

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

par

**Sabine CRUNAIRE**

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR de l'Université**

*Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*  
Discipline : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

## **Développement d'un Spectromètre cw-CRDS et son Application à l'Étude de Mécanismes de Réaction en Chambre de Simulation Atmosphérique**

Soutenue publiquement le 6 décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

P. CODDEVILLE	Professeur des Ecoles des Mines – CE Douai	Président du jury
G. LE BRAS	Directeur de Recherche – LCSR Orléans	Rapporteur
J. ORPHAL	Chargé de Recherche – LISA Créteil	Rapporteur
J. F. DOUSSIN	Maître de Conférences – LISA Créteil	Examineur
C. FITTSCHEN	Chargée de Recherche – PC2A Lille	Directrice de thèse
A. TOMAS	Enseignant-Chercheur – CE Douai	Examineur
B. LEMOINE	Chargé de Recherche – PhLAM Lille	Examineur

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

par

**Sabine CRUNAIRE**

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR de l'Université**

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

*Discipline : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs*

**Développement d'un Spectromètre cw-CRDS et son  
Application à l'Étude de Mécanismes de Réaction  
en Chambre de Simulation Atmosphérique**

Soutenue publiquement le 6 décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

P. CODDEVILLE	Professeur des Écoles des Mines – CE Douai	Président du jury
G. LE BRAS	Directeur de Recherche – LCSR Orléans	Rapporteur
J. ORPHAL	Chargé de Recherche – LISA Créteil	Rapporteur
J. F. DOUSSIN	Maître de Conférences – LISA Créteil	Examineur
C. FITTSCHEN	Chargée de Recherche – PC2A Lille	Directrice de thèse
A. TOMAS	Enseignant-Chercheur – CE Douai	Examineur
B. LEMOINE	Chargé de Recherche – PhLAM Lille	Examineur

# Remerciements

Bien qu'étant un effort personnel, un travail de thèse ne peut aboutir sans aide. Je tiens donc à remercier toutes les personnes physiques ou morales qui ont participé, d'une manière ou d'une autre, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail et qui ont rendu ces trois années de thèse très agréables. Par ailleurs, je m'excuse par avance pour les personnes que j'aurai pu oublier dans ce délicat exercice.

Ce travail de recherche, initié en 2002, a été réalisé à temps partagé entre l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL), laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) et laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) et l'Ecole des Mines de Douai (EMD), département Chimie et Environnement. Je tiens donc à exprimer mes sincères remerciements aux directeurs respectifs de ces trois unités : Jean-Michel Robbe, Jean-François Pauwels et Jean-Claude Galloo pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire et pour la place qu'ils accordent aux « thésards » dans leurs équipes.

Ces travaux n'auraient jamais pu voir le jour ni même aboutir sans argent. A ce titre je remercie grandement les "financeurs" suivants :

- La région Nord-Pas de Calais dans le cadre du "Contrat de Plan Etat-Région 2000-2006, axe qualité de l'air" ;
- Le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) dans le cadre du "Programme National de Chimie Atmosphérique" ;
- Le Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA)
- Le Ministère de l'Environnement et du Développement Durable ;
- L'Ecole des Mines de Douai.

J'adresse également tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse et notamment à Johannes Orphal, chargé de recherche au LISA de Créteil et à Georges Le Bras, directeur de recherche pour s'être intéressées à mon travail de thèse, pour m'avoir fait l'honneur de l'examiner et pour leurs encouragements. Je remercie aussi Jean-François Doussin, maître de conférences au LISA de Créteil, pour avoir porté une attention particulière à mon travail durant ma dernière année de thèse, pour ses conseils et ses judicieuses remarques et pour les corrections apportées à ce manuscrit.

Je tiens bien évidemment à remercier aussi les 4 autres membres de ce jury : Christa Fittschen, Alexandre Tomas, Bernard Lemoine et Patrice Coddeville avec lesquels j'ai eu la chance de travailler pendant cette thèse et pour lesquels j'ai beaucoup de respect.

Christa, même si comme tu l'as souligné le jour de la soutenance tu as dirigé de loin le travail, tes visites au P5, tes encouragements, tes conseils et les nombreuses corrections que tu as apportés aux documents que j'avais rédigés dans une langue de Shakespeare plus qu'approximative, ont été pour moi d'un grand apport. Désolée pour la frayeur d'avant soutenance et merci de me faire confiance une année de plus !

Alexandre, tout d'abord merci pour m'avoir proposé de continuer à collaborer avec toi après cette année de DEA, merci également pour ton soutien, ta disponibilité et ton consciencieux encadrement tout au long de ces trois années, merci pour les relectures acharnées de ce manuscrit (sauf pour celle d'un certain vendredi 28 octobre 2005 !) et enfin merci pour les souvenirs des quelques 9065 km (Source : Google Earth !) parcourus ensemble.

Bernard, merci pour m'avoir fait partager votre vision de la physique, pour vos explications "avec les mains", pour toutes ces discussions concernant des sujets aussi vastes que l'astronomie, la

photographie ou encore la cuisine, mais surtout un grand merci pour votre investissement dans ce projet et pour les corrections apportées aux chapitres III et IV. Navrée pour les remarques qu'on a pu vous faire au sujet de "la pièce qui ne servira sans doute jamais" !

Patrice, merci pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury surtout à moins d'une semaine de ton HDR. Merci aussi pour les 12 ou 13 "commandements du thésard" (je ne sais plus combien il y en a dans la version 5.12 !) ... même si je peux maintenant t'avouer qu'ils m'ont parfois fait pester, ils se sont avérés fort utiles dans la dernière ligne droite !

Je voudrais poursuivre cette série, en remerciant celles et ceux qui ont contribué aux résultats présentés ici : Pascal, merci pour m'avoir confié pendant presque 3 ans l'un de vos biens les plus précieux ... ce fabuleux oscilloscope Philips PM 3320, mais merci aussi pour avoir souvent pris part aux discussions ; Daniele, merci pour m'avoir accueillie quelques jours à Grenoble, pour les plans des supports de miroirs et pour l'efficacité à résoudre très rapidement les problèmes à distance ; Nadine, merci pour avoir toujours été présente lors des présentations intermédiaires mais aussi pour ta présence au labo après 19h. ; Eric, merci pour m'avoir introduite dans ce vaste monde parallèle qu'est celui des "P5ois", pour le retarudage des inserts du marbre et pour les quelques séances d'alignement ; Estelle, merci de m'avoir confié les clés de la chambre et pour les opérations à cœur ouvert de l'IRTF et du GC ; Coralie et Jérôme, merci pour avoir participé activement au comité pédagogique de préparation à l'oral ; Jérémie, merci pour les dernières manip. de cinétique que tu as faites pour moi.

Pour mener à bien ce travail, j'ai également profité pleinement de l'efficacité d'un staff technique remarquable :

- électroniciens (Jean-Marc Lapauw, Thierry, Christian, Pascal, etc.) qui ont du adapter leur langage à mon simple langage de « chimiste » ;
- mécaniciens (Laurent, Jean-Luc, Richard, Daniel, etc.) qui ont toujours réalisé les pièces avec la plus grande minutie même à partir de plans réalisés à main levée ;
- chimistes (Thierry, Daniel, Béa, etc.) que j'ai dérangé souvent tantôt pour aller en réserve chercher un produit, tantôt pour déplacer ou changer une bouteille, ou encore pour leur emprunter du matériel (à long terme) ;
- informaticiens (Jean-Jacques et Maxime) qui ont eu pas mal de travail avec mes problèmes de registre "dll" ou de communication série.

Sans les contributions de Laurence, Véronique, Valérie et Nadine je ne m'y serai jamais retrouvé dans la jungle des marchés ou pour passer une commande ; merci aussi pour votre sérieux dans l'organisation de mes déplacements tant en France qu'à l'étranger et pour le suivi de mes remboursements de frais de mission (même si je ne comprendrai jamais rien aux barèmes !!).

Je poursuis maintenant cette longue liste en saluant mes compagnons de route. Les déjà Docteurs (Sébastien, Audrey, Laure, Guillaume, Eric, Gontrand, Isabelle, Estelle, Yann, Caroline, Anne, Arnaud, Christelle) qui étaient là à mon arrivée et qui vous montrent très vite les très bons côtés de la thèse, qui vous guident dans les démarches et vous orientent. Les presque ou fraîchement Docteurs (Nicolas, Benoîte, Laure, Philippe, Ahmed, Katarzyna, Yoann, Bertrand, Fabien) avec qui j'ai partagé les moments de galère, de doute et avec qui je vais encore en partager semble-t-il ! Les Docteurs à venir (Fabien, Pierre, Juliette, Jérôme, Jérémie, Jérôme, Angélique, Carole, Gauthier, Moïse, Solène, Romain, Etienne, Pascal, Kamal, Claudia, Julien, Michaël, Pierre-Emmanuel, Benoît, Juan, Nicolas, Méloé) à qui je souhaite bonne chance et beaucoup de réussite.

Un grand merci à toutes et tous pour tous les très bons moments passés en dehors du labo : les sorties bowling, laser game, Leffe, resto, ciné, etc. ; les soirées à thème "salade de riz à volonté", "loup-garou", "apéro amélioré", "raclette", "pizza", "crêpes", "nuit au port de Dunkerque", etc. ;

pour les week-end passés à Paris ou en Normandie, pour les souvenirs de congrès mais surtout d'après congrès, pour m'avoir donné une nouvelle identité (dire que Mr P. cherche toujours après Sandrine Kruser ou Kruser !). Enfin une pensée émue pour la plante du cagibis, la tong de Pierre, les bureaux dévastés par de nombreux ouragans et les oreilles de Thierry !!

Poursuivons avec les amis de toujours : Sandrine, plus de 28 ans de fous rires, de bêtises en tout genre mais aussi que d'émotion ; la petite bande de Pavillon Roux et par extension des CLSH de Douai (là je ne les citerai pas ils sont beaucoup trop nombreux et se reconnaîtront j'espère), 9 étés passés "à travailler" à vos côtés sans jamais me lasser ... dommage qu'il ne faille tourner la page un jour ; les acteurs du projet "NezVeil", une semaine très intense, je ne comprends pas que notre idée n'est pas fait l'unanimité parmi les membres du jury ... le dossier financier peut-être ?

Voilà, cette fois c'est presque terminé ! Il ne me reste plus qu'à remercier mes parents pour tout ce qu'ils ont fait et ce qu'il font encore au quotidien pour moi, pour m'avoir toujours laissé faire mes propres choix, pour l'oreille attentive qu'ils ont toujours su me prêter ... pour tout cela je ne vous serai jamais assez reconnaissante. Je remercie également mon petit frère et mes proches pour avoir été là quand j'en avais besoin.

Une nouvelle fois MERCI à toutes et tous pour ces trois années d'exception et bonne continuation à tous !

Sabine

# Sommaire

REMERCIEMENTS.....	5
SOMMAIRE.....	9
LISTE DES ILLUSTRATIONS.....	15
NOTATIONS ET UNITES.....	21
LISTE DES ACRONYMES.....	23
INTRODUCTION.....	25
<b>CHAPITRE I : CONTEXTE ATMOSPHERIQUE ET INTRODUCTION AUX PHENOMENES DE POLLUTION TROPOSPHERIQUE IMPLIQUANT LES COV.</b>	<b>31</b>
I. LES COV : UNE GRANDE FAMILLE DE POLLUANTS .....	33
<i>I.1. Définitions</i> .....	33
I.1.1. Pollution .....	33
I.1.2. Composés organiques volatils (COV) .....	34
<i>I.2. Sources et émissions de COV</i> .....	35
I.2.1. Sources .....	35
i. Sources biotiques .....	35
ii. Sources anthropiques .....	35
iii. Sources indirectes .....	36
I.2.2. Mesures dans l'air ambiant.....	36
I.2.3. Émissions .....	37
I.2.4. Impacts des COV .....	40
i. Effets sanitaires .....	40
ii. Effets environnementaux .....	42
II. RAPPELS DE CHIMIE TROPOSPHERIQUE.....	42
<i>II.1. Spectre solaire</i> .....	42
<i>II.2. Couches de l'atmosphère et troposphère</i> .....	43
<i>II.3. Espèces impliquées dans les mécanismes troposphériques en phase gazeuse</i> .....	45
II.3.1. Oxydes d'azote.....	45
i. Sources d'émission.....	45
ii. Réactivité .....	45
iii. Impacts .....	46
II.3.2. Ozone.....	47
i. Dans la stratosphère .....	47
ii. Dans la troposphère.....	48
II.3.3. Radicaux HO <sub>x</sub> .....	48
i. Sources de radicaux HO <sub>x</sub> .....	49
ii. Puits de radicaux HO <sub>x</sub> .....	50

II.3.4. Radicaux nitrates .....	51
i. Sources de radicaux nitrates.....	51
ii. Puits de radicaux nitrates .....	51
II.4. Différents équilibres chimiques et représentations d'isopleths.....	51
III. MECANISMES DE DEGRADATION DES COV DANS LA TROPOSPHERE .....	52
III.1. Mécanismes de dégradation globaux des COV dans la troposphère.....	53
III.1.1. Dégradation diurne .....	53
i. Réactions avec les radicaux HOx.....	53
ii. Réactions de photolyse.....	55
III.1.2. Dégradation nocturne .....	55
III.1.3. Dégradation par l'ozone.....	56
III.1.4. Durée de vie des COV dans l'atmosphère .....	57
III.2. Réactivité des composés secondaires oxygénés .....	59
III.3. Formation des aérosols organiques secondaires.....	60
IV. CONCLUSIONS ET OBJECTIFS GLOBAUX DE CE TRAVAIL.....	61
<b>CHAPITRE II : CADRE EXPERIMENTAL ET OBJECTIFS SPECIFIQUES DE L'ÉTUDE .....</b>	<b>63</b>
I. CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE (CSA) .....	65
I.1. Différents types de chambres .....	65
I.1.1. Chambres souples .....	65
I.1.2. Chambres rigides .....	66
I.1.3. Mode de fonctionnement et rapport surface sur volume .....	67
I.1.4. Instrumentation analytique associée .....	67
I.2. Description de la chambre de simulation de l'EMD.....	68
I.2.1. Présentation de la chambre et de son système d'irradiation.....	69
I.2.2. Enceinte réactionnelle .....	70
II. PREPARATION DES EXPERIENCES EN CHAMBRE DE SIMULATION .....	70
II.1. Conditionnement du réacteur .....	70
II.2. Introduction des réactifs.....	71
II.3. Génération des radicaux .....	72
II.4. Prélèvement des produits.....	74
III. CHAINE ANALYTIQUE .....	74
III.1. Système d'injection : boucle à gaz - TCT.....	75
III.2. Système de séparation et de détection : CPG - IRTF - FID.....	77
III.3. Avantages et limites du dispositif.....	78
<b>CHAPITRE III : MISE EN PLACE D'UNE VOIE D'ANALYSE OPTIQUE PAR CW-CRDS.....</b>	<b>81</b>
I. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION .....	83

<i>I.1. Principe</i> .....	83
I.1.1. Loi de Beer-Lambert.....	83
I.1.2. Spectroscopie moléculaire : un outil puissant en analyse chimique.....	84
<i>I.2. Sensibilité et résolution spectrale</i> .....	86
<i>I.3. Différentes techniques et leurs limites</i> .....	87
II. SPECTROSCOPIE CRDS.....	88
<i>II.1. Introduction</i> .....	89
II.1.1. Historique.....	89
II.1.2. Applications et variantes existantes.....	89
<i>II.2. Principe de base : le modèle pulsé</i> .....	91
II.2.1. Cavité seule (sans absorbant).....	92
II.2.2. Cavité contenant un absorbant.....	93
<i>II.3. Structure modale de la cavité optique</i> .....	94
II.3.1. Cas général.....	94
i. Condition de stabilité.....	94
ii. Modes de la cavité.....	95
II.3.2. Cas particulier : la cavité confocale.....	95
<i>II.4. Principe de la cw-CRDS</i> .....	97
II.4.1. Injection de la cavité.....	97
II.4.2. Interruption du faisceau source.....	98
II.4.3. Principe cw-CRDS avec "injection par passage".....	99
<i>II.5. Avantages et inconvénients de la technique CRDS</i> .....	100
II.5.1. Avantages.....	100
i. Sensibilité de la mesure.....	100
ii. Résolution spectrale et spatiale.....	100
iii. Autres avantages.....	101
II.5.2. Inconvénients.....	102
i. Allure du signal de décroissance et extraction temps de déclin.....	102
ii. Autres désagréments.....	103
III. CONCEPTION DU DISPOSITIF CW-CRDS DANS LE PROCHE INFRAROUGE.....	104
<i>III.1. Choix pour la réalisation de l'instrument</i> .....	104
III.1.1. Choix de la variante et de la source.....	104
III.1.2. Choix concernant la cavité et la cellule.....	106
i. Cavité.....	106
ii. Cellule.....	106
III.1.3. Détection, acquisition et traitement des données.....	107
i. Détection du signal lumineux et système de déclenchement.....	107
ii. Acquisition des données.....	107
iii. Traitement des données et extraction des constantes de temps.....	108
<i>III.2. Synoptique du spectromètre CRDS proche infrarouge</i> .....	109
III.2.1. Éléments optiques.....	109
i. Sources optiques : principe et caractéristiques.....	109
ii. Cellule d'absorption.....	112
iii. Mise en place des différents éléments.....	114
III.2.2. Électronique du système.....	117
i. Détection.....	117
ii. Système d'acquisition et de contrôle.....	120
III.2.3. Gestion des commandes, de l'acquisition et du traitement des données.....	121

**CHAPITRE IV : CARACTERISATION ET VALIDATION DU SPECTROMETRE CW-CRDS..... 125**

I. CARACTERISTIQUES DU SPECTROMETRE CW-CRDS DANS LE PROCHE INFRAROUGE .....	127
I.1. Puissance intracavité et précaution à prendre .....	127
I.2. Structure modale de la cavité .....	128
I.3. Temps de déclin et réflectivité des miroirs .....	130
I.3.1. Signaux de décroissance et détermination de la constante de temps .....	130
I.3.2. Optimisation de la détermination de la constante moyenne de temps $\tau_{\text{moy}}$ .....	131
I.3.3. Détermination des coefficients de réflectivité des miroirs .....	134
I.4. Sensibilité et limites de détection.....	135
I.4.1. Sources d'incertitudes et d'erreurs .....	135
i. Bruit de digitalisation .....	135
ii. Bruit apporté par les éléments électroniques du dispositif .....	135
I.4.2. Formalisation .....	136
I.4.3. Calculs.....	137
I.5. Composés détectables et quantifiables .....	138
I.5.1. Domaine du proche infrarouge (PIR) .....	138
I.5.2. Quantification des molécules .....	141
I.5.3. Gamme de concentration .....	143
I.5.4. Conclusion .....	144
II. VALIDATION EXPERIMENTALE DE L'OUTIL .....	147
II.1. Validation "spectroscopique" .....	147
II.1.1. Acquisition du spectre de l'acétylène autour de 1508 nm .....	147
II.1.2. Largeur de raie d'absorption et limite de détection.....	148
II.2. Application à la mesure de concentrations .....	149
II.2.1. Intégration d'un profil de raie : méthode du balayage .....	150
II.2.2. Détermination de l'absorption maximale : méthode du point fixe.....	152
II.3. Acquisition d'un spectre présentant des raies non identifiées.....	153
III. CONCLUSION ET COUPLAGE INNOVANT AVEC LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE .....	155

**CHAPITRE V : ÉTUDE DE L'OXYDATION DE L'ACIDE ACETIQUE INITIEE PAR LES RADICAUX HYDROXYLES DANS DES CONDITIONS ATMOSPHERIQUES SIMULEES ..... 157**

I. INTRODUCTION.....	159
I.1. Acides carboxyliques dans l'atmosphère .....	159
I.1.1. Sources, mesures et concentrations typiques .....	160
I.1.2. Réactivité et puits.....	161
I.1.3. Impact .....	161
I.2. État des connaissances concernant la réactivité de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ dans l'atmosphère .....	161
I.3. Objectifs de l'étude.....	162

II. ÉTUDE MECANISTIQUE DE LA REACTION ENTRE CH <sub>3</sub> COOH ET LES RADICAUX OH.....	163
II.1. <i>Études préliminaires</i> .....	163
II.1.1. Détermination des concentrations .....	163
i. Acide acétique.....	163
ii. Dioxyde de carbone et HDO .....	165
II.1.2. Préparation d'une expérience et expériences de contrôle .....	166
II.2. <i>Résultats expérimentaux : Détermination du rapport de branchement</i> .....	168
II.3. <i>Discussion</i> .....	170
II.3.1. Comparaison avec la littérature .....	170
II.3.2. Interprétation de la réactivité observée.....	171
II.3.3. Expériences complémentaires .....	173
III. ÉTUDE COMPLEMENTAIRE : LA REACTION CH <sub>3</sub> COOD + OH.....	175
III.1. <i>Résultats expérimentaux</i> .....	175
III.2. <i>Discussion</i> .....	177
IV. CONCLUSION .....	178
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>179</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>185</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>207</b>

# Liste des Illustrations

## ▪ Figures

- Figure I-1 : Inventaire de quelques sources d'émissions de COV anthropiques (adaptée d'après Liu et Liptak, 1997)..... 36
- Figure I-2 : Évolution des émissions de COVNM anthropiques entre (a) 1995 et (b) 2000 (Sources : EDGARV32 et EDGAR 32FT2000) ..... 39
- Figure I-3 : Répartition des émissions (en kt) de COVNM en France métropolitaine par secteur entre 1995 et 2003 (Source : CITEPA<sup>3</sup>) ..... 39
- Figure I-4 : Flux solaire parvenant in fine au sol (angle zénithal  $\theta = 0^\circ$ ) (adaptée d'après Seinfeld et Pandis, 1997)..... 43
- Figure I-5 : Structure verticale de l'atmosphère (adaptée d'après Lutgens et Tarbuck, 2001). 44
- Figure I-6 : Schéma illustrant les réactions principales des composés oxy-nitrés dans la troposphère (Jenkin et Clemitshaw, 2000)..... 46
- Figure I-7 : Schéma simplifié des mécanismes de formation des photo-oxydants impliquant les  $\text{NO}_x$  ..... 47
- Figure I-8 : Diagramme d'isopleths de concentration d'ozone (d'après Dodge, 1977)..... 52
- Figure I-9 : Schéma global et simplifié du cycle d'oxydation des COV induit par OH le jour et son impact sur l'ozone troposphérique (adapté d'après Doussin, 1998)..... 54
- Figure I-10 : Mécanisme d'oxydation nocturne des COV (d'après Le Bras et al., 1997)..... 56
- Figure I-11 : Comparatif des durées de vie de certaines familles de COV vis-à-vis de OH (traits bleus),  $\text{NO}_3$  (traits rouges),  $\text{O}_3$  (traits verts) et de la photolyse (traits noirs). Les valeurs des constantes de vitesse de réaction avec OH,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{O}_3$  à 298 K qui ont été utilisées sont issues de Doussin, 1998 ; de Atkinson et Arey, 2003 et de Laval-Szopa, 2003. Les vitesses de photodissociation sont issues de Atkinson, 2000 et de Moortgat, 2001. Les durées de vie sont calculées en utilisant les concentrations suivantes :  $[\text{OH}] = 2.10^6 \text{ molecule.cm}^{-3}$  ;  $[\text{NO}_3] = 5.10^8 \text{ molecule.cm}^{-3}$  et  $[\text{O}_3] = 7.10^{11} \text{ molecule.cm}^{-3}$ . Un tableau détaillé de toutes ces valeurs est présenté en Annexe A..... 58
- Figure II-1 : Chambres de simulation du CEAM<sup>1</sup> de Valence. (a) Vue extérieure – (b) Vue intérieure..... 65
- Figure II-2 : Chambre de simulation dure à irradiation artificielle du LISA<sup>2</sup> de Paris (d'après Doussin, 1998) ..... 66

