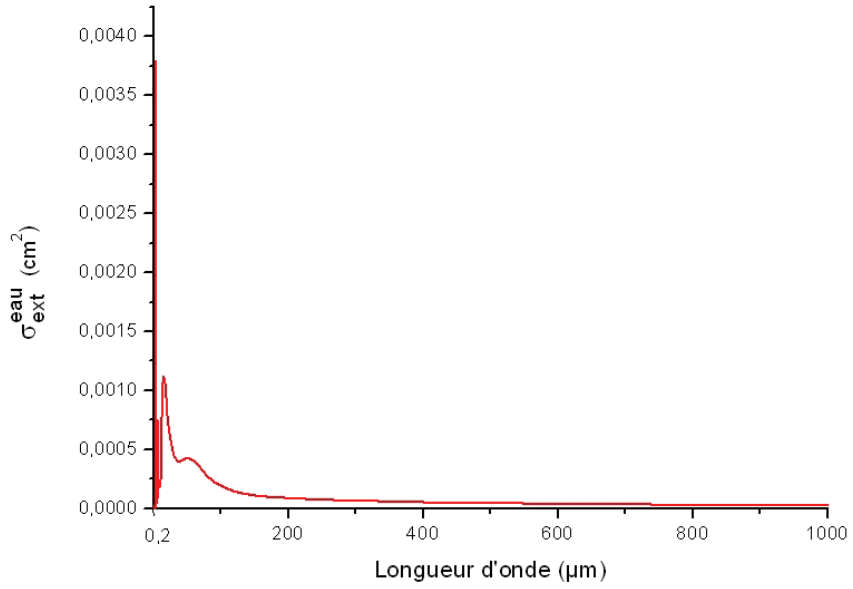


FIGURE 5.17: Section efficace d'extinction calculée pour des gouttelettes sphériques d'eau de 70 nm de diamètre et une concentration estimée à 3.10^6 particules/cm^3.

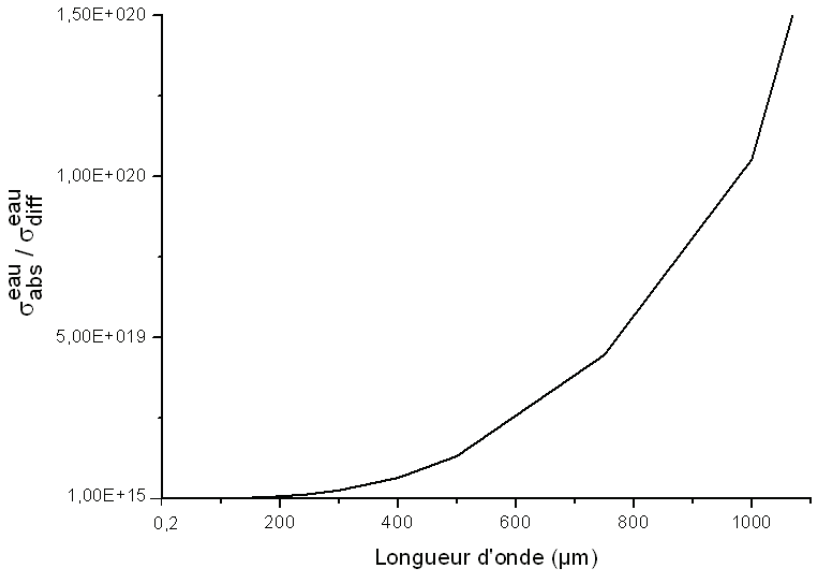


FIGURE 5.18: Rapport entre les sections efficaces d'absorption et de diffusion de l'eau.