Figure II-3 : Représentation de la chambre de simulation de l'EMD. (a) Photographie – (b) Vue schématique (d'après Turpin, 2004).....	69
Figure II-4 : Schéma représentant la chambre en verre servant à l'introduction des composés liquides ou solides .....	72
Figure II-5 : Schéma de fonctionnement du système d'injection "boucle à gaz + TCT". ① étape de remplissage ② étape de piégeage ③ étape d'injection .....	76
Figure II-6 : Schéma de principe du couplage "boucle à gaz – TCT – CPG – IRTF – FID" ...	77
Figure II-7 : Cellules à réflexions multiples – (a) Type White – (b) Type Herriott.....	80
Figure III-1 : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption - Avec $z$ la longueur d'absorption (cm) et $\alpha_{(v)}$ le coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ). .....	83
Figure III-2 : Types d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident .....	84
Figure III-3 : Représentation de l'énergie potentielle d'une liaison moléculaire en fonction de la distance interatomique. (a) modèle de l'oscillateur harmonique, (b) modèle de l'oscillateur anharmonique.....	85
Figure III-4 : Principe de base de la méthode CRDS. Les flèches représentant les différentes réflexions de l'impulsion laser. Les différents termes apparaissant sur la figure sont explicités dans le texte.....	92
Figure III-5 : Spectre dégénéré d'une cavité confocale. ....	96
Figure III-6 : Spectre en fréquence d'une cavité non-confocale ( $L \neq R_C$ ). La dégénérescence est levée et le spectre est quasi-continu. ....	96
Figure III-7 : Injection dynamique de la cavité. (a) Balayage de la fréquence du mode – (b) Balayage de la fréquence du laser .....	97
Figure III-8 : Schéma de principe de la cw-CRDS avec "injection par passage" (adapté d'après Romanini et al., 2005). PZT : Transducteur Piézo-Electrique ; MAO : Modulateur Acousto-Optique. ....	99
Figure III-9 : Illustration du phénomène de décroissance multi-exponentielle dû à la largeur de l'émission laser .....	102
Figure III-10 : Comparaison des largeurs de la raie laser (surface hachurée), des modes de la cavité (surface de couleur turquoise ou rouge) et raie d'absorption moléculaire (surface grisée). ....	103
Figure III-11 : Schéma de principe d'une diode laser .....	110
Figure III-12 : Principe de la cavité externe en configuration Littman/Metcalf. ....	111

- Figure III-13 : Courbe de réflectivité en fonction de la longueur d'onde et pour une incidence normale ( $0^\circ$ ) des miroirs Layertec de charge A0404025 ..... 113
- Figure III-14 : Couplage laser-cavité ..... 115
- Figure III-15 : Résultats d'une simulation sous LabVIEW pour le calcul des distances  $d_3$  et  $d_4$  ( $\lambda = 1508$  nm ; angle de divergence après  $L_1 = 2,6$  mrad ;  $R_c = 1$  m ;  $L = 70$  cm ; focale  $L_1 = 2$  mm ; focale  $L_2 = 30$  cm ; distance  $d_1 = 2,05$  mm ; distance  $d_2 = 8,2$  cm)..... 116
- Figure III-16 : Réponse spectrale de la photodiode avalanche - Gain = 10 - Température de fonctionnement =  $20^\circ\text{C}$  ..... 118
- Figure III-17 : Schéma de blocs du système de détection du montage cw-CRDS et du dispositif d'alimentation en gaz - (L : lentille, MAO : Modulateur Acousto-Optique, IO : Isolateur Optique) – Les flèches en trait plein représentent les connexions électriques, les flèches en pointillés représentent le cheminement du faisceau lumineux et les traits pointillés fins représentent les connexions par fibres optiques..... 120
- Figure III-18 : Interface du système d'acquisition et de commande entre le dispositif cw-CRDS et la carte d'acquisition analogique-digitale. VA : voie analogique, VD : voie de déclenchement, E : entrée et S : sortie. Les cases grisées correspondent aux tensions lues ou générées via la carte d'acquisition mais qui peuvent également être lues ou générées par des dispositifs annexes pour augmenter la vitesse d'acquisition des événements ringdown..... 121
- Figure III-19 : Organigramme du programme de contrôle du dispositif cw-CRDS et d'acquisition, d'enregistrement et traitement des données obtenues, réalisé sous LabVIEW 6.0. .... 123
- Figure IV-1 : Vue schématique des modes transverses  $\text{TEM}_{00}$  (a) et  $\text{TEM}_{01}$  (b) d'une cavité optique. Les photos de droite représentent la distribution de l'intensité lumineuse du faisceau laser sortant de la cavité. .... 128
- Figure IV-2 : Structure modale de la cavité optique – (a) cavité en cours d'alignement – (b) cavité alignée correctement. Le signal en pointillés représente la tension périodique triangulaire envoyée au piézo ou encore la variation de la longueur de la cavité en fonction du temps. .... 129
- Figure IV-3 : Structure modale de la cavité optique calibrée en fréquence ..... 130
- Figure IV-4 : Signal de décroissance non moyenné (x bleus), ajustement exponentiel décroissant sur les points expérimentaux (courbe rouge) et résiduel entre les deux courbes (courbe grise dont l'origine a été décalée pour plus de lisibilité). Le faisceau est dévié de la cavité au moment indiqué par la flèche ..... 131
- Figure IV-5 : Histogramme montrant la répartition des temps de déclin d'une série de données comprenant au départ 2500 valeurs et après élimination des valeurs aberrantes. La courbe en trait plein représente une distribution de Gauss. .... 132
- Figure IV-6 : Distributions gaussiennes de la répartition des temps de déclin. La courbe verte est identique à celle de la Figure IV-5 et correspond à la répartition sans moyennage, les

courbes bleue et rouge représentent respectivement la distribution des temps de déclin lorsque 5 et 10 signaux sont moyennés.....	133
Figure IV-7 : Effet du moyennage sur la précision du temps de déclin.....	134
Figure IV-8 : Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique (d'après Dalibert et Servant, 2000) .....	138
Figure IV-9 : Domaine du proche infrarouge – Région des harmoniques et des combinaisons de raies fondamentales .....	139
Figure IV-10 : Zones caractéristiques d'absorption dans le proche infrarouge pour quelques groupements fonctionnels (d'après Dana, 1999). .....	139
Figure IV-11 : Transitions de H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub> entre 1 et 2 μm (10000 à 5000 cm <sup>-1</sup> ) obtenues à partir de la base de données HITRAN. Les barres rouges représentent les transitions pour l'isotope le plus abondant et les barres bleues les transitions pour tous les autres isotopes. ....	140
Figure IV-12 : Spectre d'absorption de l'air simulé à partir des données HITRAN (2000) – P = 760 Torr – T = 296 K – H <sub>R</sub> = 50 % - [CO <sub>2</sub> ] = 365 ppm – [CO] = 80 ppb – [CH <sub>4</sub> ] = 1,4 ppm.....	143
Figure IV-13 : Possibilité de détection de quelques espèces stables, dans des concentrations typiques rencontrées dans l'atmosphère, pour des transitions appartenant au domaine du proche infrarouge et pour 3 sensibilités d'appareil différentes. Voir texte ci-dessus pour plus de détails et exemple de lecture. ....	146
Figure IV-14 : Comparaison des positions et des intensités relatives de deux spectres de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> autour de 1510nm – Courbe rouge : Spectre provenant de la base de données NIST – Courbe bleue : Spectre acquis en cw-CRDS avec 10 mTorr d'acétylène pur dans la cellule de mesure (moyennage de 50 signaux de décroissance par point du spectre, pas de moyennage des spectres).....	148
Figure IV-15 : Acquisition du profil de raie d'absorption de l'acétylène à 6619,74 cm <sup>-1</sup> (+ bleus) et ajustement Gaussien des données (trait plein bleu) – P = 78 mTorr. Le résidu entre ces deux profils est présenté en gris. ....	149
Figure IV-16 : Évolution du profil de la raie de l'acétylène pur à 6625,47 cm <sup>-1</sup> en fonction de la pression dans la cellule. Les croix représentent les points expérimentaux et les courbes les profils gaussiens ajustés.....	150
Figure IV-17 : Droite représentant l'absorption intégrée de la raie à 6625,47 cm <sup>-1</sup> en fonction de la concentration en C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> dans la cellule de mesure CRDS. Les barres d'erreurs horizontales correspondent à l'incertitude sur la lecture de la pression de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> dans la cellule soit ± 2 %. Les barres d'erreurs verticales ne prennent en compte que l'incertitude sur l'aire du profil gaussien qui a été ajusté sur les points expérimentaux.....	151
Figure IV-18 : Absorption maximale de la raie à 6625,47 cm <sup>-1</sup> en fonction de la concentration en C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> dans la cellule de mesure CRDS. Les points expérimentaux bleus ont été	

déterminés par la méthode du point fixe et les points rouges par la méthode de balayage rapide sur la raie. Seules les barres d'erreurs horizontales ont été représentées, elles correspondent à l'incertitude sur la pression mesurée dans la cellule ( $\pm 2$  %). ..... 152

Figure IV-19 : Comparaison d'un spectre cw-CRDS d'un échantillon d'air ambiant (+ bleus) à une pression de 9,5 Torr et à une température de  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  avec un spectre simulé à partir de la base de donnée HITRAN2004 en utilisant  $[\text{CO}_2] = 365$  ppmV et  $H_R = 40$  % (Courbe rouge). L'indexation des raies est celle proposée par HITRAN. Le résidu entre ces deux spectres est présenté sur le graphique inférieur. .... 154

Figure IV-20 : Photographie du dispositif cw-CRDS utilisant la diode laser à cavité externe comme source de radiation et permettant le couplage à la CSA. Le trajet du faisceau laser est représenté par les flèches rouges. MAO : Modulateur Acousto-Optique ; ECDL : Diode Laser à Cavité Externe. .... 156

Figure V-1 : Courbes d'étalonnage de l'acide acétique (courbe bleue) et de l'acide acétique deutéré-d1 (courbe rouge) réalisées par analyse chromatographique de solutions diluées. .... 164

Figure V-2 : Évolution des concentrations en acide acétique (courbe bleue ; axe des ordonnées de gauche) et en  $\text{CO}_2$  (courbe rouge ; axe des ordonnées de droite) au cours d'une réaction en chambre de simulation. Le temps  $t = 0$  correspond à l'introduction du  $\text{CH}_3\text{ONO}$  (précurseur de radicaux OH) dans l'enceinte réactionnelle. Les barres d'erreur sur les concentrations en acide acétique correspondent à la précision de 1,2 % calculée dans le paragraphe II.1.1.i et les barres d'erreurs sur les concentrations en  $\text{CO}_2$  correspondent à la précision de 0,3 % estimées dans le paragraphe II.1.1.ii. .... 168

Figure V-3 : Tracé de la quantité de  $\text{CO}_2$  formé en fonction de la quantité d'acide acétique ayant réagi pour une série de 8 expériences. Les droites pointillées représentent les différents rapports de branchement déterminés pour chacune des expériences individuelles et la droite en trait plein rouge représente le rapport de branchement moyen pour la série des 8 expériences. Voir le Tableau V-1 pour la correspondance des différents signes utilisés. .... 170

Figure V-4 : Chromatogramme ionique obtenu par l'analyse de la solution ayant piégé 148 litres du mélange réactionnel après 2 heures de réaction en chambre de simulation de l'acide acétique avec les radicaux hydroxyles. .... 174

Figure V-5 : (a) Tracé de la quantité de  $\text{CO}_2$  formé en fonction de la quantité d'acide acétique ayant réagi pour une série de 3 expériences. Les droites pointillées représentent les différents rapports de branchement déterminés pour chacune des expériences individuelles et la droite en trait plein rouge représente le rapport de branchement moyen pour la série des 3 expériences. (b) Même graphique pour la formation de HDO. Les différents signes utilisés sont expliqués dans le Tableau V-3. .... 176

▪ **Tableaux**

Tableau I-1 : Quelques dispositifs permettant la mesure de COV au niveau du sol (les méthodes optiques sont représentées par les lignes grisées) .....	37
Tableau I-2 : Facteur relatif de risque (par rapport au benzène) de quelques composés particulièrement nocifs pour la santé humaine .....	41
Tableau I-3: Gamme de concentration en NO <sub>x</sub> rencontrées dans quelques environnements particuliers (NRC, 1991 <sup>10</sup> ) .....	45
Tableau II-1 : Comparaison de 3 CSA souples et de celle de l'EMD .....	68
Tableau III-1 : Études menées avec la CRDS ou l'une de ses variantes directes et ayant des implications atmosphériques. Les références précédées d'un astérisque (*) correspondent à des mesures de terrain. ....	90
Tableau III-2 : Réflectivité maximale des miroirs dans différentes gammes du spectre lumineux.....	100
Tableau III-3 : Caractéristiques des sources optiques utilisées.....	112
Tableau V-1 : Conditions expérimentales initiales pour l'oxydation de l'acide acétique par les radicaux OH en chambre de simulation atmosphérique.....	169
Tableau V-2 : Comparaison des différents rapports de branchement obtenus pour la réaction d'oxydation de l'acide acétique par les radicaux hydroxyles.....	171
Tableau V-3 : Conditions expérimentales des deux séries de trois expériences ayant servies à déterminer le rapport de branchement moyen de la réaction d'oxydation de l'acide acétique partiellement deutéré (d <sub>1</sub> ) par les radicaux hydroxyles en chambre de simulation atmosphérique. ....	176

# Notations et Unités

## ▪ Unités des concentrations

Les concentrations des composés sont données dans ce document dans diverses unités :

- le ppb correspond à une entité (atome, radical, molécule) pour un milliard de molécules d'air.

Pour convertir cette unité en microgrammes par mètre cube, il faut multiplier les concentrations par le facteur  $k_{\mu\text{g}/\text{m}^3}$  suivant :

$$k_{\mu\text{g}/\text{m}^3} = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \cdot 10^{-3}$$

avec P la pression atmosphérique (Pa), T la température (K), M la masse molaire de l'entité étudiée (g/mol) et R la constante des gaz parfaits (= 8,315 J/K.mol).

Pour convertir cette unité en molécules par centimètre cube, il faut multiplier les concentrations par le facteur  $k_{\text{molécules}/\text{cm}^3}$  suivant :

$$k_{\text{molécules}/\text{cm}^3} = \frac{P \cdot N_A}{R \cdot T} \cdot 10^{-15}$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro (=  $6,023 \cdot 10^{23}$  molécules/mol).

- le ppm et le ppt sont des multiples du ppb :

$$1 \text{ ppb} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ ppm} = 1 \cdot 10^3 \text{ ppt}$$

## ▪ Unités de pression

En fonction de l'expérience réalisée et de l'utilisation, différentes unités de pression sont utilisées :

$$1 \text{ Torr} = \frac{1}{760} \text{ atmosphere (atm)} = \frac{1}{101325} \text{ Pascal (Pa)}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pascal (Pa)}$$

▪ **Unités de fréquence**

La principale caractéristique ondulatoire du rayonnement est sa fréquence  $\nu$  exprimée en Hertz (Hz). La longueur d'onde  $\lambda$  est la distance parcourue pendant un cycle complet, elle est reliée à la fréquence par :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

avec  $c$  la célérité de la lumière ( $= 3 \cdot 10^8$  m/s).

Le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  est calculé par la formule :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

il est souvent exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

# Liste des Acronymes

## Les organismes :

ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AEE	Agence Européenne de l'Environnement
CEAM	Centre Méditerranéen d'Etudes Environnementales
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique
EMD	Ecole des Mines de Douai
USTL	Université des Sciences et Technologies de Lille

## Les laboratoires :

LCSR	Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs
LISA	Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
PC2A	Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère
PhLAM	Physique des Lasers, Atomes et Molécules

## Les polluants :

COV	Composés Organiques Volatils
COVNM	Composés Organiques Volatils Non-Méthaniques
COVO	Composés Organiques Volatils Oxygénés
NO <sub>x</sub>	Oxydes d'azote
PAN	Nitrate de PeroxyAcétyle

## Les techniques :

CEAS	Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy
CPG ou GC	Chromatographie en Phase Gazeuse
CRDS	Cavity Ring Down Spectroscopy
Cw-CRDS	Continuous-wave Cavity Ring Down Spectroscopy
CSA	Chambre de Simulation Atmosphérique
DOAS	Spectroscopie d'Absorption Optique Différentielle
ECD	Détecteur à Capture d'Electron
EUPHORE	PHotoREacteur EUropéen
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
IRTF	InfraRouge à Transformée de Fourier
TCT	Thermodesorption Cold Trap

**Autres :**

MAO	Modulateur Acousto-Optique
APD	PhotoDiode à Avalanche
CLA	Couche Limite de l'Atmosphère
DFB	Distributed FeedBack
ECDL	Diode Laser à Cavité Externe
FWHM	Full Width at Half Middle
GBF	Générateur Basses Fréquences
IR	InfraRouge
ISL ou FSR	Intervalle Spectral Libre / Free Spectral Range
LD	Limite de Détection
NIR	Near InfraRed (proche infrarouge)
PZT	Transducteur Piézoélectrique
RDM	Régulateur de Débit Massique
TEM	Transverse Electromagnetic Mode

# Introduction générale



Depuis la formation de notre planète, son atmosphère a subi de profonds bouleversements tant au niveau de sa composition, que de la température qui y règne ou encore des processus chimiques qui y sont mis en jeu. Cependant, au cours des deux derniers siècles, avec le développement de la société, les perturbations de la composition atmosphérique ont été beaucoup plus rapides qu'auparavant dans l'histoire de l'humanité et les impacts de ces changements sur notre environnement se sont faits de plus en plus marquants au fil des années (Petit *et al.*, 1999 ; Mann *et al.*, 1999). Ainsi, pluies acides, pollution photochimique, destruction de la couche d'ozone stratosphérique ou encore modification du climat de la planète font maintenant partie de notre quotidien et sont devenus des sujets grandissants de préoccupation et d'intérêt pour la communauté scientifique.

Étrangement, les effets précités ne sont pas imputables à une variation des composés majeurs de l'atmosphère. En effet, vapeur d'eau mise à part, les concentrations en gaz qui représentent environ 99,9 % de l'atmosphère terrestre (azote, oxygène et gaz rares) sont restées quasiment constantes depuis au moins aussi longtemps que l'Homme vit sur la planète. Les vrais responsables sont en fait des composés à l'état de traces, dont les teneurs atmosphériques ont été profondément perturbées depuis la révolution industrielle (XIX<sup>ème</sup> siècle).

Par exemple, le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>, dont les émissions atmosphériques mondiales ont été multipliées par soixante depuis 150 ans (Lefson *et al.*, 1999), est en partie responsable des phénomènes de pluies acides et de corrosion des métaux et de la pierre. Les composés chlorofluorocarbonés ou CFC, absents de l'atmosphère jusqu'au milieu du siècle dernier, mais très largement utilisés jusque dans les années 1990, appauvrissent la couche d'ozone stratosphérique. Mais aussi, les oxydes d'azote NO<sub>x</sub> qui associés aux composés organiques volatils COV, agissent directement sur la pollution photo-oxydante en augmentant le niveau de fond en ozone dans la troposphère (hausse d'environ 1 % par an dans l'hémisphère Nord).

Malgré de nombreuses études physico-chimiques effectuées depuis un demi-siècle, les phénomènes de pollution de l'air restent encore mal connus et mal caractérisés du fait de leur complexité. Notre besoin de compréhension et de maîtrise de ces problèmes environnementaux majeurs appelle donc des réponses à plusieurs questions. Quelles sont les principales sources émettrices de composés à l'état de traces ? Comment ces derniers sont-ils transportés dans l'atmosphère ? Quels sont leurs impacts directs et indirects sur les différents biotopes terrestres ? Comment réagissent-ils sous l'action du rayonnement solaire et/ou d'autres composés ?

Pour parvenir à des actions réellement efficaces, il est donc nécessaire de connaître et de comprendre les processus générant la pollution, d'identifier et de quantifier les espèces chimiques mises en jeu et la manière dont elles agissent entre elles en fonction des conditions atmosphériques auxquelles elles sont soumises (température, pression, influence du rayonnement solaire).

Pour tenter de répondre à ces nombreuses questions, les chercheurs en sciences de l'environnement ont besoin de dispositifs permettant de recréer et d'étudier des systèmes réactionnels dans des conditions simplifiées et contrôlées. Mais, ils ont également besoin d'outils performants permettant de détecter des espèces en très faibles concentrations, que ce soit directement dans l'atmosphère ou au laboratoire.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de recherche. Il a été mené conjointement au sein de deux laboratoires de l'Université des Sciences et Technologies de Lille : le laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules (PhLAM) et le laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) et au sein du département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (EMD). Le thème central de ce travail est le développement d'une technique de spectroscopie d'absorption dans le proche infrarouge (PIR, domaine de longueur d'onde compris entre 800 et 2500 nm) par mesure des pertes d'une cavité optique, technique plus connue sous sa désignation anglaise de Cavity Ring-Down Spectroscopy ou sous l'acronyme CRDS, et son application à la mesure de polluants dans une chambre de simulation atmosphérique (CSA). Cette dernière est installée à l'Ecole de Mines de Douai et son utilisation permet d'étudier le processus chimique d'oxydation d'un COV dans sa globalité (vitesse de réaction, produits finaux et intermédiaires formés, répartition des différentes voies d'un mécanisme en compétition, etc.).

Jusqu'à présent, les méthodes d'analyse associées à la CSA reposent sur des techniques chromatographiques qui nécessitent un prélèvement et une préconcentration des échantillons. L'étape de prélèvement d'un échantillon gazeux peut s'avérer délicate et entraîner un biais lors de son analyse (adsorption d'un composé sur la ligne de prélèvement par exemple). De plus, l'ensemble de ces manipulations s'avèrent coûteuses en temps. Or, le but des études en CSA est de rendre compte des mécanismes de dégradation de COV dans les conditions proches de celles rencontrées dans la troposphère, ce qui peut être difficile si un suivi en temps réel des espèces de départ ou des produits formés n'est pas réalisable ou du moins si le pas de temps d'échantillonnage est trop élevé.

La technique originale que nous nous proposons de mettre en place devrait permettre de répondre à ce besoin.

Ce manuscrit s'articulera de la façon suivante :

Le premier chapitre sera consacré à l'exposé de la problématique de l'étude. Nous nous attacherons tout d'abord à exposer de façon synthétique l'état des connaissances actuelles concernant les composés organiques présents dans l'atmosphère. Puis, la seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la réactivité en phase gazeuse de ces divers composés. Enfin, nous tenterons de dégager les points encore mal connus de la chimie atmosphérique et exposerons en détails les objectifs généraux de ce travail.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons notre dispositif expérimental de base, c'est-à-dire la chambre de simulation atmosphérique de l'EMD ainsi que le dispositif analytique qui lui est associé. Ceci nous permettra de mettre en relief les limites de cet ensemble expérimental et de présenter les solutions qui peuvent être apportées par une méthode optique d'analyse telle que la technique CRDS.

Dans le troisième chapitre, le principe de la technique CRDS sera présenté. Nous détaillerons les étapes de conception et présenterons les choix spécifiques qui ont été effectués en cours d'installation.

Dans le quatrième chapitre, les essais de caractérisation et de validation du dispositif CRDS, qui ont été menés au sein du laboratoire PhLAM, seront présentés. Ils nous permettront de dégager les caractéristiques essentielles de l'appareil et d'en déduire ses performances et ses limites pour les mesures de concentrations d'entités moléculaires.

Enfin, dans le dernier chapitre, deux études effectuées en CSA couplée au dispositif CRDS comme moyen d'analyse seront exposées. La première étude concerne l'oxydation de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) par les radicaux hydroxyles et la seconde l'oxydation d'un isotopomère de l'acide acétique,  $\text{CH}_3\text{COOD}$ , par les mêmes radicaux. Ces deux études ont été menées afin de déterminer la part de chacune des voies réactionnelles en compétition lors de la première étape de l'oxydation mais aussi afin de déterminer les produits formés *in fine*.

# Chapitre I : Contexte

atmosphérique et introduction aux

phénomènes de pollution

troposphérique impliquant les COV



L'atmosphère est le siège de très nombreuses réactions chimiques. Elle est composée d'un grand nombre d'espèces dont certaines, bien que très minoritaires jouent, par leur présence, un rôle capital sur la qualité de l'air et sur les écosystèmes. C'est le cas notamment des composés organiques volatils (COV) qui y jouent un rôle central (Houweling *et al.*, 1998).

Le sujet ne peut donc être abordé sans rappeler un certain nombre d'informations sur la chimie troposphérique des COV. Ce chapitre permettra dans un premier temps de cerner les problèmes liés aux COV et dans un second temps de présenter le contexte général de notre étude en nous basant sur d'autres travaux de recherche.

## **I. Les COV : une grande famille de polluants**

### I.1. Définitions

#### *I.1.1. Pollution*

Le terme *pollution* regroupe les actions non-spontanées et les mécanismes physico-chimiques dont la conséquence directe est une dégradation de notre environnement. Actuellement, la pollution de l'air fait l'objet de définitions différentes, suivant les pays et parfois même suivant les organismes qui sont en charge de ce problème. Certaines définitions, comme celle donnée dans la loi indienne sur l'environnement du 23 mai 1986, reposent sur le principe que toute modification de la "composition normale" de l'air est une pollution atmosphérique. D'autres, comme la loi canadienne sur l'environnement (1999), y ajoutent des notions de gênes ou de nocivités dues aux composés qui ont modifié cette composition.

Ainsi, la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (1997)<sup>1</sup> donne cette définition : "*Constitue une pollution atmosphérique l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives*".

Cette définition prend en compte les émissions dues à l'action humaine mais ne prend pas en compte les sources biotiques (sources naturelles comme les végétaux, l'érosion des sols, les volcans, etc.) qui bien que non contrôlables, sont aussi des sources d'émissions polluantes.

---

<sup>1</sup> Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996, dite loi Lepage parue au Journal Officiel de la République française le 1<sup>er</sup> janvier 1997. Disponible sur : <http://www.legifrance.gouv.fr>

Il existe des espèces polluantes émises directement dans l'atmosphère par les activités anthropiques ou naturelles, ce sont les *polluants primaires*. Ils comprennent entre autres, les oxydes d'azote (NO, NO<sub>2</sub> - cf. § II.3.1) ; les composés organiques volatils COV (hydrocarbures, composés chlorés et oxygénés - voir partie suivante), les oxydes de carbone (CO, CO<sub>2</sub>) et les composés soufrés (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc.).

D'autres comme l'ozone, l'un des polluants atmosphériques parmi les plus connus, ne sont pourtant pas émis par l'homme. Ce sont des *polluants secondaires*, c'est-à-dire qu'ils sont formés par réactions chimiques entre d'autres espèces. C'est également le cas d'espèces comme le nitrate de peroxyacétyle (PAN), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> ou encore HNO<sub>2</sub> (cf. § II.3.1).

### *1.1.2. Composés organiques volatils (COV)*

Les composés organiques volatils regroupent une multitude de substances et ne correspondent pas à une définition très rigoureuse. La plupart des définitions reposent sur les propriétés physico-chimiques de ces composés. Les propriétés généralement prises en compte sont la pression de vapeur saturante ou encore la température d'ébullition. Selon la directive européenne du 11 mars 1999<sup>2</sup>, un COV est défini de la façon suivante : "*tout composé organique (composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques) ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières*". Les chimistes de l'atmosphère ont pris l'habitude de regrouper sous ce terme les composés dont la pression de vapeur saturante leur permet d'être en quantité non négligeable dans l'atmosphère. Quelques restrictions aux définitions précédentes peuvent être émises. Ainsi, le méthane (CH<sub>4</sub>) est souvent exclu de la classe des COV car il est produit par des sources différentes (sources agricoles ou naturelles) et il est émis dans des quantités beaucoup plus importantes que les COV. En outre, son influence sur l'environnement est différente de celle des COV. En effet, à cause de sa très longue durée de vie, la problématique qu'il affecte est celle de l'effet de serre alors que les COV ont plus spécifiquement un impact sur la pollution photochimique. L'appellation COVNM (Composés Organiques Volatils Non-Méthaniques) est donc utilisée. Les composés chlorofluorocarbonés (CFC ou fréons) sont eux aussi exclus de cette classe car

---

<sup>2</sup> Directive du Conseil n° 1999/13/CE du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations. Disponible sur : <http://aida.ineris.fr/textes/directives/text0509.htm>

la problématique qu'ils affectent est plutôt celle de l'appauvrissement en ozone de la stratosphère au niveau des pôles (Farman *et al.*, 1985).

La définition même des composés organiques volatils implique une grande diversité chimique, tant en ce qui concerne leurs sources, leurs abondances, leurs réactivités ou encore les chaînes d'oxydations qu'engendre leur dégradation. Les COVNM sont généralement répartis par famille en fonction de leurs groupes fonctionnels et jusqu'à présent un inventaire d'un demi-millier de composés différents a pu être dressé (Rafson, 1998).

## I.2. Sources et émissions de COV

### I.2.1. Sources

Les COV présents dans l'atmosphère peuvent avoir des origines différentes : le milieu naturel, les activités humaines et la formation dans l'atmosphère comme produits de transformation d'autres COV.

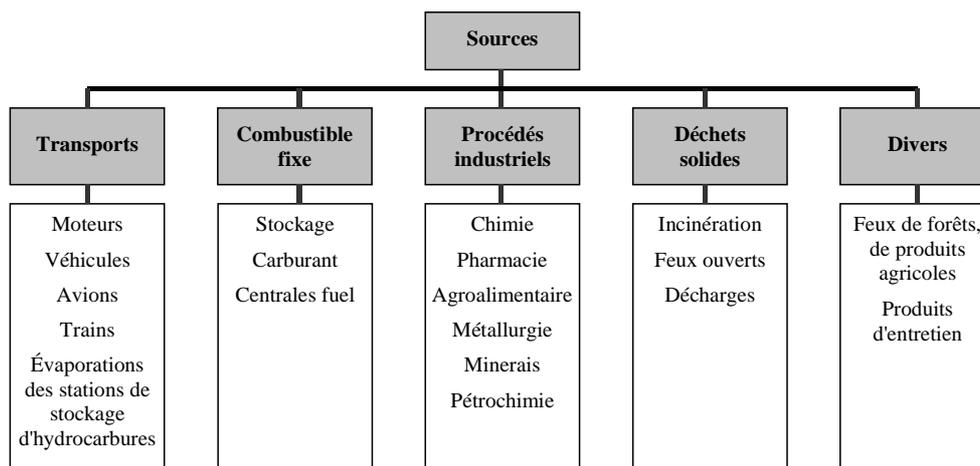
#### i. Sources biotiques

Les COV biotiques sont émis dans l'atmosphère à partir de sources d'origine marine ou terrestre. Ces émissions sont liées à la végétation terrestre et océanique, à l'activité des organismes présents dans le sol, aux feux de biomasse, à l'activité des volcans, aux fuites de gaz naturel, aux aérosols marins. Mais, les émissions des plantes terrestres représentent de loin, la plus grande source de COV biotiques. En effet, selon Guenther *et al.* (1995), 71 % des COV biotiques émis annuellement à l'échelle du globe proviennent des arbres, 17 % des arbustes, 10 % des cultures, et seulement 0,4 % sont d'origine océanique.

#### ii. Sources anthropiques

Comme le montre la Figure I-1, les émissions de COV anthropiques résultent des activités liées :

- aux transports routiers : gaz d'échappement, évaporation de carburant lors de son stockage, de sa distribution ou de son utilisation ;
- aux secteurs industriels : rejets au niveau des cheminées, fuites de production ;
- au secteur résidentiel et tertiaire : chauffage, utilisation de solvants.



*Figure I-1* : Inventaire de quelques sources d'émissions de COV anthropiques (adaptée d'après Liu et Liptak, 1997)

### iii. Sources indirectes

Dans l'atmosphère, les COV biotiques ou anthropiques vont subir des transformations chimiques et/ou physiques qui vont mener bien souvent à la formation d'autres composés organiques. Cet aspect sera abordé plus longuement dans la troisième partie de ce chapitre (cf. III).

#### *1.2.2. Mesures dans l'air ambiant*

De nos jours, il existe diverses techniques permettant d'identifier et de quantifier les COV dans l'environnement ou sur des sites spécifiques (cf. Tableau I-1). Plusieurs approches sont possibles en fonction de la complexité du mélange, de la concentration des molécules ou encore du besoin d'une analyse ponctuelle ou d'un suivi continu de l'émission gazeuse. Aussi, il est souvent nécessaire d'employer des techniques complémentaires puisque qu'il n'existe pas de dispositifs alliant sensibilité, sélectivité, versatilité, rapidité et mobilité. Actuellement, les efforts sont portés sur le développement des méthodes optiques, qui répondent aux critères requis pour la mesure de COV dans l'air et plus particulièrement des composés oxygénés.

**Tableau I-1** : Quelques dispositifs permettant la mesure de COV au niveau du sol (les méthodes optiques sont représentées par les lignes grisées)

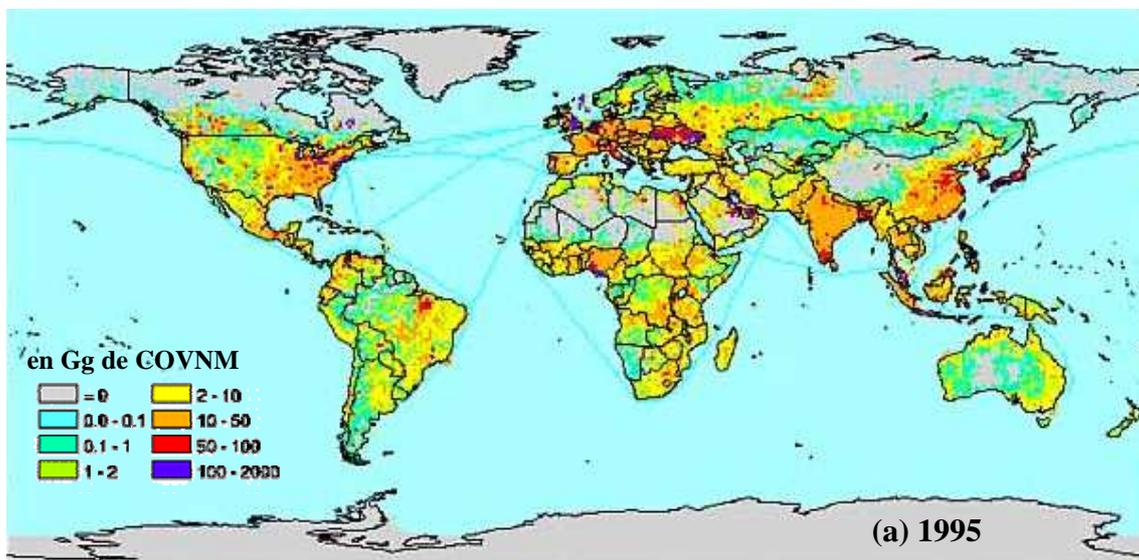
<b>Dispositifs</b>	<b>Type d'analyse</b>	<b>Résolution spatiale</b>	<b>Résolution Temporelle</b>	<b>COV organiques visés</b>
Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)	<i>on-line</i> et séquentielle ou prélèvement (canisters, tube actif, tube passif, etc.)	locale	intégrée sur le temps du prélèvement	hydrocarbures (Badol <i>et al.</i> , 2004) et composés chlorés (Tomas <i>et al.</i> , 2004)
Spectroscopie de fluorescence ou de phosphorescence	<i>on-line</i>	locale	temps réel	composés aromatiques et HAP (Fletcher <i>et al.</i> , 2002)
Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)	prélèvement sur cartouche imprégnée	locale	intégrée sur le temps du prélèvement	composés carbonylés (Sirju et Shepson, 1995)
Spectroscopie d'Absorption Différentielle (DOAS)	continue	100 m à quelques km	temps réel	benzène, toluène, formaldéhyde (Fréjafon et Fiévet, 2003)
Spectrométrie de masse	<i>on-line</i> et séquentielle ou prélèvement	locale	temps réel	composés aromatiques (Warneke <i>et al.</i> , 2001)
LIDAR	continue	cartographie 3 dimensions	temps réel	benzène, toluène, xylènes (Frégaton et Fiévet, 2003)
Biocapteurs	<i>on-line</i>	locale	intégrée sur le temps du prélèvement	fomaldéhyde, méthanol (Podola <i>et al.</i> , 2004)
Spectroscopie IRTF	continue	locale	temps réel	benzène, toluène, xylènes, composés chlorés, 1,3-butadiène (Fateley <i>et al.</i> , 1995)
"Nez électronique"	continue	locale	temps réel	alcools, cétones, aromatiques (Srivastava, 2003)
Spectroscopie par diode laser accordable (TDLAS)	continue	locale	temps réel	formaldéhyde, 1,3-butadiène (Dusanter <i>et al.</i> , 2002), acide formique
Spectrométrie à mobilité ionique	<i>on-line</i> et séquentielle ou prélèvement	locale	temps réel	alcools, toluène, xylènes (Eiceman, 2002)
Cavity ring-down spectroscopy (CRDS)	continue	locale si prélèvement ou intégrée sur la taille de la cavité	temps réel	Voir Chapitre III

### 1.2.3. Émissions

En 1998, les émissions de COV au niveau de l'Union européenne (15 états membres) étaient estimées à environ 1,1 Mt/an dont environ 15 % pour la France (Source : CITEPA<sup>3</sup>). Elles sont d'environ 1250 Mt/an au niveau planétaire dont 90 % sont attribuées aux sources naturelles et 10 % aux sources anthropiques (Atkinson, 2000). Cependant, dans les régions

<sup>3</sup> Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique. Données disponibles sur : <http://www.citepa.org/>

industrielles, la contribution des sources anthropiques est souvent majoritaire. A titre d'exemple, les émissions biogéniques en France ne représentent en moyenne que 50 % des émissions totales de COV (Source : CITEPA<sup>3</sup>). D'après la Figure I-2, les émissions de COV anthropiques entre 1995 et 2000 ont tendance à diminuer dans les régions anciennement industrialisées (USA, Europe de l'Ouest par exemple) et à augmenter dans les zones en voie de développement ou dont le développement économique est en plein essor (Chine, Amérique du Sud). Ceci peut s'expliquer d'une part par les politiques environnementales qui s'appuient sur des protocoles et déclarations visant à réduire les émissions de gaz polluants dans les pays industrialisés (Convention de Genève, 1979<sup>4</sup> ; Protocole de Göteborg, 1999<sup>5</sup> ; directive européenne sur les plafonds d'émissions nationaux, 2001<sup>6</sup>, par exemple) et d'autre part par la croissance démographique et économique rapide des autres pays.



<sup>4</sup> Convention de Genève ou Convention de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies sur la pollution atmosphérique à longue distance. Identifiée par le sigle UNECE / LRTAP, adoptée le 13 novembre 1979.

<sup>5</sup> Protocole de Göteborg du 1<sup>er</sup> décembre 1999, dit protocole "multi polluants, multi effets".

<sup>6</sup> Directive 2001/81/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2001 fixant des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques, identifiée par le sigle NEC.

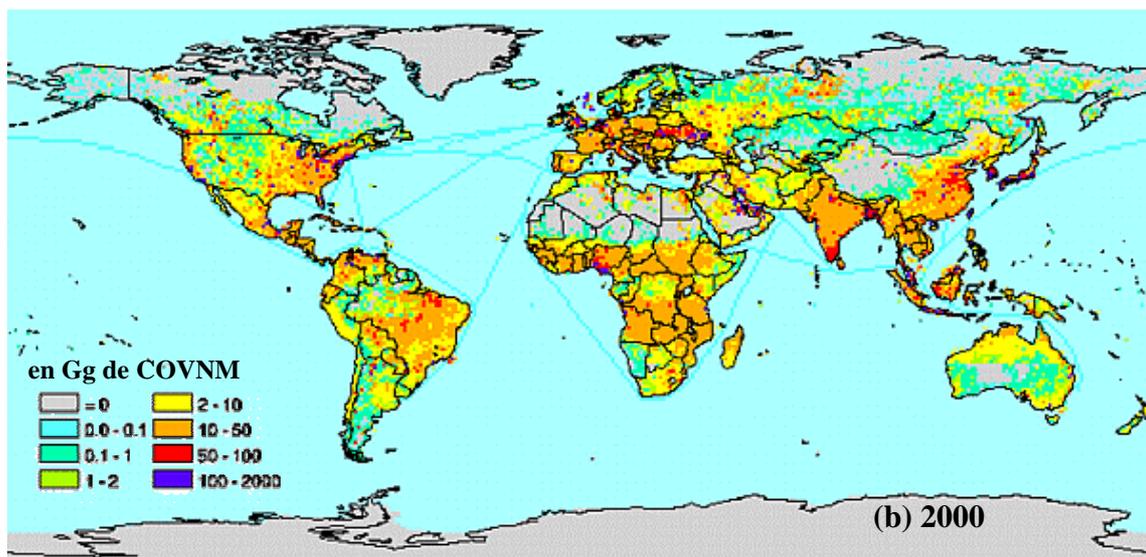


Figure I-2 : Évolution des émissions de COVNM anthropiques entre (a) 1995 et (b) 2000 (Sources : EDGARV32 et EDGAR 32FT2000<sup>7</sup>)

Comme le montre la Figure I-3, au niveau français, la tendance des émissions de COVNM est à la baisse (environ - 33 % depuis 1995). Globalement, ce sont surtout les progrès dans le secteur des transports qui ont le plus contribué à cette diminution (améliorations techniques et pose de pots catalytiques), avec environ deux tiers d'émissions en moins depuis 1995. En revanche, la contribution des autres sources est relativement stable au cours du temps.

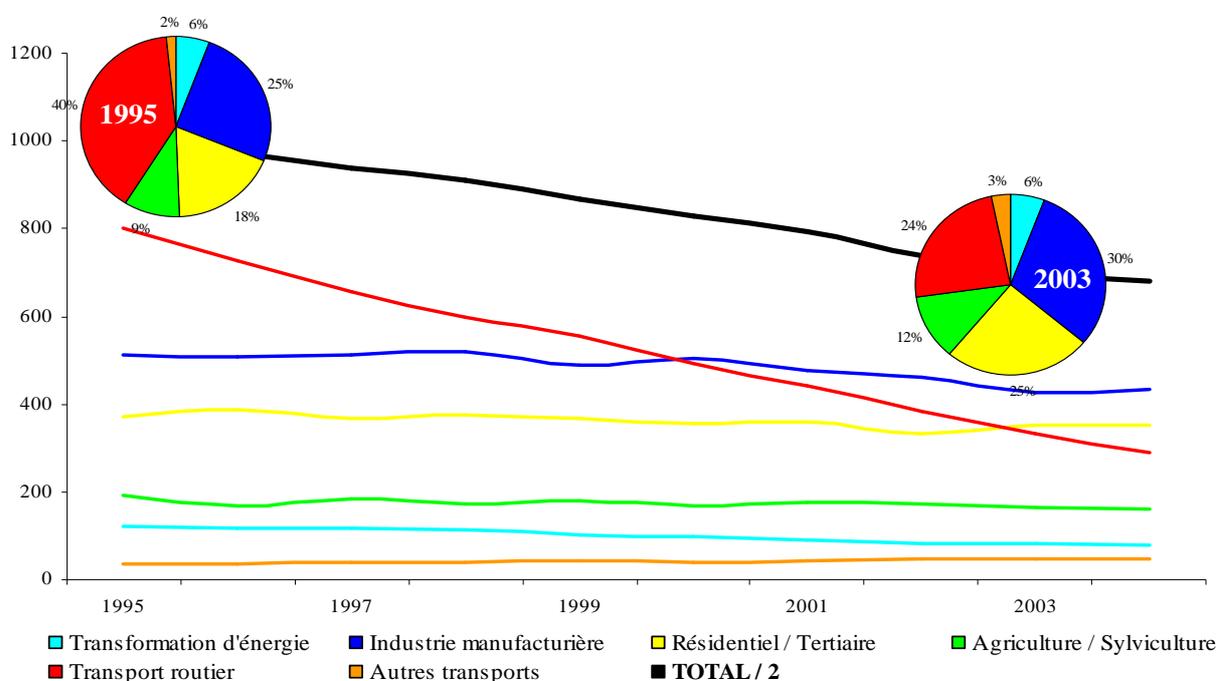


Figure I-3 : Répartition des émissions (en kt) de COVNM en France métropolitaine par secteur entre 1995 et 2003 (Source : CITEPA<sup>3</sup>)

<sup>7</sup> Emission Database for Global Atmospheric Research. Données disponibles sur : <http://www.mnp.nl/edgar/>

Les familles de composés qui participent le plus fortement aux émissions nationales totales sont les alcanes, les alcènes et les composés aromatiques. Ainsi par exemple, ces derniers représentent en moyenne 45 % des COV. Ces émissions sont constituées en majorité par le benzène, le toluène, les xylènes et l'éthylbenzène produits très majoritairement émis par les véhicules (diesel et surtout essence).

#### *1.2.4. Impacts des COV*

Les COV ont, d'une part, un effet non négligeable sur la santé humaine et, d'autre part, une influence notable sur l'équilibre du milieu atmosphérique.

##### i. Effets sanitaires

Selon l'Agence américaine pour la Protection de l'Environnement (US-EPA<sup>8</sup>), une centaine de COV sont présents à des concentrations suffisantes dans l'atmosphère pour avoir un impact sur la santé humaine. Ainsi, il faut distinguer les effets dus à une exposition aiguë à de fortes doses de composés (gêne olfactive, problèmes d'irritations, troubles respiratoires et/ou cardiaques, atteintes du système nerveux, etc.), des effets à long terme liés à des expositions chroniques à de faibles doses (cancers, altérations génétiques, etc.). Il est difficile de définir des valeurs limites d'exposition car les effets à long terme de ces composés ne sont que partiellement connus.