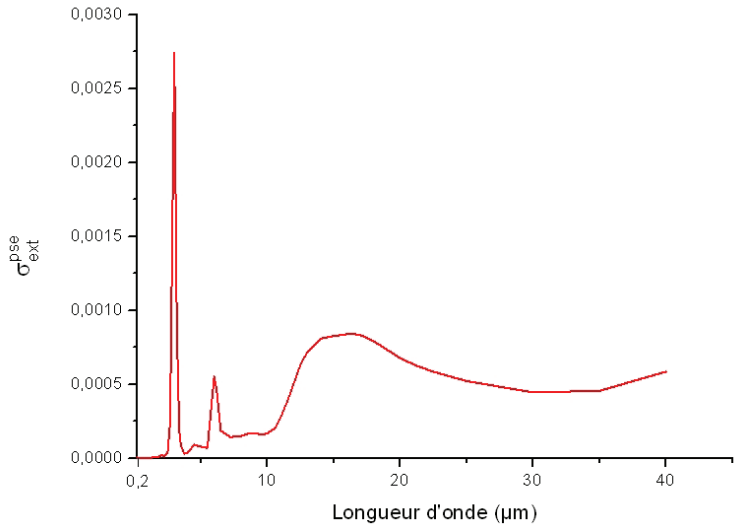


FIGURE 5.19: Section efficace d'extinction de particules solubles dans l'eau pour des aérosols sphériques de 70 nm de diamètre et une concentration estimée à 3.10^6 particules/cm^3.

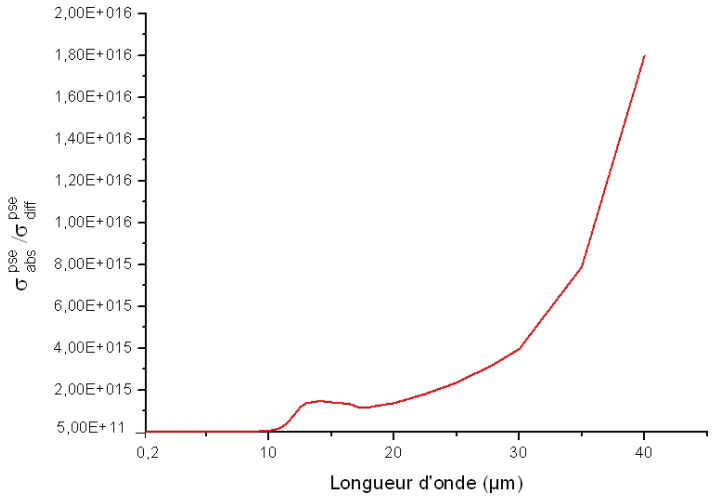


FIGURE 5.20: Rapport entre les section efficaces d'absorption et de diffusion de *pse*.

aérosols dans la cellule est de 3.10^6 particules/cm^3. D'après la loi de Beer-Lambert, pour une intensité incidente I_0, l'intensité I du signal après avoir traversé l'épaisseur optique L de concentration N en aérosols est :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma_{ext}.N.L} \tag{5.14}$$

L'efficacité d'extinction de l'onde THz à 434 μm peut être connue grâce à l'intensité du signal THz enregistré avec et sans aérosols :

$$\sigma_{ext}^{THz} = \frac{-ln(\frac{I^{THz}}{I_0^{THz}})}{N.L} \tag{5.15}$$

Dans le cas de notre hypothèse de départ, la section efficace d'extinction dans le THz déterminée de manière « absolue »vaut :

$$\sigma_{absolue}^{THz} = 5,2.10^{-10} \pm 0,1cm^2 \tag{5.16}$$

L'erreur estimée correspond au S/B du signal THz enregistré avec et sans aérosols.