Le benzène est le seul COV dont la concentration atmosphérique est soumise à réglementation<sup>9</sup>. Aussi pour évaluer le risque sanitaire d'un autre composé, l'une des pratiques les plus courantes est de l'assimiler au benzène. Puis, on peut calculer, selon la formule [I.1], un facteur relatif de risque en utilisant les valeurs de concentration moyenne dans l'atmosphère ainsi que les facteurs de risque publiés par l'US-EPA<sup>8</sup>. Ces derniers représentent la probabilité qu'un individu développe un cancer après une exposition en continu pendant 70 ans au polluant.

$$\text{facteur risque relatif benzène} = \frac{\text{concentration composé} \times \text{facteur risque}_{\text{US-EPA composé}}}{\text{concentration}_{\text{réglementée benzène}} \times \text{facteur risque}_{\text{US-EPA benzène}}}$$

<sup>8</sup> United States Environmental Protection Agency. Données disponibles sur : <http://www.bt.cdc.gov/chemical/>

<sup>9</sup> Directive 2000/69/CE concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant.

Ainsi à titre d'exemple, le Tableau I-2 donne les facteurs relatifs de risque dans différents types d'environnement, pour le formaldéhyde et le 1,3-butadiène qui sont deux composés dont la nocivité est fortement soupçonnée.

*Tableau I-2* : Facteur relatif de risque (par rapport au benzène) de quelques composés particulièrement nocifs pour la santé humaine

Composé	Teneur moyenne annuelle	Type d'environnement	Facteur de risque US-EPA <sup>8</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>-1</sup>	Risque relatif par rapport au benzène
Benzène	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 1,55 ppb (Troussier <i>et al.</i> , 2004)	Urbain (avenue du Prado, Marseille - France)	$7,8 \cdot 10^{-6}$	1
Benzène	8,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 2,6 ppb (Borbon <i>et al.</i> , 2003)	Urbain (boulevard de la Liberté, Lille - France)	$7,8 \cdot 10^{-6}$	1,7
Benzène	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 0,16 ppb (Borbon <i>et al.</i> , 2004)	Rural (Est de la France)	$7,8 \cdot 10^{-6}$	0,1
1,3-butadiène	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 0,22 ppb (Troussier <i>et al.</i> , 2004)	Urbain (avenue du Prado, Marseille - France)	$3 \cdot 10^{-5}$	0,4
1,3-butadiène	1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 0,4 ppb (Borbon <i>et al.</i> , 2003)	Urbain (boulevard de la Liberté, Lille - France)	$3 \cdot 10^{-5}$	0,8
1,3-butadiène	0,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 0,01 ppb (Borbon <i>et al.</i> , 2004)	Rural (Est de la France)	$3 \cdot 10^{-5}$	0,02
Formaldéhyde	1,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 1,05 ppb (Sakai <i>et al.</i> , 2004)	Urbain (Uppsala - Suède)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,4
Formaldéhyde	8,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 6,72 ppb (Sakai <i>et al.</i> , 2004)	Atmosphère intérieure (milieu urbain Uppsala - Suède)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	2,6

Le Tableau I-2 montre que les risques sanitaires encourus par un individu sont très variables en fonction de l'environnement où il séjourne et de la nature des composés auxquels il est exposé. La disparité environnement urbain / environnement rural, est très marquée pour le benzène mais, elle l'est encore plus pour le 1,3-butadiène. Par exemple, le risque d'une exposition prolongée au 1,3-butadiène, peut être jusqu'à cinquante fois plus important pour un individu habitant dans une grande agglomération que pour un individu habitant en zone rurale. De plus, on remarque que les composés présents à l'intérieur des lieux de vie (bureaux, habitations, voitures, etc.) représentent un réel danger et qu'ils doivent par conséquent faire l'objet d'une attention particulière, d'autant plus encore qu'à l'heure actuelle nous passons environ 90 % du temps d'une journée en atmosphère intérieure (Pennequin-Cardinal, 2005).

## ii. Effets environnementaux

Les COV ont des effets directs sur la végétation. Ils induisent notamment des perturbations des étapes de croissance. Par exemple, l'exposition à des composés chlorés entraîne la nécrose des feuilles et la mort prématurée des plantes. En revanche, l'exposition à l'éthylène permet aux plantes de croître plus rapidement et modifie les rendements (Cape, 2003).

De plus, comme les COV interviennent largement dans le processus de formation de l'ozone et dans celui d'autres polluants secondaires de la basse troposphère, ils représentent donc un impact indirect sur les écosystèmes et les bâtiments (corrosion de la pierre et des métaux, vieillissement prématuré des matières plastiques ; Le Cloirec, 1998).

Enfin, les COV, en se dégradant, contribuent à la formation de gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_3$ , etc.). Ils contribuent ainsi de façon indirecte, à la perturbation de la température et donc du climat de notre planète.

Nous tenterons dans les parties suivantes, de résumer les processus physico-chimiques majeurs jouant un rôle dans la troposphère, de présenter les composés qui y contribuent le plus et de mettre en évidence les effets majeurs sur la chimie atmosphérique globale.

## II. Rappels de chimie troposphérique

### II.1. Spectre solaire

Le rayonnement solaire vu de la Terre peut être assimilé à celui d'un corps noir chauffé à la température de la photosphère  $T \sim 5800 \text{ K}$  (cf. Figure I-4). Le rayonnement émis, appelé flux radiatif  $\Psi(\lambda)$  est régi par la loi de Planck :

$$\Psi(\lambda) = \left( \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \right) \cdot \left[ \exp\left( \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right]^{-1}$$

où  $\Psi(\lambda)$  est donné en  $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  ou en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$  ;  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) ;  $k$  est la constante de Boltzmann ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide ( $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Le flux solaire disponible au sommet de l'atmosphère est ensuite altéré en intensité et en longueur d'onde du fait de l'absorption par les molécules et les particules et à cause des diffusions de Mie et de Rayleigh, suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-t(\lambda) \cdot m}$$

où  $t(\lambda)$  est le coefficient d'atténuation et  $m$  la masse d'air traversée. Finalement, après avoir traversé les différentes couches de l'atmosphère, au niveau du sol le flux solaire a été largement modifié (cf. Figure I-4).

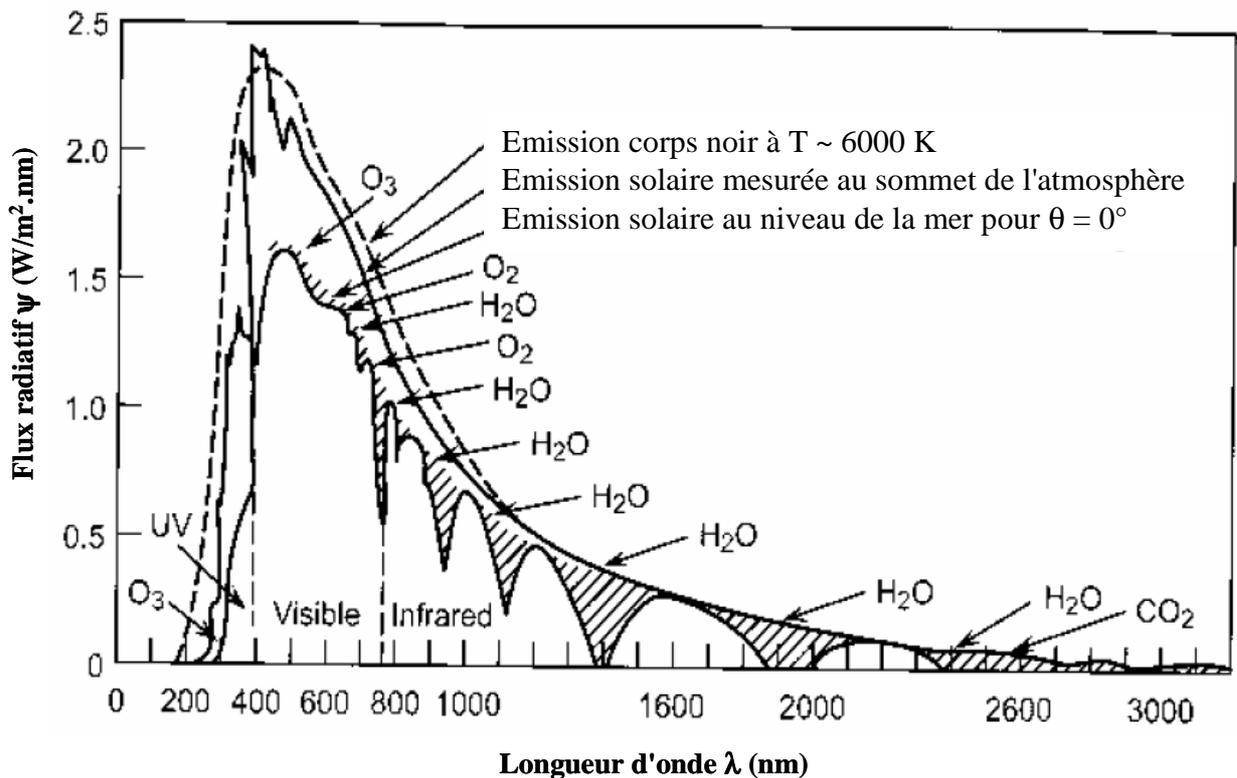


Figure I-4 : Flux solaire parvenant *in fine* au sol (angle zénithal  $\theta = 0^\circ$ ) (adaptée d'après Seinfeld et Pandis, 1997)

## II.2. Couches de l'atmosphère et troposphère

L'atmosphère terrestre peut être découpée en plusieurs couches horizontales en fonction du gradient de température observé (cf. Figure I-5). La troposphère est la partie de l'atmosphère terrestre dans laquelle nous vivons et dans laquelle les composés chimiques sont émis par les activités humaines. La troposphère s'étend de la surface de la Terre à la tropopause dont l'altitude est comprise entre 10 et 18 km en fonction de la latitude et de la saison (plus élevée aux tropiques et plus basse dans les régions polaires l'hiver). La troposphère est généralement caractérisée par un gradient négatif de température (température

moyenne au sol de 289 K et entre 210 et 215 K au niveau de la tropopause). La pression diminue aussi avec l'altitude, elle va de 1013 hPa en moyenne au niveau de la surface terrestre à 140 hPa à une altitude de 14 km. Elle est plus dense que les couches supérieures de l'atmosphère et contient jusqu'à 75 % de sa masse totale. La troposphère se divise elle-même en plusieurs couches, la couche limite atmosphérique (CLA), la couche d'inversion et la troposphère libre. La CLA est la partie de l'atmosphère directement sous l'influence des processus de surface (Stull, 1994).

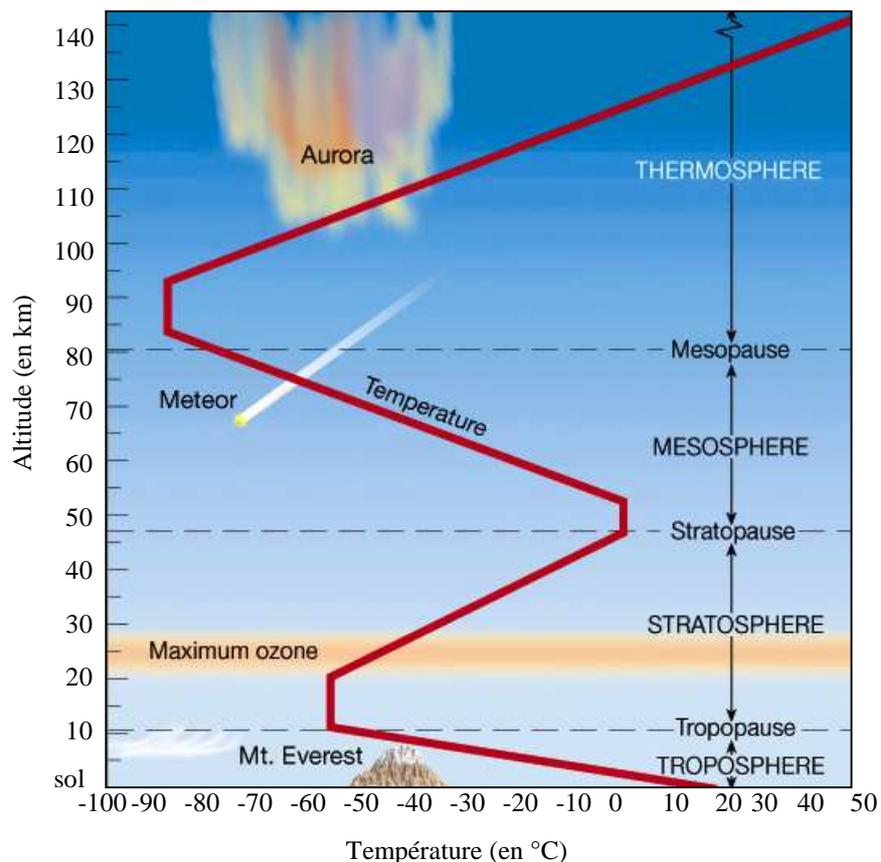


Figure I-5 : Structure verticale de l'atmosphère (adaptée d'après Lutgens et Tarbuck, 2001)

La troposphère est un mélange relativement uniforme composé de 78 % d'azote ( $N_2$ ), 21 % d'oxygène ( $O_2$ ), 1 % d'argon (Ar) et de 0,036 % de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). A cela, il faut ajouter une part de vapeur d'eau variable selon l'altitude et la température ainsi que d'infimes quantités de divers gaz à l'état de trace (COV, ozone, oxydes d'azote et de soufre, etc.), mais aussi de fines particules. Sous l'action de la lumière solaire (cf. § II.1), ces espèces peuvent être photolysées et vont ainsi participer à l'initiation des processus de transformations chimiques. La quasi-totalité des réactions chimiques en phase gazeuse, dans la troposphère, provient d'un mécanisme radicalaire. Ces radicaux libres sont formés par coupure

homolytique des liaisons chimiques soit par photochimie, soit par réaction avec les principaux oxydants présents dans la troposphère : radicaux hydroxyles et nitrates, ozone principalement formé à partir de la photolyse de  $\text{NO}_2$ . Toutes ces espèces qui jouent une action prépondérante dans les phénomènes de chimie atmosphérique, seront examinées plus en détail dans la partie suivante.

### II.3. Espèces impliquées dans les mécanismes troposphériques en phase gazeuse

#### II.3.1. Oxydes d'azote

##### i. Sources d'émission

Les oxydes d'azote  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  sont émis dans la troposphère par plusieurs sources biotiques et anthropiques (Lee *et al.*, 1997 ; Olivier *et al.*, 1998 ; CITEPA<sup>3</sup>). La source la plus importante, principalement sous forme de  $\text{NO}$ , résulte des processus de combustion à haute température de combustible fossile et contribue à environ 40 % des émissions globales. Les sources plus ponctuelles mais non négligeables proviennent des feux de biomasse, des processus initiés par la foudre ou encore de processus microbiologiques dans les sols.

Le Tableau I-3 donne les intervalles de concentration en  $\text{NO}_x$  rencontrés dans l'air ambiant de différents types d'environnement (NRC, 1991<sup>10</sup>). Il est à noter également que ces concentrations sont fortement dépendantes de la hauteur de la couche limite atmosphérique.

*Tableau I-3:* Gamme de concentration en  $\text{NO}_x$  rencontrées dans quelques environnements particuliers (NRC, 1991<sup>10</sup>)

Type d'environnement	Gamme de concentrations en $\text{NO}_x$	
	en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	en ppb
Urbain - Suburbain	30 - 300	20 - 2000
Rural	0,6 - 30	0,4 - 20
Forêt tropicale	0,06 - 0,24	0,04 - 0,16
Marin	0,06 - 0,12	0,04 - 0,08

##### ii. Réactivité

Seule une petite partie ( $\leq 10\%$ ) des  $\text{NO}_x$  est émise directement sous forme de  $\text{NO}_2$ . En effet, la majorité du  $\text{NO}_2$  résulte de la réaction de  $\text{NO}$  avec l'oxygène selon la réaction suivante :

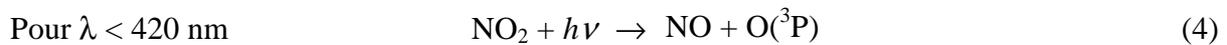
<sup>10</sup> National Research Council. Report on "Rethinking the ozone problem in regional and urban pollution" (1991). Données disponibles sur <http://nationalacademies.org/nrc>.



Cette réaction est très rapide lorsque les concentrations en NO sont élevées comme à proximité des sources émettrices. Mais, elle devient insignifiante dans la majorité des conditions troposphériques où la voie réactionnelle dominante de conversion de NO en NO<sub>2</sub> est sa réaction avec l'ozone ou les radicaux peroxy (HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>, voir parties II.3.2 et II.3.3) :



Cependant, au cours de la journée, NO<sub>2</sub> est reconverti en NO par photolyse en générant conjointement de l'ozone :



En l'absence de réactions compétitives, le cycle présenté sur la Figure I-6 conduit à un état photostationnaire pour lequel les concentrations en NO et NO<sub>2</sub> sont liées à celle de l'ozone.

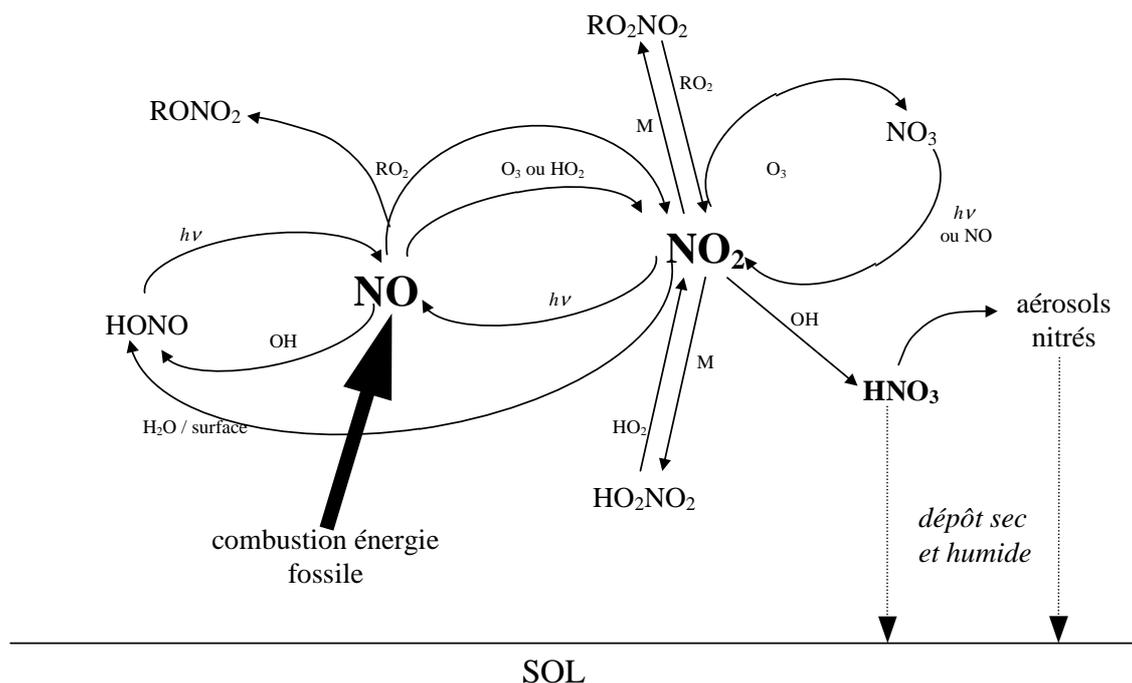
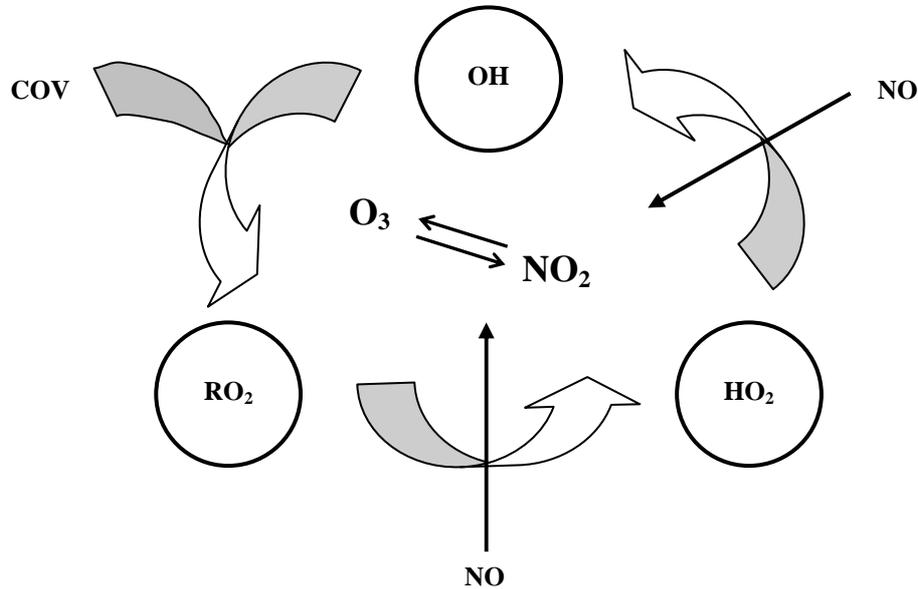


Figure I-6 : Schéma illustrant les réactions principales des composés oxy-nitrés dans la troposphère (Jenkin et Clemitshaw, 2000)

### iii. Impacts

Comme le montre la Figure I-6, les NO<sub>x</sub> contribuent au phénomène des retombées acides via la formation d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et le dépôt de nitrates particuliers solubles dans l'eau. De plus, les oxydes d'azote constituent les substances de base pour la formation

des photo-oxydants (OH, HO<sub>2</sub>, RO, etc). Seul un schéma global de ce processus est présenté sur la Figure I-7, les mécanismes détaillés étant développés plus longuement dans la suite de ce chapitre (cf. § III).



*Figure I-7* : Schéma simplifié des mécanismes de formation des photo-oxydants impliquant les NO<sub>x</sub>

Enfin, d'un point de vue sanitaire ces composés sont des irritants respiratoires et réduisent le pouvoir oxygénateur du sang. Cependant, les cas d'intoxication aigus ne sont à noter que dans le cas d'une exposition à des concentrations élevées.

### II.3.2. Ozone

#### i. Dans la stratosphère

La stratosphère, partie de l'atmosphère située au-dessus de la troposphère et caractérisée par un gradient de température positif (cf. Figure I-5), contient environ 90 % du contenu total de l'atmosphère en ozone. A cette altitude, l'ozone agit comme un filtre en absorbant les radiations UV du soleil de longueur d'onde  $\leq 290$  nm et en transmettant les autres. La disparition de cet ozone stratosphérique surtout au niveau des pôles, permet à des radiations de plus courte longueur d'onde d'être transmises vers la troposphère et ainsi favorise les phénomènes de photodissociation des espèces (cf. § III.1.1).

## ii. Dans la troposphère

Les 10 % d'ozone restants se trouvent dans la troposphère où ils participent amplement au phénomène de pollution dite *photo-oxydante*. Cette pollution se développe essentiellement le jour par action de la lumière et contribue à l'accroissement de la capacité oxydante de l'atmosphère.