Estimation par méthode relative A partir de l'intensité du signal THz et du signal proche-IR enregistrés, il est possible de remonter à la section efficace d'extinction du sel dissous du signal THz à l'aide de celle, connue, du signal proche-IR. Nous approximons que les aérosols formés sont tous sphériques et que le rayonnement THz et IR aient rencontrés le même nombre d'aérosols ayant des diamètres identiques. On peut alors écrire que :

$$\frac{lnI^{THz}}{lnI^{IR}} = \frac{\sigma_{ext}^{THz}.L^{THz}}{\sigma_{ext}^{IR}.L^{IR}} \tag{5.17}$$

D'où :

$$\sigma_{ext}^{THz} = \frac{lnI^{THz}}{lnI^{IR}}.\frac{L^{IR}}{L^{THz}}.\sigma_{tab}^{IR} \tag{5.18}$$

Si l'on se réfère à σ_{tab}^{IR}, obtenue par calcul via les valeurs tabulées [37], la section efficace d'extinction par méthode relative est telle que :

$$\sigma_{relat}^{THz} = 1,6.10^{-10} \pm 0,5cm^2 \tag{5.19}$$

L'erreur estimée correspond à l'accumulation des erreurs dues au bruit sur les spectres proche-IR et THz avec et sans aérosols. L'enregistrement effectué en

proche-IR a nécessité l'usage d'un détecteur pyroélectrique très sensible mais amenant énormément de bruit engendrant une erreur plus grande que pour la lecture du signal THz. Cependant cette erreur due à un enregistrement bruyant n'explique pas à elle seule les différences observées entre les résultats des deux méthodes. Dans la méthode absolue, la concentration en aérosols intervient et engendre une erreur importante si elle ne peut pas être estimée correctement. En effet,en appliquant $\sigma_{tab}^{IR} = 2,5.10^{-8}$ cm ^{2} dans l'équation 5.14 le rapport $\frac{I}{I_0}$ du proche-IR « théorique »que nous devrions obtenir est de 0,65 si $N = 3.10^6$ particules/cm^3 alors qu'en pratique il est de 0,23.
Connaissant σ_{tab}^{IR}, il est possible de retrouver la concentration N en aérosols. Dans ce cas $N = 1,2.10^7$ particules/cm^3.
En injectant cette valeur dans l'équation 5.15, on trouve :

$$\sigma_{ext}^{THz} = 1,3.10^{-10} \pm 0,4cm^2 \tag{5.20}$$

Notons que les expériences comparatives entre proche-IR et THz sont menées avec dans un cas un faisceau orthogonale au flux d'aérosols et dans l'autre, un faisceau colinéaire au flux. Il serait plus rigoureux de travailler dans les même conditions de propagation des faisceaux au travers du flux d'aérosols.

Si le groupe THz souhaite dans le futur déterminer des sections efficaces d'extinction dans le THz pour n'importe quels types aérosols, il est possible de le faire de manière « absolue »mais il faut indéniablement connaître via un compteur de particule la distribution des aérosols formés. Si un tel dispositif n'était pas disponible, la concentration en aérosols peut tout même être estimée grâce à l'utilisation d'un faisceau IR et des sections efficaces dans l'IR référencées. Il serait utile de comparer les sections dans le THz obtenues par méthode absolue avec celle utilisant les ondes IR. Pour se faire et comparer rigoureusement les signaux des faisceaux THz et IR, il faudrait travailler avec des faisceaux THz et IR qui soient colinéaires et de même sens.
Dans tous les cas de figure, nous avons pu observer lors de ces expériences préliminaires que σ_{ext}^{THz} reste deux ordre de grandeur plus petit que σ_{IR}^{ext} dans le cas d'aérosols obtenus à partir de NaCl dissous, démontrant l'intérêt des ondes THz pour des études contenant des aérosols de type « marin ».

5.3.3 Conclusion et perspectives

Cette étude préliminaire concernant le rayonnement THz et les aérosols a permis de démontrer l' avantage des ondes THz sur les ondes proche-IR pour les aérosols de type « marins ». Il est également potentiellement possible de déterminer des sections efficaces d'extinction encore inconnues dans le THz et notamment de déterminer le rapport des sections efficaces entre THz et proche-IR à partir d'expériences IR-THz « couplées ». Il serait intéressant d'étudier le comportement de notre technique avec des aérosols de nature différentes et de centre de mode différents.
Mener des études de cinétique en présence d'aérosols serait le but du groupe THz et, compte tenu de ces études préliminaires, elles s'annoncent envisageables. Cependant, surgit le problème d'un travail à pression atmosphérique qui n'est pas concevable avec cette technique haute résolution , les raies élargies « s'aplatissent »et ne se distinguent plus de la ligne de base. Le travail doit se faire à pression réduite mais la génération des aérosols nécessite (de manière empirique) au moins quelques dizaines voire quelques centaines de millibar de pression (régime de pression peu confortable pour traiter nos spectres). J'ai essayé de piéger les aérosols puis de les insérer avec une pression réduite d'azote dans la cellule, mais sans succès.
Il faut noter qu'à des pressions différentes de la pression atmosphérique, il n'est pas possible de connaître la concentration d'aérosols dans la cellule. (Le compteur de particule dont le LPCA dispose ne fonctionne qu'à pression atmosphérique). La spectroscopie THz-TDS (TeraHertz-Time Domaine Spectroscopy) qui est une technique peu résolue, large-bande pourrait répondre à cette exigence.
Les phénomènes cinétiques que nous observons nécessite un travail en statique sur au moins plusieurs dizaines de minutes compte tenu de la sensibilité de notre spectromètre, ce qui engendrerait de manière très probable une adsorption d'une partie des aérosols sur les parois de la cellule et une éventuelle coagulation des aérosols. Une solution pour éviter cela serait de travailler en chambre de simulation (réacteur de plusieurs m^3) afin de limiter ces effets

de parois (et limiterait également l'adsorption conséquente de molécules polaires comme le formaldéhyde au parois du réacteur).

Bibliographie

[1] D. Bigourd, A. Cuisset, F. Hindle, S. Matton, R. Bocquet, G. Mouret, F. Cazier, D. Dewaele, and H. Nouali. Multiple component analysis of cigarette smoke using THz spectroscopy, comparison with standard chemical analytical methods. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 86(4) :579–586, 2007.

[2] G. Mouret, M. Guinet, A. Cuisset, L. Croize, S. Eliet, R. Bocquet, and F. Hindle. Versatile sub-THz spectrometer for trace gas analysis. *IEEE Sensors Journal*, 13(1) :133–138, 2013.

[3] Barbara J. Finlayson-Pitts and James N. Pitts Jr. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, 1999.

[4] P. Warneck. *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press, 1999.

[5] R.D. McQuigg and J.G. Calvert. The photodecomposition of CH2O, CD2O, CHDO and CH2O-CD2O mixtures at xenon flash lamp intensities. *J.Am.Chem.Soc*, 91(1590), 1969.

[6] J.C. Weisshaar and C.B. Moore. Collisionless nonradiative decay rates of single rotational levels of s1 formaldehyde. *J.Chem.Phys.*, 70(5135), 1979.

[7] M. C. Cooke, S. R. Utembe, P. Gorrotxategi Carbajo, A. T. Archibald, A. J. Orr-Ewing, M. E. Jenkin, R. G. Derwent, D. J. Lary, and D. E. Shallcross. Impacts of formaldehyde photolysis rates on tropospheric chemistry. *Atmos.Sci.Let.*, 11(1), 2010.

[8] R. Delmas, G. Mégie, and V-H. Peuch. *Physique et Chimie de l'Atmosphère*. Belin, 2005.

[9] J-P. Sawersyn. Chimie multiphasique du formaldéhyde dans l'atmosphère. *Air pur*, 74, 2008.

[10] Joost De Gouw and Jose L. Jimenez. Organic aerosols in the earth's atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 43(20) :7614–7618, 2009.

[11] N. Sareen, S.G. Moussa, and V.F. McNeill. Photochemical aging of light-absorbing secondary organic aerosol material. *Journal of Physical Chemistry A*, 117(14) :2987–2996, 2013.