L'ozone troposphérique est formé par photodissociation de  $\text{NO}_2$  à des longueurs d'onde inférieure à 420 nm (réactions 4 et 5) mais réagit aussi rapidement avec NO pour reformer du  $\text{NO}_2$  et de l'oxygène moléculaire. Il existe donc un cycle photostationnaire entre  $\text{NO}_2$ , NO et  $\text{O}_3$  et il ne peut coexister simultanément de fortes concentrations en ozone et en NO. Les épisodes de pollution à l'ozone sont fréquents en périodes estivales. Par exemple, en région parisienne durant la première quinzaine du mois d'août 2003, la valeur du seuil d'alerte<sup>11</sup> à  $180 \mu\text{g.m}^{-3}$  a été atteinte pour un tiers du temps de la période d'étude, la concentration en ozone dans l'air a même atteint le niveau de  $300 \mu\text{g.m}^{-3}$  le 8 août 2003. Ce phénomène atteste du déplacement de l'équilibre photostationnaire en faveur de la formation d'ozone. Les réactions incriminées sont celles résultant de la transformation chimique d'autres espèces présentes dans l'atmosphère. Notamment, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, celles de dégradation des COV en présence de  $\text{NO}_x$  et de radicaux libres.

Enfin au niveau sanitaire, l'ozone est un gaz agressif pour les voies respiratoires et un irritant pulmonaire. C'est également un gaz nocif pour la végétation, sa présence dans l'atmosphère entraînant notamment une diminution des rendements agricoles (Mauzerall et Wang, 2001 ; Wang et Mauzerall, 2004).

### II.3.3. Radicaux $\text{HO}_x$

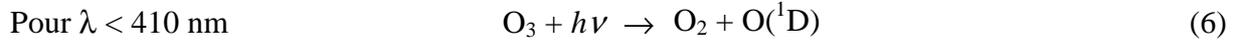
La quasi-totalité des réactions chimiques qui se produisent dans l'atmosphère est de nature radicalaire. Malgré leur faible concentration ( $10^5$  à  $10^7$  radicaux/cm<sup>3</sup>), les radicaux OH et  $\text{HO}_2$  ont un rôle primordial dans les mécanismes de dégradation des COV. L'étape de génération de ces radicaux libres est donc fondamentale.

---

<sup>11</sup> Au niveau européen, la directive 2002/3/CE du 12 février 2002, relative à l'ozone dans l'air ambiant fixe la valeur du seuil d'information de la population à  $180 \mu\text{g.m}^{-3}$  et la valeur du seuil d'alerte à  $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Le texte de cette directive est disponible sur : <http://aida.ineris.fr/textes/directives/text5024.htm>

i. Sources de radicaux HO<sub>x</sub>

Les radicaux HO<sub>x</sub> sont produits par différentes réactions dont la principale est la photolyse de l'ozone par des radiations de longueur d'onde inférieure à 410 nm (Meier *et al.*, 1997) :

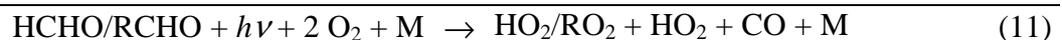
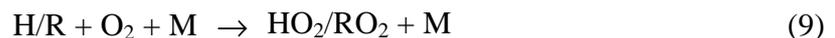
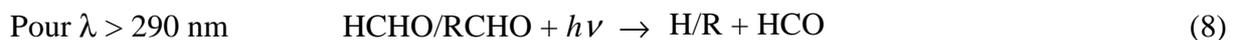


suivie de la réaction avec la vapeur d'eau :

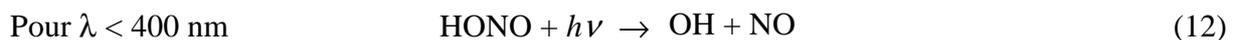


Il est à noter que seule une petite partie (entre 1 et 10 %) de l'oxygène excité O(<sup>1</sup>D) réagit avec la vapeur d'eau. Le reste retourne à l'état fondamental par collision avec une molécule non réactive (généralement N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>). Puis, de l'ozone est reformé par réaction avec l'oxygène moléculaire. Cette réaction n'a donc aucun effet net sur les concentrations en ozone dans la troposphère (Chameides et Tan, 1981).

La photolyse des composés carbonylés RCHO contribue également fortement à la production de radicaux HO<sub>x</sub>. Dans certaines conditions, cette source peut même devenir prépondérante. C'est le cas, notamment en atmosphère urbaine où les concentrations en ozone sont plus faibles à cause de sa destruction avec NO et où du fait des émissions anthropiques directes et de la production lors de l'oxydation des COV, les concentrations en composés carbonylés peuvent être importantes (Alicke *et al.*, 2003 ; voir § III). La chaîne réactionnelle qui suit, montre le processus de formation des radicaux HO<sub>x</sub> par cette voie :



Les radicaux HO<sub>x</sub> peuvent également être produits par photolyse de l'acide nitreux HONO :

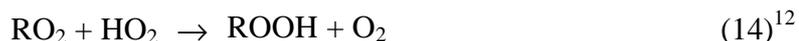


Cette source de radicaux libres peut s'avérer non négligeable tôt dans la matinée c'est-à-dire à un moment où les vitesses de photolyse de l'ozone ou des composés carbonylés sont très lentes (Alicke *et al.*, 2003).

Enfin, les réactions d'ozonolyse des alcènes (voir § III.1.4) produisent également des radicaux HO<sub>x</sub>. Sous certaines conditions, ces réactions s'avèrent même être des sources majeures de radicaux HO<sub>x</sub> (Paulson et Orlando, 1996).

ii. Puits de radicaux HO<sub>x</sub>

Les radicaux HO<sub>x</sub> peuvent disparaître de l'atmosphère par différentes réactions de terminaison. Sur la base des constantes de vitesse mesurées par Atkinson *et al.* (2004), les puits principaux de radicaux HO<sub>x</sub> sont les réactions mutuelles entre deux radicaux HO<sub>x</sub> :



ou encore les réactions avec un oxyde d'azote :



Ce sont ces deux types de schéma réactionnel qui distinguent la photochimie d'un environnement pollué (riche en NO<sub>x</sub>) de celle d'un environnement non pollué (pauvre en NO<sub>x</sub>).

A l'échelle globale, la concentration moyenne en radicaux OH est estimée à environ  $1.10^6$  molécules.cm<sup>-3</sup> soit approximativement 0,04 ppt. Les concentrations en un lieu données sont sujettes à de fortes disparités tant journalières que saisonnières. Elles dépendent principalement de la luminosité, des concentrations en ozone et en vapeur d'eau (Bousquet *et al.*, 2005). Ainsi, elles peuvent varier entre  $1.10^5$  et  $2.10^7$  molécules.cm<sup>-3</sup> et généralement, sous nos latitudes, pour un environnement diurne faiblement pollué, la concentration en radicaux OH est de l'ordre de  $2.10^6$  molécules.cm<sup>-3</sup> soit 0,08 ppt.

Les concentrations en radicaux HO<sub>2</sub> sont approximativement 100 fois plus importantes que celles en radicaux hydroxyles, soit environ 4 ppt en moyenne en atmosphère urbaine faiblement polluée (Heard et Pilling, 2003). Il est à noter qu'il existe peu de mesures fiables de cette concentration dans la troposphère. En effet, les techniques existantes sont soit, basées sur une conversion de HO<sub>2</sub> en OH qui induit des sources d'erreurs supplémentaires, ou sur un dispositif alliant une étape de prélèvement et de concentration sur matrice solide (D<sub>2</sub>O à température cryogénique) à une étape d'analyse ce qui induit des problèmes de fidélité et de durée du prélèvement ou de conservation de l'échantillon.

---

<sup>12</sup> Remarque : la réaction (14) peut également dans certains cas, générer des radicaux (cas des composés halogénés par exemple)

### II.3.4. Radicaux nitrates

#### i. Sources de radicaux nitrates

La source majoritaire de radicaux  $\text{NO}_3$  dans la troposphère provient de la réaction d'oxydation de  $\text{NO}_2$  :



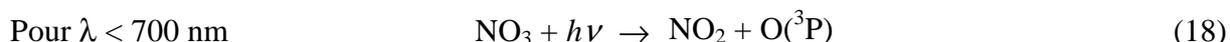
La thermolyse de  $\text{N}_2\text{O}_5$  constitue une source secondaire de  $\text{NO}_3$  :



La contribution de cette source est très variable puisqu'en fonction de la température du milieu, l'équilibre va se déplacer dans un sens ou dans l'autre. Elle devra donc être considérée tantôt comme une source de  $\text{NO}_3$  et tantôt comme un puits.

#### ii. Puits de radicaux nitrates

Les radicaux  $\text{NO}_3$  sont facilement photolysés dans le domaine du visible selon l'une des voies réactionnelles suivantes :



La première réaction (18) représente approximativement 90 % du processus de photolyse global (Atkinson, 2000). La durée de vie de ces radicaux, n'excède pas 5 secondes pendant la journée, c'est pourquoi ils n'ont une influence notable que la nuit.

Un autre puits de  $\text{NO}_3$  est sa réaction rapide avec  $\text{NO}$  :



En atmosphère polluée, cette réaction prend une grande importance au cours de la nuit.

Les concentrations en radicaux nitrates sont très disparates. Elles peuvent être comprises entre 1 et 300 ppt (Wayne *et al.*, 1991). Les concentrations moyennes en  $\text{NO}_3$  pour un environnement modérément pollué sont estimées à environ 8 pptv (King *et al.*, 2000).

## II.4. Différents régimes stationnaires et représentations d'isopleths

Comme nous l'avons vu précédemment, l'équilibre entre l'ozone, les COV et les  $\text{NO}_x$  est un point clé de la compréhension des phénomènes liés à la pollution photochimique. Bien que la formation d'ozone soit un phénomène non linéaire, il est cependant possible de dessiner, des courbes d'égales concentrations d'ozone, en fonction des concentrations en  $\text{NO}_x$

et COV. Sur les diagrammes isopleths, dont un exemple est fourni sur la Figure I-8, trois zones différentes peuvent être distinguées :

- ① un régime limité en  $\text{NO}_x$ , "NO<sub>x</sub> limited", où une réduction des concentrations en COV n'a aucun effet sur les concentrations d'ozone ;
- ② un régime limité en COV, "VOC limited", où une réduction des concentrations en  $\text{NO}_x$  n'a pas d'effet sur la production d'ozone. Dans ce domaine, c'est même un effet inverse qui peut être observé. En effet, une réduction des émissions va dans le sens d'une augmentation des concentrations d'ozone, ce qui va dans le sens contraire des objectifs des politiques de qualité de l'air ;
- ③ un régime où une réduction d'une des concentrations,  $\text{NO}_x$  ou COV, entraîne une diminution de la concentration en ozone.

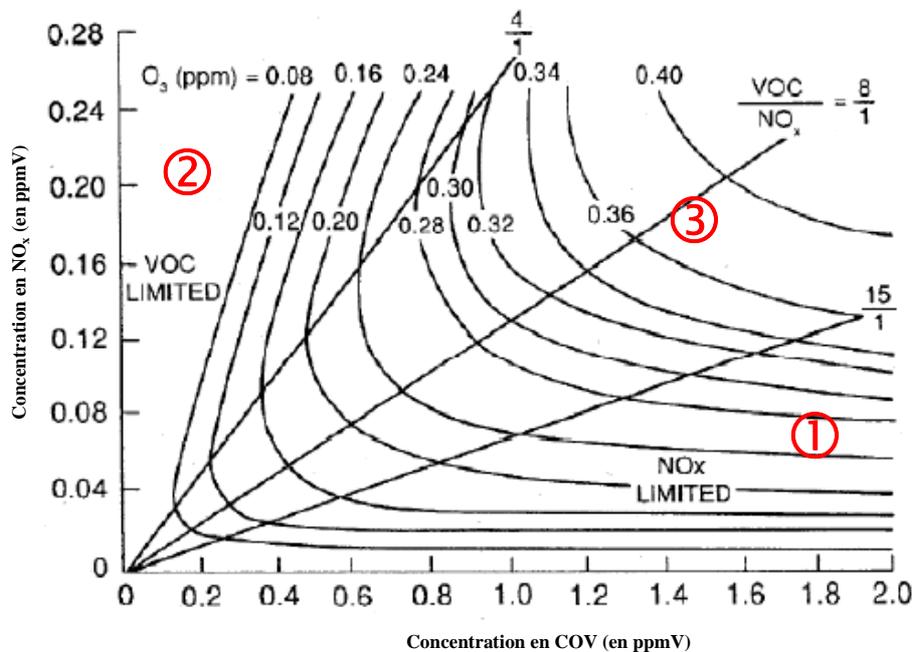


Figure I-8 : Diagramme d'isopleths de concentration d'ozone (d'après Dodge, 1977)

### III. Mécanismes de dégradation des COV dans la troposphère

Les mécanismes de dégradation détaillés concernant chacune des familles de COV ne peuvent pas tous être traités dans ce mémoire, nous tenterons juste à travers les paragraphes qui suivent de dégager quelques-uns des aspects de l'interaction complexe entre les COV, les  $\text{NO}_x$ , l'ozone et les radicaux libres dans la troposphère. Pour plus de détails, le lecteur est

invité à consulter l'article de Jenkin et Clemitshaw (2000) ou celui de Atkinson (2000). De plus, même si les réactions avec les atomes de chlore peuvent prendre de l'importance dans certains environnements particuliers (région Arctique ou zones côtières par exemple), à l'échelle globale, ces réactions sont insignifiantes (Rudolph *et al.*, 1996). Elles ne seront par conséquent pas traitées dans ce mémoire.

### III.1. Mécanismes de dégradation globaux des COV dans la troposphère

Dans cette partie, nous allons introduire de façon séparée les mécanismes de dégradation diurne et nocturne des COV. Le jour, ce sont surtout les réactions radicalaires avec les HO<sub>x</sub> et les réactions photolytiques qui sont importantes alors que la nuit les réactions avec les radicaux NO<sub>3</sub> sont majoritaires. Les réactions avec l'ozone seront traitées indépendamment puisqu'elles ont lieu indifféremment le jour comme la nuit.

#### III.1.1. Dégradation diurne

##### i. Réactions avec les radicaux HO<sub>x</sub>

Les COV émis dans l'atmosphère sont oxydés par le radical OH en présence de NO et de radiations proche UV. Le cycle d'oxydation d'un COV s'effectue selon le schéma global présenté en Figure I-9.

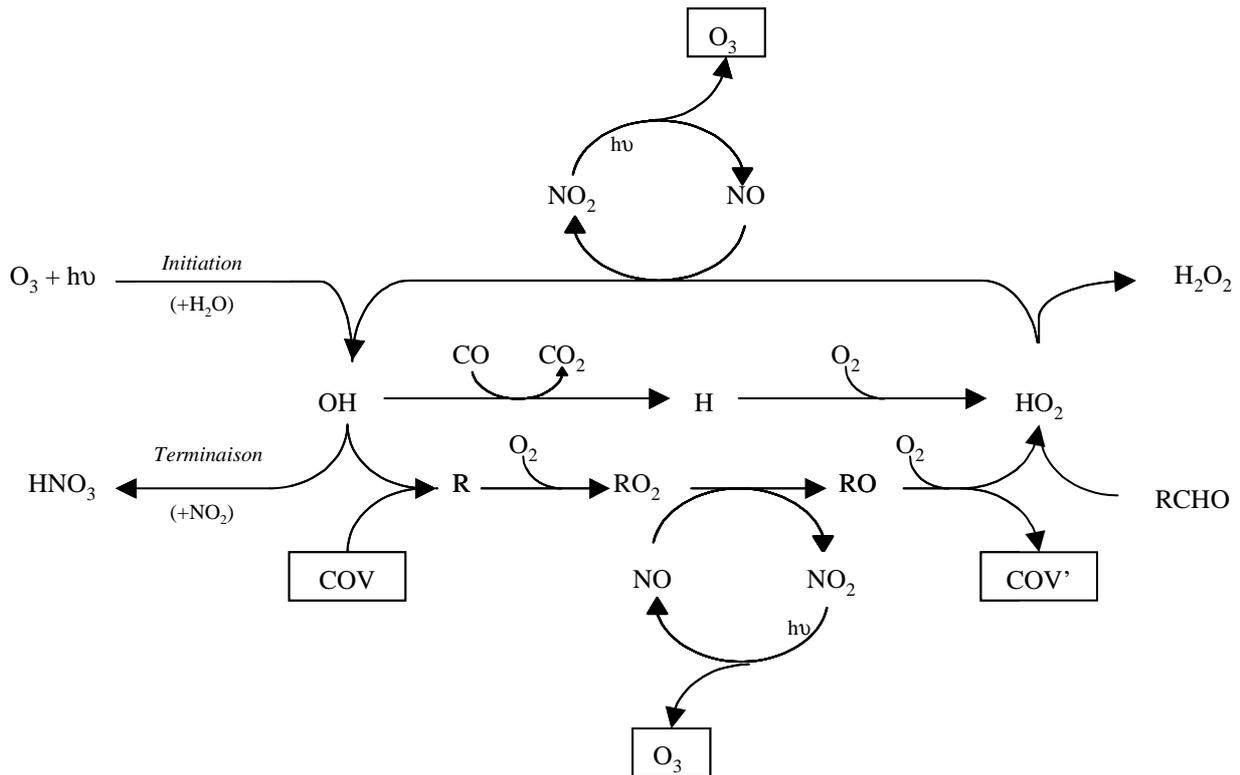
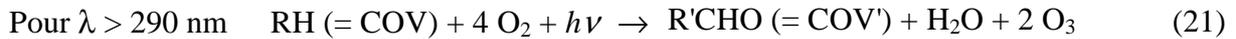


Figure I-9 : Schéma global et simplifié du cycle d'oxydation des COV induit par OH le jour et son impact sur l'ozone troposphérique (adapté d'après Doussin, 1998)

Le bilan de ces réactions pour un hydrocarbure (RH), s'écrit:



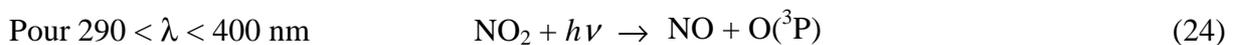
La chaîne réactionnelle est catalysée par les radicaux HO<sub>x</sub> et les NO<sub>x</sub>. L'intermédiaire réactionnel R<sup>•</sup> réagit tellement rapidement avec l'oxygène que cette réaction est considérée comme immédiate.

R'CHO est un composé carbonylé qui peut aussi être oxydé par OH ou photolysé et se décomposer. Un exemple est donné ci-dessous avec le formaldéhyde HCHO :



Enfin, le radical HO<sub>2</sub> réagit avec NO pour former NO<sub>2</sub>.

Il est à noter, que les trois radicaux (OH, HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>) sont recyclés au cours de ces réactions. C'est la raison pour laquelle les expressions *cycle d'oxydation des COV* et *cycle des radicaux* sont couramment employées dans la littérature. Ces radicaux ont pour effet de convertir NO en NO<sub>2</sub>. Ce dernier est alors photodissocié :



et l'ozone formé selon la réaction :



Plus le COV en question permettra de cycles d'oxydation, plus la production d'O<sub>3</sub> sera efficace. Ainsi par exemple, une molécule d'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) permet la création de 6 molécules d'O<sub>3</sub> alors qu'une molécule de pentane (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) en permet 12.

## ii. Réactions de photolyse

Pour calculer la fréquence de photolyse  $j$  (en s<sup>-1</sup>) d'une espèce chimique et donc déterminer le temps de vie photolytique de celle-ci, il est nécessaire d'évaluer chacun des paramètres de l'équation suivante :

$$j = \int \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda$$

avec :

- $\sigma$ , la section efficace d'absorption de la molécule considérée. Ce paramètre rend compte de la probabilité de collision entre un photon de longueur d'onde  $\lambda$  donnée et la molécule. Il est exprimé en (cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup>) ;

- $\phi$ , le rendement quantique de la réaction. Ce paramètre rend compte du nombre de molécules photolysées par photon absorbée ;

- $F$ , le flux actinique disponible pour l'initiation du processus de photolyse. Il est à noter que les longueurs d'onde du rayonnement atteignant la surface de notre planète sont toujours supérieures à 290 nm et son spectre dépend des conditions météorologiques (cf. Figure I-4).

Cette voie de dégradation est d'une façon générale très minoritaire et présente un impact environnemental faible, sauf pour certains composés bien spécifiques comme les aldéhydes, les cétones et de nombreuses espèces organiques secondaires de l'oxydation des COV qui sont facilement photolysables et absorbent les radiations de longueurs d'onde supérieures à 290 nm (cf. § III.1.1). D'autre part c'est un processus difficilement quantifiable car il dépend de l'ensoleillement et par conséquent de la localisation géographique, des saisons, de l'heure de la journée ou encore de la météorologie.

### III.1.2. *Dégradation nocturne*

A la tombée de la nuit, les concentrations en HO<sub>x</sub> diminuent rapidement alors que celles en radicaux nitrates NO<sub>3</sub> croissent. La chimie nocturne prend dès lors une grande

importance. Elle s'établit sur des processus très différents de ceux qui existent durant la journée. Le radical  $\text{NO}_3$  remplace dès le crépuscule les radicaux  $\text{HO}_x$  dans leur rôle d'agresseur de COV. Cependant, en fonction de la nature des COV, la vitesse et les processus d'oxydation sont profondément modifiés (cf. Figure I-11).

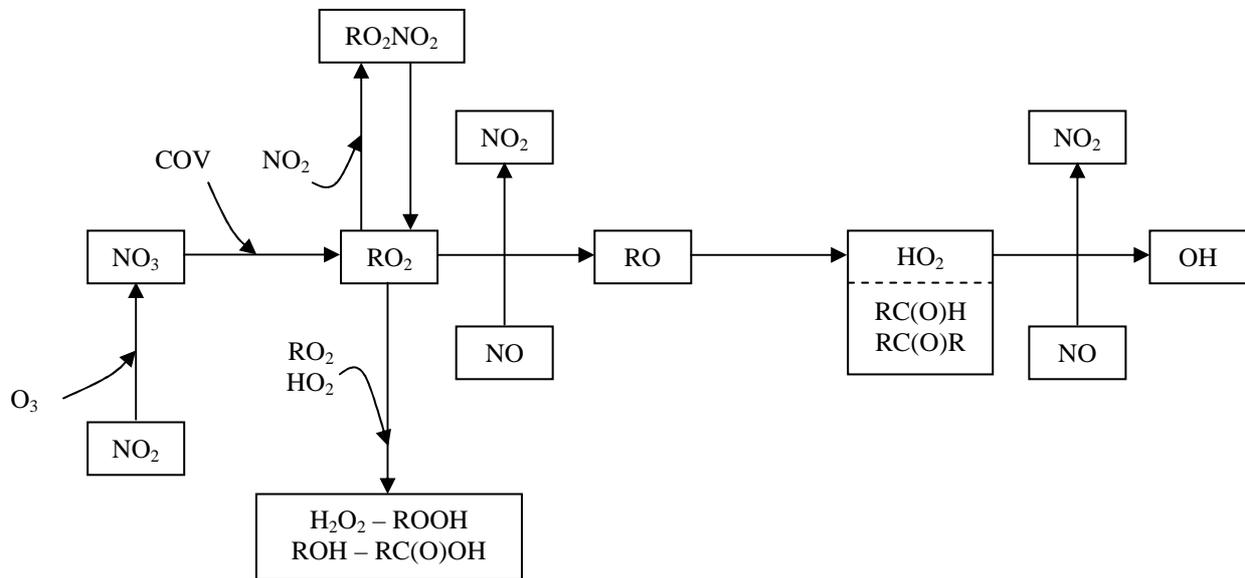


Figure I-10 : Mécanisme d'oxydation nocturne des COV (d'après Le Bras *et al.*, 1997)

Globalement, l'oxydation des alcanes (RH) et des alkylbenzènes ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ ) par  $\text{NO}_3$  est négligeable, alors que celle des alcènes est notable et surtout que celle des aromatiques oxygénés est accélérée (cf. Figure I-11). Il est à noter également que les produits secondaires formés au cours de ces réactions avec  $\text{NO}_3$  peuvent être plus toxiques que ceux formés le jour (ex : nitrophénols, composés nitrocarbonylés, etc.) et qu'ils peuvent constituer des réservoirs de  $\text{NO}_x$  en étant oxydés.