[12] R. Ciuraru, S. Gosselin, N. Visez, and D. Petitprez. Heterogeneous reactivity of chlorine atoms with sodium chloride and synthetic sea salt particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(43) :19460–19470, 2011.

[13] S. Oh and J.M. Andino. Effect of ammonium sulfate aerosols on the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *Atmospheric Environment*, 34 :2901–2908, 2000.

[14] M. Sorensen, M.D. Hurle, T.J. Wallington, T.S. Dibble, and O.J. Nielsen. Do aerosols act as catalysts in the oh radical initiated atmospheric oxidation of volatile organic compound ? *Atmospheric Environment*, 36 :5947–5962, 2002.

[15] S. Oh and J.M. Andino. Laboratory studies of the impact of aerosol composition on the heterogeneous oxidation of 1-propanol. *Atmospheric Environment*, 36 :149–156, 2002.

[16] K.N. Liou. *An introduction to Atmospheric Radiation*. Academic Press, USA, 2nde edition, 2002.

[17] S.Jung Pawel, N. Palka Mirosław, A. Karpierz1, and E.Rurka. The influence of smoke on thz imaging. *Photonics Letters of Polland*, 4(3) :94–96, 2012.

[18] S. P. Sander, J. B. Burkholder R. R. Friedl D. M. Golden R. E. Huie C. E. Kolb M. J. Kurylo G. K. Moortgat V. L. Orkin J. Abbatt, J. R. Barker, and P. H. Wine. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, evaluation no. 17. *JPL Publication 10-6, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena,*, 2011.

[19] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for

atmospheric chemistry : Supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26(6) :1329–1499, 1997.

[20] G. K. Moortgat, W. Seiler, and P. Warneck. Photodissociation of HCHO in air : CO and H2 quantum yields. *J. Chem. Phys.*, 78 :1185–1190, 1983.

[21] F. D. Pope, N. M. R. Ashfold C. A. Smith, and A. J. Orr-Ewing. High-resolution absorption cross sections of formaldehyde at wavelengths from 313 to 320 nm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 :79–84, 2005.

[22] F. D. Pope, D. E. Shallcross M. N. R. Ashfold C. A. Smith, P. R. Davis, and A. J. Orr-Ewing. Photochemistry of formaldehyde under tropospheric conditions. *Faraday Disc*, 130 :59–73, 2005.

[23] G. D. Smith, L. T. Molina, and M. J. Molina. Measurement of radical quantum yields from formaldehyde photolysis between 269 and 339 nm. *J. Phys. Chem. A*, 106 :1233–1240, 2002.

[24] A. Gratien, M. S. Johnson C. J. Nielsen Y. Stenstrøm E. Nilsson, J.-F. Doussin, and B. Picquet-Varrault. UV and IR absorption cross-sections and relative photolysis rates of HCHO, HCDO and DCDO. *J. Phys. Chem. A*, 111 :11506–11513, 2007.

[25] A. Gratien, E. Perraudin B. Picquet-Varrault, J. Orphal, and J.-F. Doussin. Laboratory intercomparison of the formaldehyde absorption coefficients in the infrared (1660-1820 cm-1) and ultraviolet (300-360 nm) spectral regions. *J. Geophys. Res.*, 112, 2007.

[26] K. Y. Tang Lewis, R. S. and E. K. C. Lee. *J.Chem.Phys.*, 65, 1976.

[27] C.T. Ernest and A.J. Hynes D. Bauer. High resolution formaldehyde photochemistry. *J.Phys.Chem.A*, 116, 2012.

[28] P. Gorrotxategi Carbajo and C.A. Smith F.D.Pope D.E. Shallcross A.J. Orr-Ewing S.S. Smith, A.L.Holloway. Ultraviolet photolysis of hcho : absolute hco quantum yields by direct detection of the hco photoproduct. *J.Phys.Chem.A*, 112, 2008.

[29] J.G. Calvert and R.D. McQuigg J.A. Kerr, K.L. Demerjian. *Science*, 175, 1972.

[30] V. Křesálek and T. Gavenda. Using terahertz spectroscopy for observing the kinetics of recrystallisation of polybutene-1. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 34(2) :187–193, 2013.

[31] Gopika K. P. Ramanandan, Gopakumar Ramakrishnan, and Paul C. M. Planken. Oxidation kinetics of nanoscale copper films studied by terahertz transmission spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 111(12), 2012.

[32] S. Ebbinghaus, S. J. Kim, and X. Yu M. Heyden, M. Gruebele, D. Leitner, and M. Havenith. Protein sequence- and ph-dependent hydration probed by terahertz spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2008.

[33] Seung Joong Kim, Benjamin Born, Martina Havenith, and Martin Gruebele. Real-time detection of Protein–Water dynamics upon protein folding by terahertz absorption spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(34) :6486–6489, 2008.

[34] Y. Endo, H. Kanamori, and A.Hirota. Millimeter and submillimeter-wave kinetic spectroscopy of reaction intermediaites. *Laser Chem*, 7 :61–77, 1987.

[35] H. M. Pickett, R.L. Poynter, E.A Cohen, M.L. Delitsky, J.C. Pearson, and H.S.P. Muller. Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60 :883–890, 1998.

[36] G.A. Blake and F.C. De Lucia K.V.L.N Sastry. The laboratory millimeter and submillimeter spectrum of hco. *J.Chem.Phys.*, 80 :95–101, 1984.

[37] N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chédin, N.A. Scott, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, A. Barbe, A. Campargue, D. Chris Benner, Y. Benilan, B. Bézard, V. Boudon, L.R. Brown, L.H. Coudert, A. Coustenis, V. Dana, V.M. Devi, S. Fally, A. Fayt, J.-M. Flaud, A. Goldman, M. Herman, G.J. Harris, D. Jacquemart, A. Jolly, I. Kleiner, A. Kleinböhl, F. Kwabia-Tchana, N. Lavrentieva, N. Lacome, L.-H. Xu, O.M. Lyulin, J.-Y. Mandin, A. Maki, S. Mikhailenko, C.E. Miller, T. Mishina, N. Moazzen-Ahmadi, H.S.P. Müller, A. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, D.T. Petkie, A. Predoi-Cross, C.P. Rinsland, J.J. Remedios, M. Rotger,

M.A.H. Smith, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, R.A. Toth, A.-C. Vandaele, and J. Vander Auwera. The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database. *J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer.*, 112(15) :2395–2445, 2011.

[38] G. M. Hale and M. R. Querry. Optical constants of water in the 200 mm to 200 um wavelength region. *Appl. Opt.*, 12 :55–563, 1973.

[39] P.S. Ray. Broadband complex refractive indices of ice and water. *Appl.Opt.*, 11 :1836–1844, 1972.

[40] E.P. Shettl and R.W. Fenn. Models for the aerosols of the lower atmosphere and the effects of humidity variations on their optical properties. *AFGL-TR-79-0214*, 1979.

[41] F.E. Volz. Infrared refractive index of atmospheric aerosol substances. *Appl. Optics*, 11, 1972.

[42] N.E. Dorsey. Properties of ordinary water-substance in all its phases : water vapor and all the ices. *American Chemistry Society*, 1940.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectifs principaux d'une part la mise en œuvre d'une expérience pour la détection de radicaux par technique de photomélange et l'initiation d'études cinétique THz au sein du laboratoire. En amont de l'accomplissement de ces deux objectifs, deux études spectroscopiques concernant le formaldéhyde, et le chlorure de méthyle ont été menées.