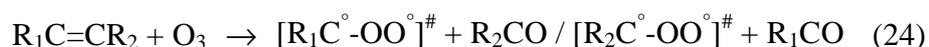
### III.1.3. Dégradation par l'ozone

L'ozone est présent dans la troposphère le jour comme la nuit en concentrations notables. Dans les agglomérations, les variations de teneurs en ozone sont plus importantes et les valeurs maximales se produisent en fin d'après midi. La concentration moyenne d'ozone en zone urbaine est de l'ordre de 20 ppb. En milieu rural, la destruction d'ozone est plus faible et les variations sont moindres, aussi le niveau général est plus élevé. Par exemple, en France le niveau de fond des concentrations en ozone en milieu rural a été mesuré sur un ensemble de

stations MERA-EMEP<sup>13</sup> et sur la période 1995-2003, il est évalué à environ  $35 \pm 2,5$  ppb (Sicard *et al.*, 2005).

Ces processus de dégradation prennent donc une importance relative avec la disparition de ceux liés à la présence de radicaux hydroxyles.

Les mécanismes impliquant l'ozone procèdent généralement par une addition d'O<sub>3</sub> sur une double liaison C=C (processus d'ozonolyse), c'est pourquoi ils sont importants dans la dégradation des alcènes. L'addition de O<sub>3</sub> sur la double liaison donne naissance à un ozonide pouvant se rompre en un composé carbonylé et un biradical excité de type Criegee (Jenkin et Clemitshaw, 2000).



Le biradical est extrêmement instable et peut évoluer selon deux voies encore mal connues :

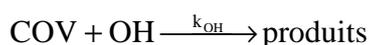
- stabilisation par collision puis décomposition hétérogène pour former H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et RCHO ou H<sub>2</sub>O et RC(O)OH ;
- décomposition unimoléculaire conduisant soit à la formation d'un oxirane soit à la formation d'un hydroperoxyde excité se décomposant en un radical OH et un radical RCO.

#### III.1.4. Durée de vie des COV dans l'atmosphère

Tous les mécanismes que nous venons de décrire sont compétitifs et régissent par conséquent la durée de vie de chacun des COV dans l'atmosphère. Cette notion de durée de vie peut se définir de la façon suivante : "*temps nécessaire à un composé de concentration initiale C<sub>0</sub> pour atteindre la concentration C<sub>τ</sub>*". Cette dernière est calculée selon la relation suivante :

$$C_\tau = \frac{C_0}{e}$$

En outre, la notion de durée de vie relative est utilisée lorsque l'on considère un processus de dégradation donné (avec OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, etc.). Cette durée est fonction de la constante de vitesse de réaction du processus en question.

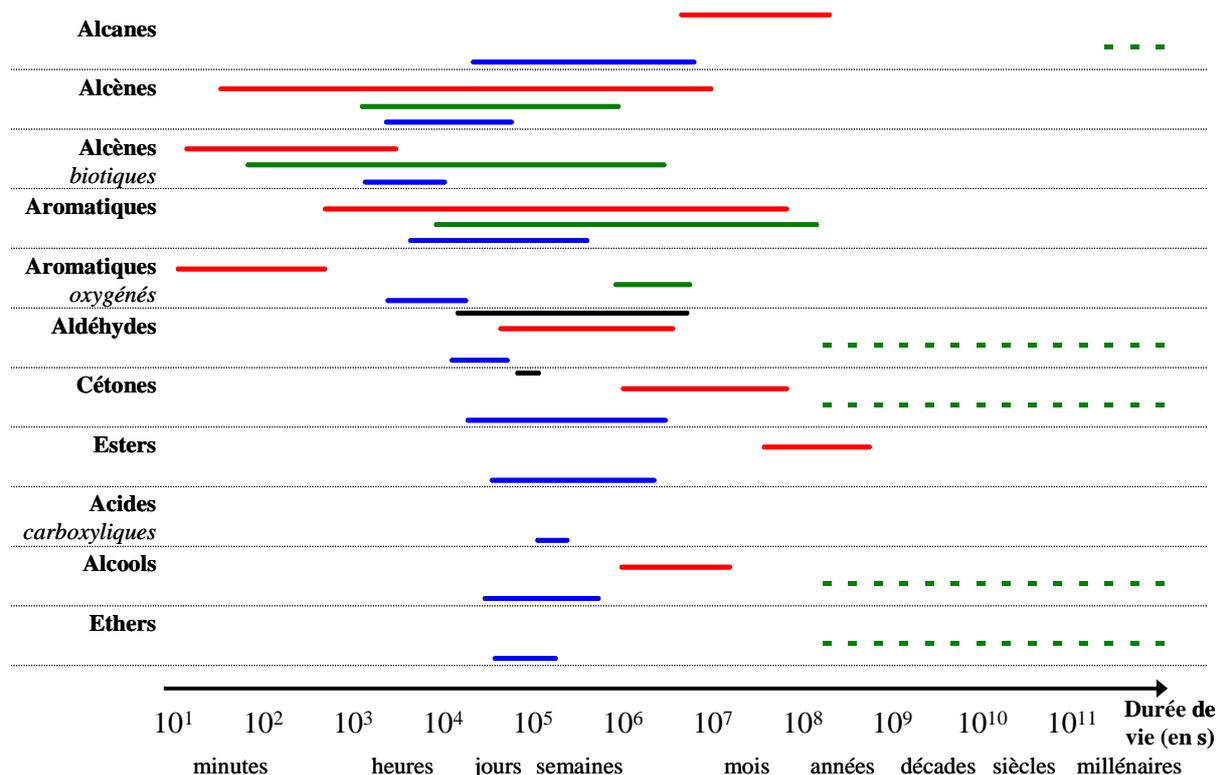


Dans le cas précédent, la durée de vie relative sera calculée comme suit :

<sup>13</sup> MEsures de Retombées Atmosphériques – European Monitoring and Evaluation Program. Données disponibles sur <http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>.

$$\tau_{\text{relative}} = \frac{1}{k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}]}$$

Connaissant les concentrations moyennes des différents agresseurs de COV, il est possible d'estimer les durées de vie relatives des COV (cf. Figure I-11). Cette notion permet d'estimer à quelle échelle de temps et d'espace, l'oxydation des COV aura un impact sur la qualité de l'air (production d'ozone notamment).



*Figure I-11* : Comparatif des durées de vie de certaines familles de COVNM vis-à-vis de OH (traits bleus), NO<sub>3</sub> (traits rouges), O<sub>3</sub> (traits verts) et de la photolyse (traits noirs). Les valeurs des constantes de vitesse de réaction avec OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> à 298 K qui ont été utilisées sont issues de Doussin, 1998 ; de Atkinson et Arey, 2003 et de Laval-Szopa, 2003. Les vitesses de photodissociation sont issues de Atkinson, 2000 et de Moortgat, 2001. Les durées de vie sont calculées en utilisant les concentrations suivantes : [OH] = 2.10<sup>6</sup> molécules.cm<sup>-3</sup> ; [NO<sub>3</sub>] = 5.10<sup>8</sup> molécules.cm<sup>-3</sup> et [O<sub>3</sub>] = 7.10<sup>11</sup> molécules.cm<sup>-3</sup>. Un tableau détaillé de toutes ces valeurs est présenté en Annexe A.

Au stade actuel des connaissances et au résultat d'une recherche intensive ces dernières années, les cinétiques et les mécanismes des premières étapes réactionnelles de l'oxydation en phase gazeuse d'un grand nombre de COVNM par les radicaux hydroxyles et nitrates ainsi que par l'ozone sont relativement bien connus. C'est notamment le cas pour les composés rejetés dans les plus grandes quantités dans l'atmosphère, c'est-à-dire les alcanes, les alcènes et les composés aromatiques (surtout les BTEX). En revanche, au travers de la partie suivante,

nous tenterons de démontrer que les mécanismes des réactions mettant en jeu les espèces d'un degré d'oxydation supérieur sont beaucoup moins bien documentées.

### III.2. Réactivité des composés secondaires oxygénés

L'oxydation des hydrocarbures d'origine biotiques ou anthropiques par les principaux oxydants de la troposphère conduit à la formation de composés oxygénés. Parmi les composés les plus courants se trouvent surtout des espèces peu volatiles telles que les aldéhydes, les cétones, les alcools, les esters, les acides carboxyliques, les hydroperoxydes mais aussi des composés polyfonctionnels (hydroxyaldéhyde, hydroxycétone, composés dicarbonylés, etc.) et des composés nitrés (PAN, nitrates organiques, etc.).

De nombreuses expériences concernant l'oxydation en phase gazeuse des composés oxygénés comportant peu d'atomes de carbone comme les alcools, les éthers, les composés carbonylés et les esters ont été effectuées. Cependant, les mécanismes de dégradation des espèces de plus haut poids moléculaire et des espèces oxygénées polyfonctionnelles sont mal compris. Comme en témoigne les études antérieures (Jenkin *et al.*, 1997 ; Mellouki *et al.*, 2003), l'oxydation des composés oxygénés aliphatiques est largement initiée par réaction avec les radicaux OH. Le mécanisme préférentiel se fait par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une liaison C-H ou de façon plus minoritaire par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une liaison O-H. De plus, la photolyse des aldéhydes et des cétones (cf. III.1.1) peut également jouer un rôle significatif pour leur dégradation. L'oxydation des composés oxygénés insaturés peut également être initiée par l'ozone (Grosjean et Grosjean, 1999) ou les radicaux nitrates (Wayne *et al.*, 1991). Tous ces mécanismes sont plus compliqués à comprendre, notamment parce que les techniques fiables permettant de mesurer les COV oxygénés n'ont été développées que récemment. Par exemple, les mesures fiables de COV bifonctionnels sont compliquées si bien qu'il est possible qu'une partie des composés organiques se transforme en une espèce qui ne peut pas être détectée pour l'instant. Il est clair qu'il est très important de déterminer les produits de transformation finaux d'une espèce organique. Si un intermédiaire réactif subsiste, la production d'ozone ou d'autres produits nocifs pourra se poursuivre. Il n'y a donc actuellement qu'un aperçu limité du devenir de ces composés organiques : dépôt, poursuite des réactions chimiques menant à la formation de CO et de CO<sub>2</sub> et/ou piégeage par les aérosols suivi de dépôt. Il semble que le piégeage et les processus de dépôt soient des puits importants pour les COV en phase gazeuse, notamment parce que les produits de deuxième et troisième génération ne sont pas observés dans les

quantités attendues. Dans l'état actuel des connaissances, on suppose que les réactions se produisent majoritairement en phase gazeuse et que les produits terminaux sont répartis entre les phases particulaire et gazeuse. Si le COV est incorporé dans des aérosols, il pourra soit être déposé à la surface de la Terre ou pourra réagir dans la phase condensée en ayant des implications atmosphériques totalement différentes.

### III.3. Formation des aérosols organiques secondaires

De nombreuses espèces organiques sont polyfonctionnelles et ont une faible pression de vapeur. Ces composés semi-volatils mènent à la production d'aérosols organiques secondaires (AOS) par nucléation, par adsorption sur des particules préexistantes (Pankow *et al.*, 2001) ou par polymérisation (Kalberer *et al.*, 2004).

Les phénomènes de nucléation impliquent que les produits de dégradation soient très peu volatils et, a priori, que leurs concentrations excèdent leur concentration de vapeur saturante dans les conditions atmosphériques. De tels phénomènes ont été mis en évidence pour différents types de milieux : forêt, milieu marin, sites urbains (Kavouras *et al.*, 1999). C'est surtout le processus d'ozonolyse des COV qui est responsable de la production d'espèces pouvant générer des AOS (Hoffmann *et al.*, 1997 ; Christoffersen *et al.*, 1998 ; Glasius *et al.*, 2000).

Les phénomènes d'adsorption et d'équilibre gaz / particules en relation avec l'AOS sont, d'un point de vue théorique, beaucoup mieux appréhendés que les processus de nucléation et ont fait l'objet de nombreux travaux (Pankow *et al.*, 2001 ; Seinfeld *et al.*, 2001). Ces derniers ont permis de montrer que la formation d'AOS dépend des constituants organiques, des paramètres physiques et chimiques (température, humidité relative, acidité, etc.) mais aussi de la fraction inorganique des particules.

Pour finir, des études très récentes ont montré que le phénomène de polymérisation de molécules, essentiellement des carbonylés et des acides carboxyliques, était à l'origine de la formation d'oligomères qui en se développant donnent naissance à des AOS (Paulsen *et al.*, 2005).

Les processus impliquant ces intermédiaires organiques peuvent avoir des effets significatifs sur la réactivité atmosphérique, la composition et le bilan radiatif à différentes échelles géographiques. Cependant, l'amplitude de ces effets reste mal connue, à cause principalement du manque d'informations concernant la composition détaillée des composés organiques secondaires polyfonctionnels dans les phases gazeuse et condensée.

## IV. Conclusions et objectifs globaux de ce travail

Plusieurs aspects se dégagent de ce premier chapitre :

Tout d'abord, les COV sont des composés abondamment émis par les activités humaines et la végétation. C'est pourquoi, leur implication dans les phénomènes de pollution atmosphérique a fait l'objet de nombreux travaux de recherche dans le monde. Ainsi, même si une grande quantité de données cinétiques concernant des réactions atmosphériques a d'ores et déjà été déterminée (Atkinson et Arey, 2003 ; Atkinson, 2005), il est néanmoins important de remarquer que de nombreuses inconnues subsistent et que la diversité des espèces incriminées rend la tâche très laborieuse. En effet, afin de modéliser au mieux la pollution photo-oxydante et donc de prévoir ses impacts à plus ou moins long terme, il est nécessaire de développer des modèles physico-chimiques de plus en plus complexes et représentatifs de la réalité. Pour cela, les paramètres cinétiques et mécanistiques des réactions se déroulant dans l'atmosphère (constantes de vitesse, rapports de branchements, produits de réaction, etc.) doivent être déterminés sur des gammes de température et de pression couvrant la totalité des conditions rencontrées dans la troposphère (210 à 300 K et 1013 à 140 hPa). De plus, ces réactions peuvent intervenir sur des gammes de temps très différentes ( $10^{-6}$  à  $10^{13}$  s) et impliquent des espèces chimiques qui peuvent être stables ou réactives.

De plus, d'un point de vue mécanistique, l'étape d'oxydation par les radicaux hydroxydes des composés primaires en composés secondaires de degré d'oxydation supérieur, est souvent bien maîtrisée. En revanche, au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation, le "degré de fonction" des espèces augmente et, en général, le niveau de connaissance des constantes de vitesse et des mécanismes diminue (cf. Figure I-11). C'est également le cas pour les réactions nocturnes qui n'ont jusqu'alors fait l'objet que de peu d'études.

Parmi les composés stables dont la chimie est la moins connue, figurent les espèces dont la manipulation, la détection et la quantification sont difficiles. C'est le cas des hydroperoxydes et aussi des espèces à électrons délocalisés (1,3-butadiène, isoprène, glyoxal, méthylvinylcétone, etc.). Les espèces radicalaires posent, elles aussi, des problèmes du fait de leur grande instabilité due essentiellement à la fonction radicalaire (électron célibataire). Les mécanismes de dégradation de certaines d'entre elles, restent encore inconnus. C'est notamment le cas comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe III.1.4, des réactions de décomposition des biradicaux de type Criegee formés lors des réactions d'ozonolyse. Enfin,

les étapes et les composés menant à la production d'AOS restent obscures du fait du nombre important de paramètres pouvant les influencer.

Toutes ces lacunes obligent les modélisateurs à émettre des hypothèses et à faire des estimations. En parallèle, un ensemble de dispositifs expérimentaux et de techniques analytiques est nécessaire pour permettre aux chimistes de l'atmosphère de lever ces doutes et d'accroître les connaissances. Ainsi, d'une part, des dispositifs tels que les réacteurs à écoulement ou les techniques de photolyse permettent d'obtenir des informations cinétiques fiables pour les réactions élémentaires mais ne permettent pas de remonter aux informations mécanistiques. D'autre part, les chambres de simulation atmosphériques (CSA) permettent de réaliser des expériences de dégradation plus réalistes et plus complètes en atmosphère simulée sans pâtir des variations météorologiques, topographiques ou liées au taux d'émission des polluants.

C'est cette dernière technique que nous avons choisie d'utiliser pour réaliser nos études réactionnelles (cf. chapitre V) et ainsi tenter de répondre à quelques-unes des nombreuses questions de chimie atmosphérique encore en suspens. En effet, les chambres de simulation atmosphérique permettent, selon les expériences menées, de déterminer les constantes de vitesse de réaction (utilisation de la méthode relative) ou d'établir les schémas réactionnels de dégradation des COV. Notre réacteur et son dispositif analytique complet autorisant la mesure d'un grand nombre d'espèces chimiques, seront décrits dans le chapitre suivant.

Chapitre II : Cadre expérimental  
et objectifs spécifiques de  
l'Étude



Les études d'oxydation qui seront détaillées dans le dernier chapitre de ce mémoire, ont été réalisées en utilisant la chambre de simulation atmosphérique de l'Ecole des Mines de Douai (Gueguen, 1999 ; Turpin, 2004). Dans le chapitre qui suit, nous nous attacherons à décrire ce dispositif ainsi que son instrumentation analytique et nous exposerons les limites du dispositif en place ainsi que les objectifs spécifiques de ce travail.

## I. Chambre de simulation atmosphérique (CSA)

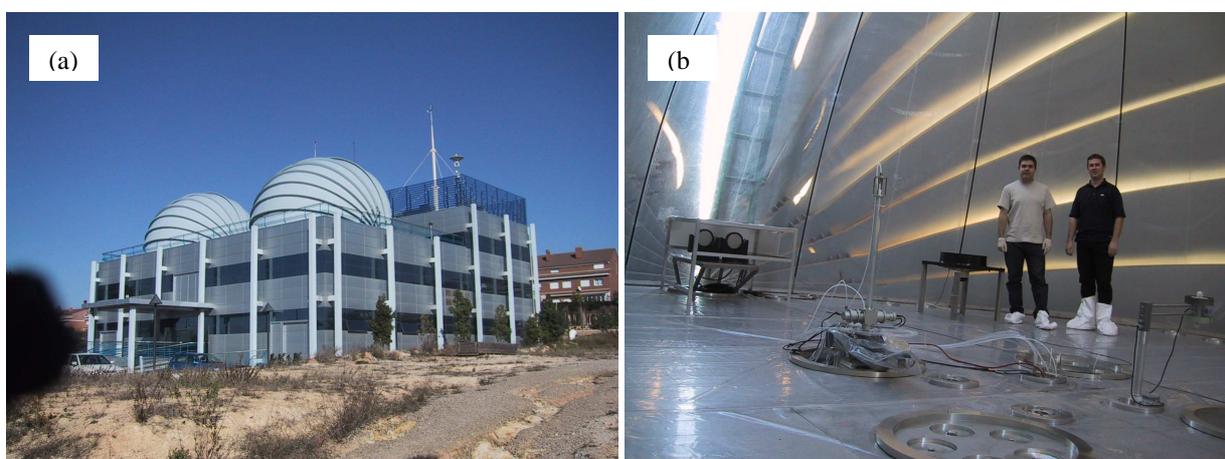
### I.1. Différents types de chambres

La littérature recense l'utilisation de plusieurs types de chambres de simulation à travers le monde. Les paragraphes qui suivent, tenteront de les présenter succinctement.

#### I.1.1. Chambres souples

Les chambres souples sont faites généralement de films de polymères inertes tels que le Téflon<sup>®</sup>, les essais y sont faits à pression atmosphérique. Elles peuvent être classées dans deux catégories :

- les chambres ayant un volume très important (jusqu'à 200 m<sup>3</sup>) et qui bénéficient directement de la lumière du soleil. Les simulations n'en sont que plus fidèles mais aussi tributaires des conditions météorologiques. C'est le cas, par exemple, du photoréacteur européen EUPHORE (cf. Figure II-1) du CEAM<sup>1</sup> de Valence en Espagne (Becker, 1996 ; Klotz *et al.*, 1998 ; Barnes et Brockemann, 2001). Il existe d'autres chambres de ce type, notamment, situées en Californie (Grosjean, 1984) ou en Allemagne (Karl *et al.*, 2004).



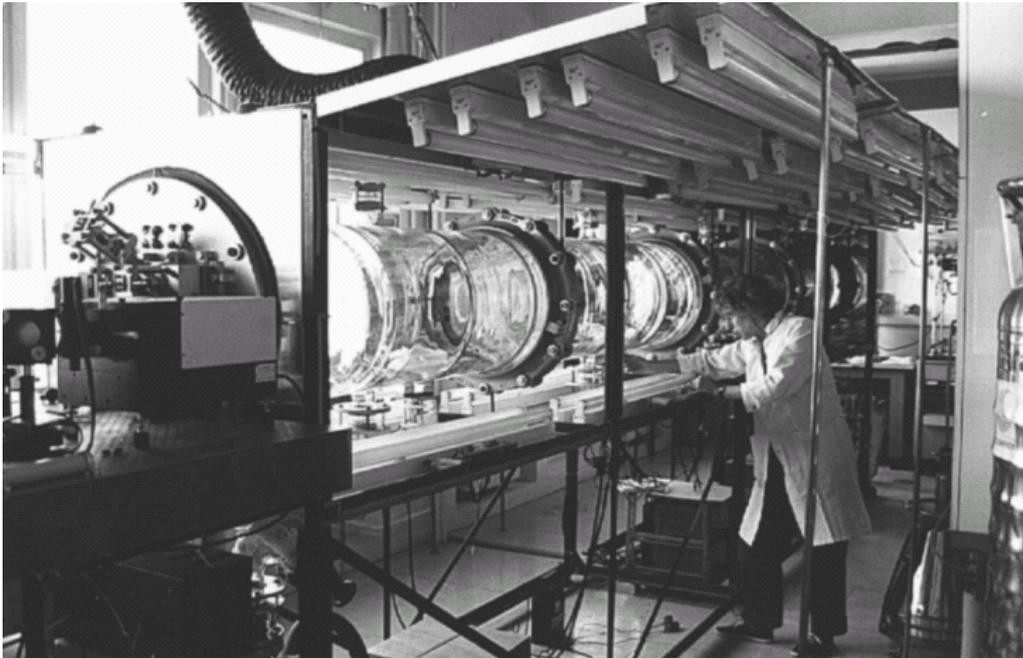
*Figure II-1* : Chambres de simulation du CEAM<sup>1</sup> de Valence. (a) Vue extérieure – (b) Vue intérieure

<sup>1</sup> Mediterranean Centre for Environmental Studies Foundation. <http://www.gva.es/ceam>

- les chambres de plus petits volumes (jusqu'à 5 m<sup>3</sup>) entourés de bancs de tubes fluorescents ou de lampes à arc qui permettent de simuler le rayonnement solaire (cf. Figure II-3). Ce type de chambre est utilisé par de nombreuses équipes de recherche dont notamment une au LISA<sup>2</sup> de Paris (Picquet *et al.*, 1998) et une autre au LCSR<sup>3</sup> d'Orléans (Magneron, 2001).

### *1.1.2. Chambres rigides*

Les chambres rigides sont construites à partir de matériaux comme le Pyrex<sup>®</sup>, le quartz ou l'acier inoxydable et ont des volumes qui peuvent aller jusqu'à 6 m<sup>3</sup> (Doussin *et al.*, 1997 ; Maurer *et al.*, 1999 ; Picquet-Varrault *et al.*, 2001). Ces chambres utilisent des sources artificielles d'irradiation et présentent l'avantage de pouvoir reproduire les différentes conditions météorologiques (pression, température, ...). Elles peuvent également subir des cycles de pompage qui assurent une grande efficacité de nettoyage du réacteur. La Figure II-2 qui suit présente une photographie de la chambre rigide utilisée par les chercheurs du LISA<sup>2</sup>.



*Figure II-2* : Chambre de simulation dure à irradiation artificielle du LISA<sup>2</sup> de Paris (d'après Doussin, 1998)

<sup>2</sup> Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques. Université de Paris XII.

<sup>3</sup> Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs. CNRS Orléans

### *1.1.3. Mode de fonctionnement et rapport surface sur volume*

Une différence fondamentale entre les chambres de simulation existantes réside dans leurs modes de fonctionnement. Si la majorité des chambres fonctionne en mode statique c'est-à-dire que les réactifs sont introduits dans la chambre puis soumis à irradiation, il existe néanmoins quelques chambres qui fonctionnent en mode dynamique : injection et extraction des polluants en continu et à débit constant (Gery *et al.*, 1987 ; Smith *et al.*, 1999). Ce mode de fonctionnement, en comparaison au mode statique, limite les réactions aux parois du réacteur et permet une concentration des produits. Cependant, il ne permet pas toujours de mettre en évidence la formation de polluants secondaires mineurs.

Une autre grande différence entre les diverses chambres de simulation décrites dans la littérature est le rapport surface sur volume du réacteur. Pour limiter les effets de parois (libération de contaminants, sites de surface favorisant des réactions hétérogènes, etc.), il faut que ce rapport soit le plus faible possible. C'est pour cela, que beaucoup de chambres molles ont une forme sphérique ou semi-sphérique  $\left(\frac{S}{V} = \frac{3}{\text{rayon}}\right)$ . En revanche, les chambres rigides ont souvent une forme cylindrique dont la mise en forme est plus facile et moins coûteuse  $\left(\frac{S}{V} = \frac{2}{\text{rayon}} + \frac{2}{\text{hauteur}}\right)$ .

### *1.1.4. Instrumentation analytique associée*

La qualité requise d'une chambre de simulation atmosphérique (CSA) est de permettre une simulation fidèle des réactions troposphériques. Aussi, le suivi de l'évolution des polluants injectés, des produits de réaction formés et l'identification de ces derniers doivent-ils être réalisés aussi rapidement et fidèlement que possible. Pour cela, certaines chambres sont dotées de moyens analytiques *in-situ* et d'autres de moyens analytiques nécessitant un échantillonnage préalable.

Les méthodes *in-situ* sont très fréquemment réservées aux chambres de grandes dimensions comme EUPHORE. En effet, ce sont des méthodes spectroscopiques (dans l'infrarouge ou l'ultraviolet) basées sur de multiples réflexions du rayonnement entre deux miroirs éloignés de quelques mètres (cellule de White par exemple). Ces techniques présentent l'avantage de ne pas perturber le milieu réactionnel et de pouvoir suivre l'évolution (quantification et caractérisation) en temps réel des réactifs et des produits même de ceux présents à l'état de traces. Par contre, ces techniques donnent des résultats assez difficiles à

exploiter dans le cas de mélanges complexes (superposition des spectres de chacune des espèces présentes dans le mélange).

Les méthodes nécessitant un échantillonnage sont très courantes dans les chambres de petites dimensions. Elles regroupent toutes les techniques chromatographiques (CPG, HPLC, etc.) qui permettent d'effectuer une séparation des différents constituants du mélange. Le suivi des concentrations peut être effectué grâce à des détecteurs couvrant une large gamme de composés comme le détecteur à ionisation de flamme (composés hydrocarbonés en général) ou encore grâce à des détecteurs plus spécifiques comme le détecteur à capture d'électrons (composés chlorés ou le PAN). L'utilisation complémentaire de détecteurs tels que la spectrométrie de masse permet de confirmer la nature des produits de réaction.

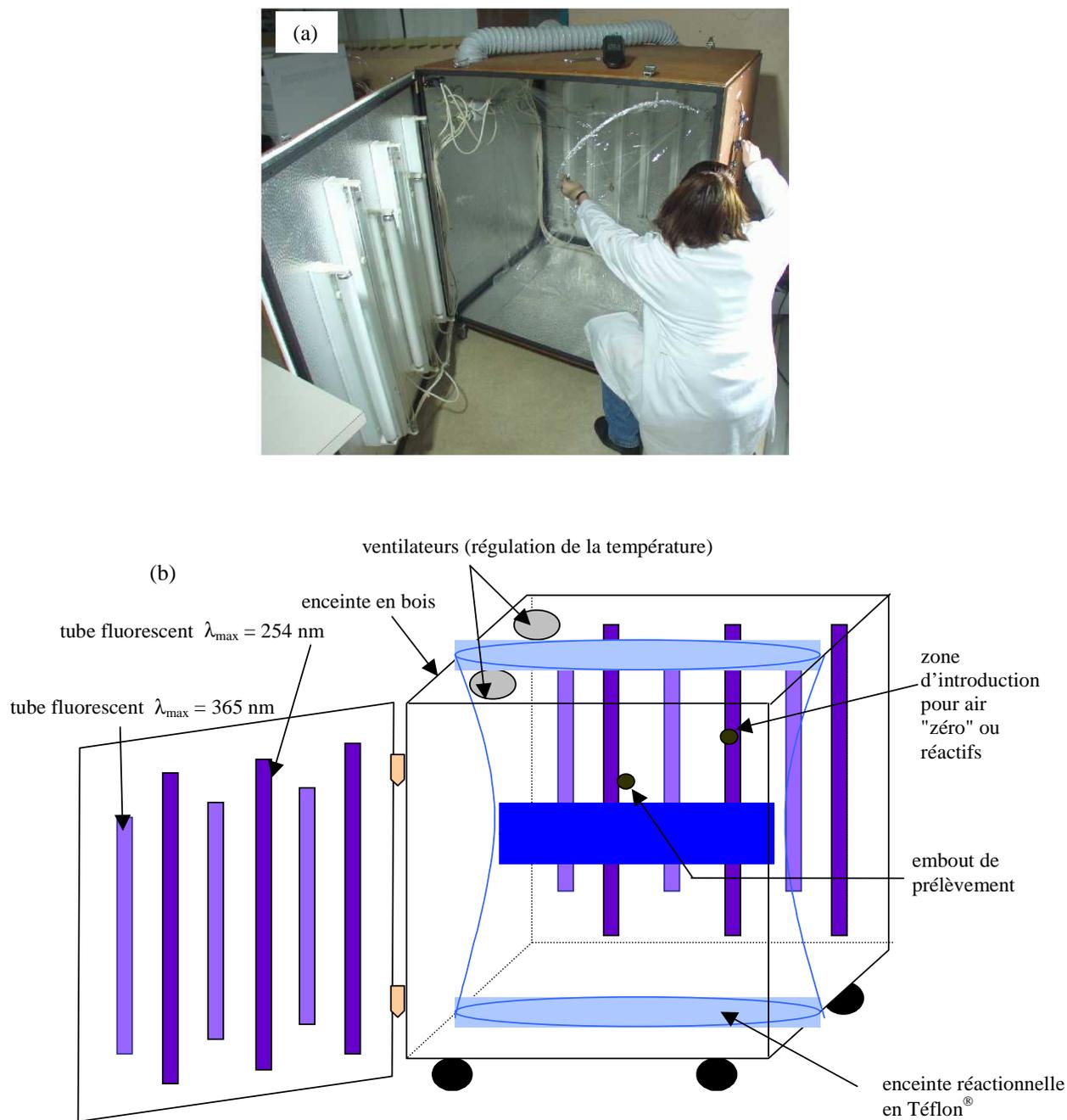
Le Tableau II-1 résume les caractéristiques de quelques-unes des chambres souples présentées auparavant ainsi que celles de la chambre de l'EMD. Cette dernière sera présentée plus en détails dans les parties suivantes.

*Tableau II-1* : Comparaison de 3 CSA souples et de celle de l'EMD

	<b>Volume</b>	<b>Rapport S/V (en m<sup>-1</sup>)</b>	<b>Type d'irradiation</b>	<b>Techniques analytiques en place</b>
<b>EUPHORE<sup>1</sup> Valence</b> (Becker, 1996)	200 m <sup>3</sup>	1	Naturelle	IRTF <i>in situ</i> , CPG/FID, CPG/ECD, HPLC
<b>LISA<sup>2</sup> Paris</b> (Picquet, 2000)	≈ 250 L	8	Artificielle ; tubes fluorescents centrés sur 420nm, 360 nm, 320nm, 254nm	CPG / FID, HPLC
<b>LCSR<sup>3</sup> Orléans</b> (Magneron, 2001)	150 à 200 L	17	Artificielle ; tubes fluorescents centrés sur 254 et 365 nm	CPG/FID-MS, IRTF externe
<b>EMD</b>	250 à 300 L	9	Artificielle ; tubes fluorescents centrés sur 254 et 365 nm	CPG / IRTF-FID, CPG/MS

## I.2. Description de la chambre de simulation de l'EMD

La construction de la chambre de simulation et la conception de son équipement interne ont été réalisées par Gueguen (1999). Cette chambre a été décrite en détail par Turpin (2004) dans son mémoire de thèse, nous ne présenterons donc ici que les informations nécessaires à la compréhension des études menées dans le chapitre IV. Une photographie ainsi qu'une vue schématique représentant la CSA sont présentées sur la figure suivante (Figure II-3).



*Figure II-3* : Représentation de la chambre de simulation de l'EMD. (a) Photographie – (b) Vue schématique (d'après Turpin, 2004)

### 1.2.1. Présentation de la chambre et de son système d'irradiation

La CSA de l'EMD est une enceinte en bois d'environ  $1,5 \text{ m}^3$ , dont les faces internes sont recouvertes par des plaques d'aluminium qui permettent d'obtenir un éclairage uniforme en facilitant la réflexion des rayons lumineux. Elle est pourvue d'un système d'irradiation artificielle composé par deux séries de 6 tubes fluorescents, placés parallèlement

et alternativement sur deux faces opposées. La première série (Philips TMX 204 LS - 30 W) émet dans le domaine de l'ultraviolet (maximum d'émission  $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ ) et la seconde (Philips TMX 200 LS - 18 W) dans le domaine du proche visible (maximum d'émission  $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$ ). Chacun de ces tubes est associé à un interrupteur qui permet de sélectionner le rayonnement voulu et de faire varier l'intensité lumineuse en n'allumant pas toutes les lampes. La chambre est également équipée d'un système d'aération permettant de compenser la hausse significative de la température dans la chambre, lorsque les lampes sont allumées. Ce système est constitué de deux ventilateurs (débit total  $180 \text{ m}^3/\text{h}$ ) qui régulent la température au voisinage de la température ambiante à  $5^\circ\text{C}$  près, toutes les lampes allumées et sur une durée de 3 heures.

### *1.2.2. Enceinte réactionnelle*

Le Téflon a été choisi pour la confection du réacteur car il présente une bonne transparence au rayonnement lumineux et il est quasiment inerte chimiquement. De plus, il présente l'avantage, par rapport au verre ou au quartz, de limiter les effets de parois indésirables (pertes de réactifs ou de produits par adsorption ou réactivité catalytique des parois). Enfin, le Téflon, par son prix de revient relativement faible, permet le remplacement du sac dans le cas où le nettoyage (cf. § II.1) de celui-ci deviendrait inefficace.

Le sac dans lequel les essais seront menés, est fabriqué au laboratoire par thermosoudage d'un film de Téflon de  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur et de  $1,22 \text{ m}$  de largeur. Le volume du sac ainsi constitué est d'environ 300 litres. Pour éviter les fuites à l'endroit des soudures, une deuxième soudure à environ  $1 \text{ cm}$  de la première est réalisée. Un régulateur de débit massique (RDM) est utilisé pour réguler le flux d'air à l'entrée du sac et permet ainsi, connaissant la durée de remplissage, d'en déduire le volume exact du sac.

## **II. Préparation des expériences en chambre de simulation**

### **II.1. Conditionnement du réacteur**

Les études menées par Turpin (2004) ont montré combien l'état de surface des parois du réacteur était un paramètre déterminant pour la conduite des essais en CSA. Non seulement, la composition de la phase gazeuse peut être modifiée par des phénomènes

d'adsorption-désorption aux parois mais des processus de réactivité hétérogène peuvent également être induits. Afin de limiter ces effets de mémoire, un protocole très strict de nettoyage du réacteur entre deux essais a été mis en place afin de débarrasser au mieux la chambre des composés qu'elle contenait à la fin d'une étude.

Ainsi, si l'enceinte contenait :

- des composés légers (alcanes jusque  $C_5$ ) → faire un rinçage à l'air zéro<sup>4</sup> ;
- des composés aromatiques légers ( $C_6$ ,  $C_7$ ) ou des alcanes  $C_6$  à  $C_9$  → faire trois rinçages à l'air zéro ;
- des composés qui n'entrent pas dans les catégories ci-dessus ou si le mélange est resté dans l'enceinte pendant plus de 24 heures → allumer les 12 lampes (sans mettre en marche le système de régulation de température, l'élévation de température favorisant la désorption des composés), faire deux balayages à l'air zéro, éteindre les lampes et faire un nouveau balayage.

Cependant cette procédure n'est pas toujours suffisante et des analyses de contrôle s'avèrent nécessaires afin de s'assurer de la pureté de l'air zéro utilisé et de l'efficacité du nettoyage du sac. De plus, pour réduire au maximum les risques de contaminations par l'air ambiant, les circuits d'arrivée d'air zéro, d'introduction de réactifs et l'enceinte réactionnelle sont balayés pendant plus d'une heure à l'air zéro sec avant la préparation finale d'une expérience. De même, pour éviter les phénomènes d'adsorption-désorption dus à l'augmentation de température dans la CSA lorsque le système d'irradiation est en marche, les tubes fluorescents qui seront utilisés pour la suite de la réaction seront allumés dès la fin de l'étape d'introduction des réactifs (précurseurs de radicaux OH mis à part).

## II.2. Introduction des réactifs

Avant d'introduire les réactifs, l'enceinte réactionnelle en Téflon est remplie avec environ 50 litres d'air zéro sec. La présence de ce volume d'air zéro va éviter aux composés de s'adsorber sur les parois et va favoriser l'homogénéisation du mélange. La réalisation d'une expérience en chambre de simulation nécessite l'introduction de réactifs se trouvant initialement (à l'état pur ou dilué et à température ambiante) à l'état gazeux, liquide ou solide.

---

<sup>4</sup> Le terme "air zéro" est employé dans ce rapport pour désigner l'air qui a été purifié par un générateur de marque CLAIND. Celui-ci combine 2 systèmes de purification. Le premier ôte l'huile, l'eau et les particules solides ; le second ôte les composés hydrocarbonés (méthane inclus) grâce à un lit catalytique.

Plusieurs modes d'introduction dans la chambre peuvent être utilisés en fonction de l'état physique des composés :

- les réactifs gazeux en grandes concentrations sont prélevés à l'aide d'une seringue à gaz et injectés sous courant d'air zéro dans la chambre via un septum. Ce mode d'introduction est notamment utilisé pour l'introduction du méthyle nitrite ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) précurseur des radicaux OH (cf. § II.3) ;
- les réactifs liquides sont introduits dans la CSA après avoir été vaporisés. Pour cela, les composés sont injectés à l'aide d'une microseringue dans une chambre en verre chauffée, d'un volume de 371,2 mL et à l'intérieur de laquelle un vide sommaire a été réalisé (cf. Figure II-4). Une fois la vaporisation terminée, les composés sont envoyés dans la CSA par un flux d'air zéro ;
- les réactifs solides sont, soit mis en solution dans l'eau, soit chauffés jusqu'à leur point de fusion puis introduits de la même manière que les composés liquides.

Après un délai de stabilisation d'une heure en général, l'équilibre entre les composés et les parois du sac est atteint et les concentrations sont stabilisées.

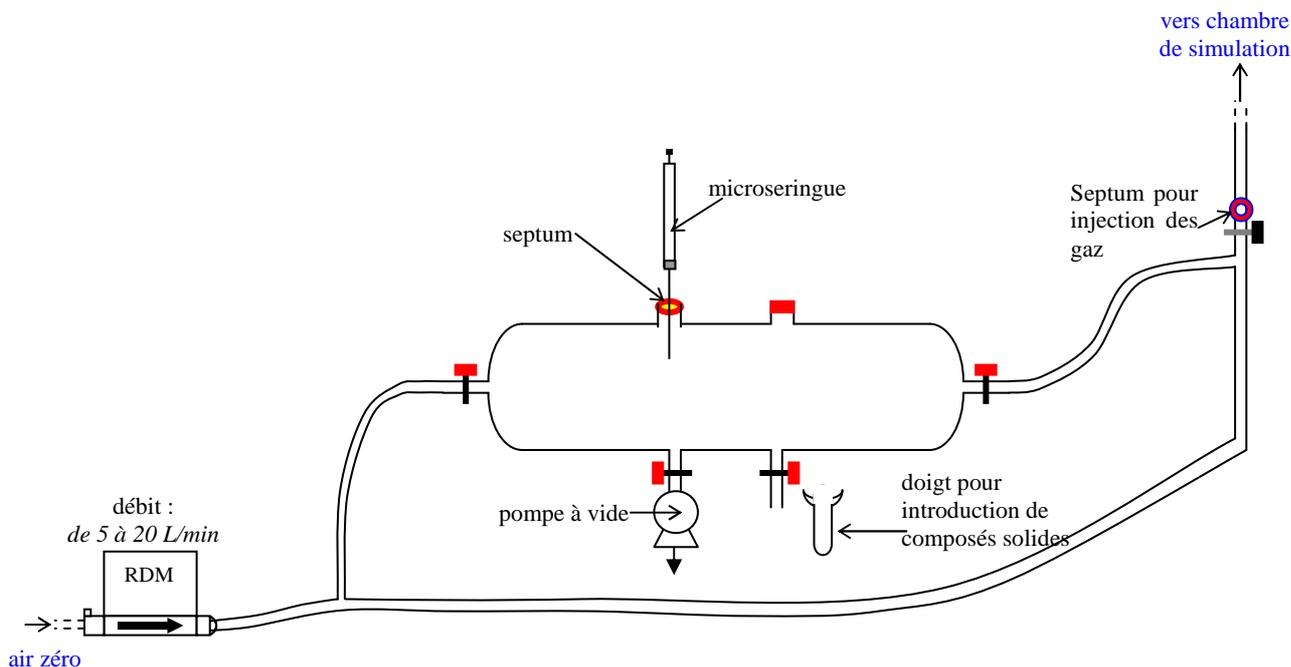


Figure II-4 : Schéma représentant la chambre en verre servant à l'introduction des composés liquides ou solides

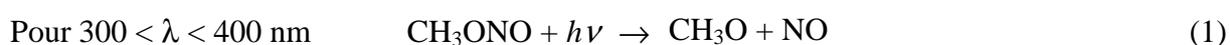
### II.3. Génération des radicaux

Il existe plusieurs méthodes pour générer des radicaux OH. Le but est tout d'abord d'obtenir une source de radicaux la plus "propre" possible avec un minimum d'autres espèces réactives (radicaux nitrates ou ozone par exemple), mais aussi de pouvoir générer des

concentrations en radicaux OH suffisamment élevées pour que des réactions avec des COV de faible réactivité puissent avoir lieu.

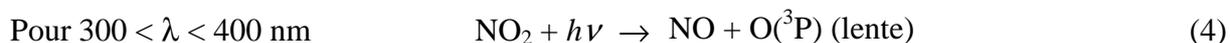
Notre choix pour générer les radicaux OH s'est porté sur le système nitrite de méthyle/NO/air. Le nitrite de méthyle CH<sub>3</sub>ONO est préparé comme décrit par Taylor *et al.* (1980) (voir étape de synthèse en annexe B) au laboratoire puis il est conservé à environ -25°C, dans l'obscurité jusqu'à utilisation.

Pour les essais en chambre de simulation, la quantité désirée de CH<sub>3</sub>ONO est prélevée par le septum dont est muni le piège, avec une seringue à gaz et injectée dans la chambre. Exposé aux radiations des lampes à  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ , le CH<sub>3</sub>ONO est photolysé et la chaîne réactionnelle suivante donne lieu à la production de radicaux OH :



Généralement en chambre de simulation, la photolyse du nitrite de méthyle permet de générer une concentration en radicaux OH de l'ordre de  $1.10^8 \text{ molécules.cm}^{-3}$  pour une durée, fonction du temps de vie photolytique de CH<sub>3</sub>ONO, d'au moins 10 minutes (Atkinson, 1998).

L'un des problèmes avec ce schéma réactionnel est qu'il conduit à la formation de NO<sub>2</sub>. Or, NO<sub>2</sub> est, d'une part un puits pour les radicaux OH (formation d'acide nitrique, cf. Figure I-6) et, d'autre part, une source d'ozone et de radicaux nitrates, initiée par la réaction :

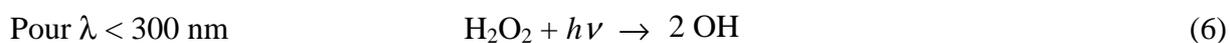


Pour limiter l'influence de cette réaction et accélérer la conversion en NO<sub>2</sub>, on ajoute environ autant de monoxyde d'azote (NO) que de CH<sub>3</sub>ONO. L'interférence de l'ozone O<sub>3</sub> (par O({}^3P) + O<sub>2</sub>) et la formation des radicaux nitrate NO<sub>3</sub> (par NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>) sont ainsi évitées grâce à la réaction :



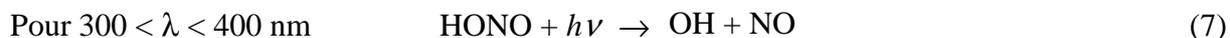
Pour finir, il faudra prendre en compte la formation du formaldéhyde (HCHO) lors de la photolyse de CH<sub>3</sub>ONO. En effet, celle-ci peut interférer lors de l'analyse des produits de réaction en chambre de simulation. Si cette formation devait poser trop de problème, il est également possible de générer les radicaux hydroxyles dans la CSA par photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (①) ou par photolyse de HONO (②).