Pour ce qui concerne l'étude spectroscopique du formaldéhyde, plus de soixante transitions de rotation pure dans l'état fondamental ont été enregistrées avec le spectromètre THz-photomélange avec une précision de l'ordre de quelques dizaines de kHz . Ceci a été rendu possible par la mise en œuvre d'un système de métrologie à trois diodes reposant sur l'utilisation d'un peigne de fréquence. Une telle précision a permis l'amélioration des paramètres moléculaires de ce COV. L'étude des transitions de rotation pure dans les niveaux vibrationnels excités a démontré que l'emploi d'une cellule multipassage rendait possible la spectroscopie de rotation pure dans ces états pour des forces de raie de l'ordre de 10^{-23} cm^3/(molécule.cm^2) par notre spectromètre THz-photomélange .
Ces mesures de fréquences de transition ont été proposées aux bases de données atmosphériques et astrophysiques, respectivement HITRAN et CDMS.
L'étude collaborative UTINAM-LADIR-PhLAM-LPCA concernant les élargissements de raies du chlorure de méthyle a permis d'une part la validation d'un modèle théorique ainsi qu'une inter-validation des techniques photomélange (du LPCA) et multiplication de fréquence (du PhLAM) et d'autre part , a permis l'acquisition d'un grand jeu de données concernant γ_{N_2}, γ_{O_2} et γ_{self}.

Par l'utilisation de deux techniques différentes et complémentaires que sont

l'interféromètre IRL-TF de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL et le spectromètre THz-photomélange du LPCA, nous avons revisité la spectroscopie du radical hydroxyle (OH) et celle du radical mercaptan (SH), donnant à ces deux espèces de nouveaux paramètres spectroscopiques. Le niveau de précision atteint avec la métrologie par peigne de fréquence permet aux mesures THz de peser dans l'ajustement global des paramètres moléculaires des radicaux OH et SH. Les mesures haute résolution de notre spectromètre THz-photomélange ont le mérite d'optimiser les paramètres hyperfins de l'état fondamental, les mesures FT-FIR par émission et/ou absorption donnent accès aux constantes rotationnelles dans les états vibrationnels excitées. En effet, l'avantage multiplex et large bande de l'IRL-TF de AILES ont permis d'atteindre de hautes valeurs de N et de sonder les états vibrationnels excités grâce à des systèmes de décharges optimisés et incluant l'utilisation d'une cellule multipassage. Le spectromètre THz-photomélange a quant à lui permis de résoudre la structure hyperfine de ces radicaux et ce avec une précision jamais égalée dans la région spectrale 1-2,6 THz. Ainsi, les paramètres moléculaires de OH de l'état fondamental ont été légèrement améliorés et ce de v =1 et v =2 sont mieux connus. L'étude menée sur OH a notamment permis de mettre en avant la complémentarité des techniques puis de tester et valider notre banc THz-photomélange pour l'étude des radicaux. Les paramètres de SH concernant l'état fondamental et v =1 ont été bien améliorés et les mesures de fréquences de transitions concernant SH ont été proposées aux bases de données JPL et CDMS.

Les premières études cinétiques au sein de l'équipe THz menées sur la photolyse du formaldéhyde avec le spectromètre THz par multiplication de fréquence se sont montrées cohérentes dans la détermination des constantes cinétiques de réaction et prouvent la capacité des ondes THz à mener des études cinétiques en phase gazeuse et ce de manière multicomposants.
Les travaux préliminaires concernant la caractérisation des ondes THz en présence d'aérosols se sont avérés encourageants et démontre une utilisation possible des ondes THz pour sonder des milieux riches en aérosols de chlorure de sodium hydratés.

L'autre aspect « inattendu »de cette thèse fut de mettre en évidence le potentiel d'une expérience « IR-THz couplés »pour déterminer le ratio entre les sections efficaces d'extinction dans le proche-IR et le THz et démontrer l'avantage (et les limites) de l'utilisation des ondes THz pour sonder des milieux riches en aérosols.

Dans l'avenir notre groupe destine l'expérience de photomélange à la spectroscopie de radicaux légers. En effet, ces derniers possèdent des forces de raies intenses dans la région spectrale 1-3 THz (transitions plus intenses que dans l'IR), que notre spectromètre permet d'atteindre avec une très haute résolution.
Il faudrait cependant améliorer d'avantage le S/B. La première piste concerne l'augmentation des puissances THz rayonnées. Nos partenaires de l'IEMN y travaillent activement depuis des années, et nous attendons prochainement des résultats qui peuvent s'avérer comme une rupture technologique. Quelques microWatts sont espérés autour de 1 THz.
L'élaboration d'une cellule multipassage adaptée aux conditions de décharge et à notre expérience permettrait une meilleure sensibilité du spectromètre.
La détection de la deuxième harmonique du signal modulé en fréquence, qui n'a pas été testée pendant ces travaux de thèse mais qui semble réalisable à l'heure actuelle en photomélange, pourrait nettement améliorer le S/B. Cependant, on se retrouve confronté au temps de réponse important des bolomètres. Cette approche sera malgré tout testée et évaluée dans un avenir proche.
Un autre moyen d'améliorer le S/B serait de moduler la production de radicaux et non plus le rayonnement THz. Dans ce cas il faudrait utiliser une décharge AC.

La chaîne de multiplication de fréquence sera quant à elle plutôt destinée à la spectroscopie de molécules stables et plus « complexes »possédant des spectres riches en transitions et ainsi nous tirerons profit de la stabilité de ce spectromètre et de sa grande accordabilité continue.

Par sa grande stabilité et sa simplicité d'utilisation, cette technique électronique est avantageuse pour mener des études de cinétique. Il serait néanmoins intéressant d'étudier, le cas échéant, les intermédiaires réactionnels et espèces à courtes durées de vie issus de ces réactions. Au sein de notre groupe, nous ne sommes capables de suivre temporellement que des espèces chimiques à longue durée de vie. Une fois de plus les efforts doivent se concentrer sur la sensibilité du spectromètre. Une des pistes serait d'utiliser une cellule multipassage, jamais aisée à aligner à ces grandes longueur d'onde. Pour des études concernant des réactions photochimiques nécessitant une irradiation aux UV, il faudrait également qu'une telle cellule soit en quartz. .
Il serait intéressant de tester le comportement des ondes THz face à des aérosols de tailles et de natures différentes (par exemple du sulfate d'ammonium ou du sulfate de sodium avec des modes centrés entre 0,05 nm et 500 nm). Nous devrions également tester l'avantage des ondes THz face à du moyen-IR (1400-3000 nm).
Le groupe THz souhaiterait apprécier l'influence des aérosols sur la cinétique d'une réaction. Pour mener à bien ces études cinétiques de manière réaliste à pression atmosphérique en phase hétérogène, l'emploi de la technique large bande THz-TDS s'avère être une solution potentielle.

Ces travaux de thèse ont notamment permis de mettre en avant le bénéfice de la détection de radicaux légers par technique de photomélange associée à un système de métrologie performant basé sur l'utilisation d'un peigne de fréquence, tout comme ils ont permis de renforcer l'intérêt de la collaboration avec la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. De la même manière, l'accès à la bande 0,3-3 THz avec une très haute résolution a démontré notre efficacité au sein de la collaboration avec l'UTINAM, le LADIR et le PhLAM pour la détermination de coefficients d'élargissements.
J'ai initié les premières études de cinétique THz en phase gazeuse au sein du groupe THz sur la chaîne de multiplication de fréquence, rendant compte de la faisabilité et des difficultés d'une telle étude. Les travaux préliminaires concernant les aérosols rendent compte également des difficultés rencontrées et du potentiel des ondes THz concernant des études sur les aérosols. Les perspectives qui se dégagent de ces travaux mettent en valeur l'avantage du

groupe THz à avoir développé trois techniques THz différentes et complémentaires au sein de la même enceinte permettant ainsi de contribuer à une meilleure connaissance des principaux acteurs de la chimie atmosphérique que sont les COV, les radicaux et les aérosols.