① La photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se produit selon la réaction suivante :



Cette source de radicaux OH est plus "propre" que celle utilisant le nitrite de méthyle. Cependant, elle nécessite d'avoir vérifié au préalable que le COV étudié ne se photolyse pas aux mêmes longueurs d'onde. De plus, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adhère très facilement aux parois du réacteur et peut ainsi favoriser les réactions hétérogènes.

② La photolyse de HONO se produit selon une réaction équivalente à celle de CH<sub>3</sub>ONO :



En théorie, HONO est une excellente source de radicaux OH en présence de NO. Cependant, c'est un composé qui doit être synthétisé directement avant son utilisation et qui ne peut se conserver.

#### II.4. Prélèvement des produits

L'échantillonnage des produits se fait généralement à l'aide d'un système de vanne et de boucle à gaz dont le fonctionnement sera décrit dans le paragraphe III.1. L'acheminement des composés est effectué via une ligne de prélèvement d'environ 2 mètres de long, 1/8 de pouce de diamètre, en Silcosteel<sup>5</sup>. Le mélange dans la chambre de simulation étant à pression atmosphérique, il est nécessaire d'adapter une pompe et un régulateur de débit massique réglé à un débit d'environ 60 mL.min<sup>-1</sup>. Ce dispositif permet un balayage en un temps raisonnable (1 minute) de la boucle à gaz et du volume mort (tubulure allant de la chambre à la vanne) sans pour autant trop perturber le mélange réactif par un pompage excessif.

### III. Chaîne analytique

La chaîne d'analytique utilisée pour déterminer la nature et les concentrations des différentes molécules présentes dans la chambre de simulation avant ou pendant une expérience, est basée sur un chromatographe en phase gazeuse (CPG) utilisant deux détecteurs distincts : un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et un détecteur à ionisation de flamme (FID). La CPG est une méthode de séparation de mélanges très complexes, sans décomposition des composés. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est, quant à elle, une méthode d'analyse de choix car elle donne un spectre unique

---

<sup>5</sup> Le Silcosteel® (Restek) est de l'acier inoxydable dont la surface interne est traitée afin d'obtenir une meilleure inertie et donc d'éviter l'adsorption aux parois.

pour une molécule polarisée donnée. Cette méthode étant non destructive, elle permet l'addition en série d'un FID qui permet de réaliser une double analyse qualitative (comparaison des temps de rétention des composés du mélange expérimental avec ceux d'un mélange étalon) et quantitative (détermination de la concentration d'une substance dans un mélange connaissant le coefficient de réponse ainsi que l'aire ou la hauteur du pic chromatographique correspondant).

Afin de remédier au problème de sensibilité de la spectrométrie IRTF utilisée en couplage avec une méthode séparative, l'injection et donc le prélèvement d'une plus grande quantité de composés est nécessaire. Compte tenu du fait que la colonne capillaire utilisée en CPG ne supporte que l'injection de très petits volumes, les échantillons de gaz prélevés doivent être préalablement concentrés à l'aide d'un préconcentrateur/désorbeur "TCT" (Thermodesorption and Cold Trap). Nous utilisons donc la chaîne analytique complète : boucle à gaz – TCT – CPG – IRTF – FID qui présente les avantages cumulés de la chromatographie et de la spectrométrie IRTF tout en limitant leurs inconvénients.

### III.1. Système d'injection : boucle à gaz - TCT

Afin de concentrer les échantillons qui seront prélevés dans la chambre de simulation atmosphérique, un système constitué d'une boucle d'échantillonnage et d'une vanne à gaz est utilisé pour le prélèvement d'un volume fixe et répétable d'échantillon et un dispositif de concentration cryogénique, basé sur un injecteur TCT de la société Chrompack, sert à la concentration et à l'injection en tête de colonne. Cet ensemble est présenté sur la Figure II-5.

La boucle à gaz qui sert pour nos études est une boucle ¼ de pouce de 20 mL en acier Silcosteel®. Elle est montée sur une vanne six voies à basculement manuel (Valco). L'ensemble peut être amené à une température avoisinant les 100°C grâce à un cordon chauffant afin d'amoindrir les pertes par adsorption ou condensation de composés peu volatils.

Pour notre application, le système d'origine a été modifié. Dans le four de désorption est installée à demeure une cartouche en verre vide qui joue ainsi le rôle de simple ligne de transfert chauffée. Le piège froid est constitué d'un tube de silice désactivée (0,53 mm de diamètre) rempli sur 3 cm par des billes de verre qui renforcent l'efficacité du piégeage pour les composés très volatils.

Ce dispositif "boucle à gaz – TCT" fonctionne selon trois étapes successives (cf. Figure II-5) :

- ① balayage et remplissage de la boucle pendant 3 minutes à débit constant (60 mL/min) et refroidissement du piège cryogénique par de l'azote liquide ;
- ② basculement de la vanne en position injection et transfert du contenu de la boucle, à pression atmosphérique, vers le piège froid. Durant cette étape, le four contenant la cartouche vide est chauffé à 100°C de manière à éviter une condensation des composés peu volatils. La durée de cette étape est de 2 minutes pour une rotation de boucle. Pour une rotation de boucle supplémentaire, la durée de cette étape est augmentée de deux minutes : une minute de balayage de la boucle et une minute de piégeage ;
- ③ chauffage très rapide du piège froid de -180°C à 280°C (10°C.s<sup>-1</sup>) et injection "flash" de l'ensemble des composés dans le système de mesure.

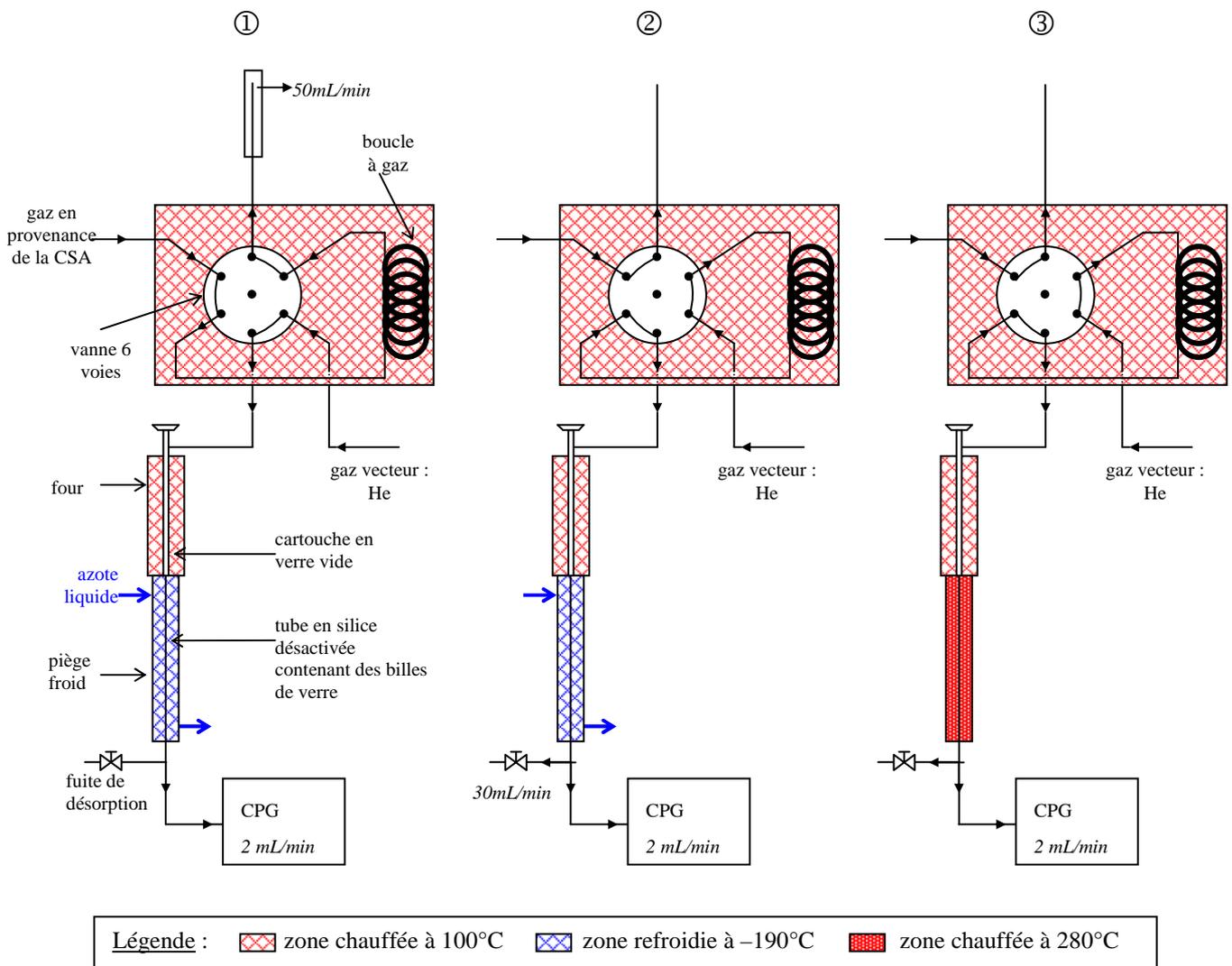


Figure II-5 : Schéma de fonctionnement du système d'injection "boucle à gaz + TCT". ① étape de remplissage ② étape de piégeage ③ étape d'injection

Afin d'abaisser les limites de détection, une des solutions est d'effectuer plusieurs chargements de boucle à gaz afin d'augmenter les volumes échantillonnés.

Cependant, il faut être certain que le piège cryogénique ne "perce" pas, c'est-à-dire que la rétention des composés (en particulier les plus légers) est totale et il faut aussi s'assurer que la durée d'échantillonnage reste négligeable par rapport à la durée de dégradation des COV étudiés dans nos conditions expérimentales.

De ce fait, le nombre de rotation de boucle est limité à deux, soit trois minutes de prélèvement. Les risques de voir les composés évolués de façon significative au cours du prélèvement sont ainsi restreints.

### III.2. Système de séparation et de détection : CPG - IRTF - FID

Le dispositif complet d'injection, de séparation et de détection des échantillons prélevés est schématisé sur la Figure II-6.

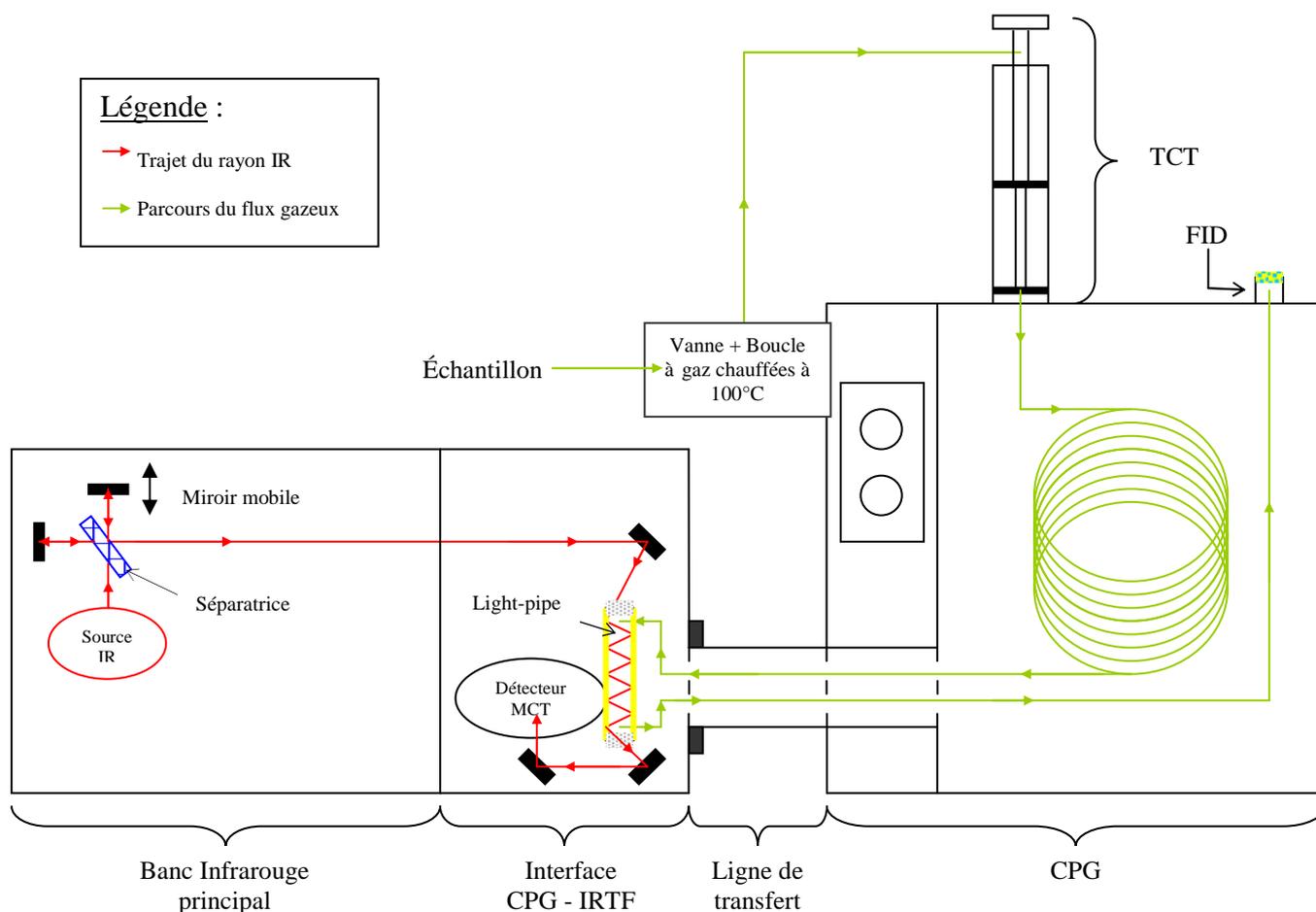


Figure II-6 : Schéma de principe du couplage "boucle à gaz - TCT - CPG - IRTF - FID"

Dès leur injection par le système précédemment décrit ( cf. § III.1), les composés vont être séparés par un chromatographe en phase gazeuse (CPG) de la société Varian (modèle 3300). L'organe principal de cet appareil est la colonne. Pour nos études, nous avons utilisé une colonne capillaire apolaire CP SIL 5 CB (longueur 50 m, diamètre interne 0,32 mm) qui est particulièrement adaptée à l'analyse des COV. Elle est placée dans un four programmable en température qui accélère l'élution des composés.

En sortie de colonne, les composés séparés sont envoyés vers l'interface CPG-IRTF via une ligne de transfert chauffée à 240°C. Le spectromètre infrarouge utilisé est un Nicolet Magna IR 550. Les composés entrent dans la cellule de mesure : le light-pipe, chauffé à 240°C et traversé par le rayon IR émanant du banc principal et qui permet de détecter les composés élués. Ils sont ensuite véhiculés par le flux gazeux d'hélium en direction du détecteur FID à travers la ligne de transfert. Les COV élués à leur passage dans ce détecteur produisent une variation de tension dont l'enregistrement en fonction du temps aboutit à un chromatogramme traditionnel (Tranchant, 1982).

La résolution spectrale de l'IRTF est fixée à  $16 \text{ cm}^{-1}$  et le nombre d'interférogrammes moyennés pour obtenir un spectre global est de 10. La durée d'acquisition par spectre est inférieure à 2 secondes. Ces paramètres sont largement suffisants pour une reconnaissance correcte des composés par la recherche de similitudes avec les spectres de référence de la bibliothèque. De plus, le temps d'acquisition d'un spectre étant relativement court, la superposition de spectres pour des composés ayant des temps de rétention très proches (coélution) est évitée.

### III.3. Avantages et limites du dispositif

Au cours de sa thèse, Turpin (2004) a étudié les mécanismes et les cinétiques de dégradation de COV oxygénés (acétone, phénol et catéchol) en utilisant ce dispositif analytique et en suivant l'évolution des réactions par l'analyse d'échantillons prélevés de façon successive.

Le détecteur FID lui a permis d'obtenir des limites de détection (LD) de l'ordre du nanogramme (soit quelques ppb de composé dans le mélange échantillonné) pour les composés carbonés mais la sensibilité est fortement amoindrie en ce qui concerne les composés oxygénés (ex :  $LD_{\text{acétone}} = 70 \text{ ppbv}$ ). Avec ce détecteur, l'identification des composés élués n'est permise que par la comparaison des temps de rétention expérimentaux

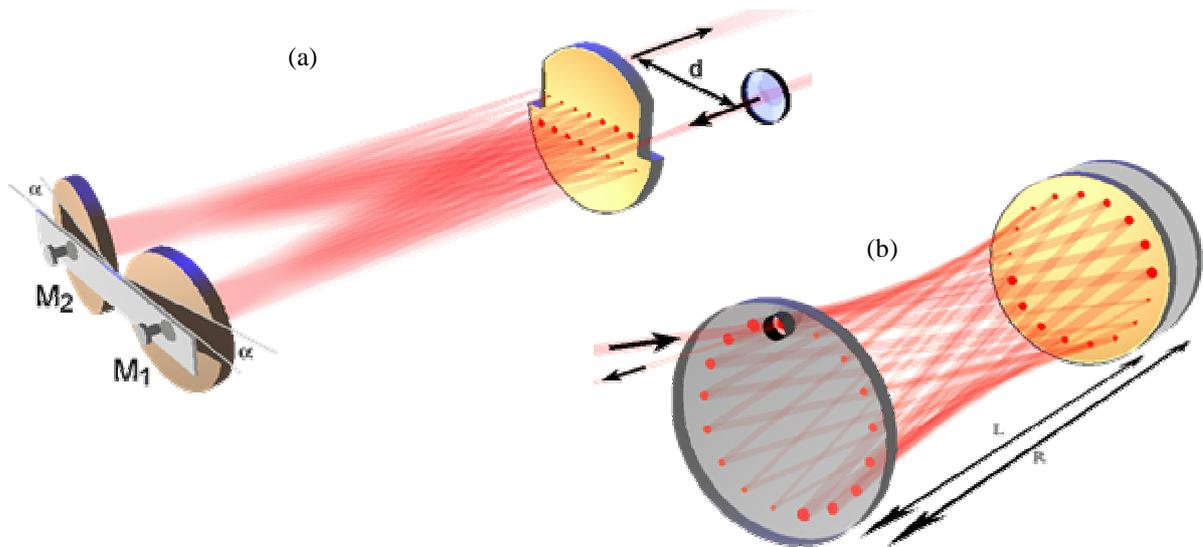
et de référence. Aussi, des injections préalables de composés purs sont nécessaires pour déterminer ces temps de rétention de référence ce qui n'est pas toujours réalisable (composés purs n'existant pas commercialement, composés difficiles à synthétiser ou composés instables) et peut prêter à confusion dans le cas où plusieurs composés auraient les mêmes temps de rétention (problème de coélution).

L'ajout du détecteur IRTF a permis d'effectuer l'identification plus précise des composés (notamment des produits de réactions) mais aussi de quantifier des composés ne produisant pas ou peu de réponse en FID comme l'acide acétique.

Cependant l'emploi de cette chaîne analytique a quand même posé plusieurs problèmes. Tout d'abord, la durée totale d'analyse est au minimum de 25 minutes, ce qui peut être relativement gênant lorsque l'on veut rendre compte de cinétiques rapides (durée d'analyse du même ordre de grandeur que la durée de la réaction étudiée) et ce qui risque de conduire à des erreurs dans l'élaboration de certains mécanismes de dégradation (intervention de réactions secondaires). De plus, si l'utilisation de la chaîne analytique paraît bien convenir à l'identification et la quantification des espèces moléculaires stables et même des isomères, celles-ci deviennent quasiment impossibles dans le cas de composés isotopiques, de molécules légères (acétylène par exemple) et deviennent même totalement impossibles dans le cas d'espèces réactives comme les radicaux. Pourtant, le suivi de telles espèces est nécessaire à la compréhension complète des mécanismes réactionnels.

Il faut donc adapter une nouvelle technique analytique à la chambre de simulation permettant de rendre mieux compte des phénomènes.

Comme nous l'avons vu précédemment (§ I.1.4), les méthodes optiques *in-situ* telles que la DOAS ou l'IRTF, donnent des résultats très satisfaisants dans les chambres de grandes dimensions. Cette condition est obligatoire pour obtenir une sensibilité maximale. En effet, ces techniques sont basées sur des dispositifs type cellule de White ou de Herriott (cf. Figure II-7) utilisant le principe de multi-réflexion du rayonnement sur des miroirs éloignés d'une distance  $L$ . Plus cette distance sera grande meilleure sera la sensibilité. Un tel équipement est de ce fait difficilement envisageable avec les dimensions actuelles de notre chambre, d'autant plus qu'il nécessiterait un lourd investissement financier.



*Figure II-7* : Cellules à réflexions multiples – (a) Type White – (b) Type Herriott

L'idéal serait donc de trouver une méthode d'analyse optique polyvalente, rapide, sensible, sélective et dont le coût de développement serait abordable. C'est en essayant de prendre en compte toutes ces contraintes que nous avons finalement opté pour la mise en place d'une voie d'analyse par cw-CRDS. Celle-ci sera décrite en détail dans le chapitre suivant.

Chapitre III : Mise en place d'une  
voie d'analyse optique par cw-  
CRDS



Ce chapitre est dédié à la mise en place et à la description de l'outil cw-CRDS qui a été développé pendant ce travail de thèse afin de répondre au mieux à nos attentes. Nous ne pouvons cependant aborder ce sujet sans auparavant évoquer quelques notions clés concernant la spectroscopie d'absorption en général, les cavités optiques (cœur du dispositif CRDS) ou encore le principe même de la technique CRDS.

## I. Spectroscopie d'absorption

La technique CRDS est une technique de spectroscopie d'absorption basée sur la mesure des pertes d'une cavité optique haute-finesse contenant un composé. C'est pourquoi, il semble important de rappeler certaines notions relatives à la spectroscopie d'absorption.

### I.1. Principe

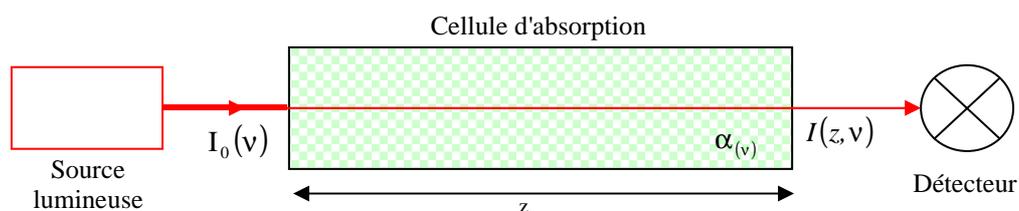
#### I.1.1. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une radiation électromagnétique de fréquence  $\nu$  (ou encore de longueur d'onde  $\lambda$ ) donnée traverse un milieu absorbant, elle peut être absorbée, transformée ou émise. La variation d'intensité lumineuse  $dI$ , à travers un milieu absorbant homogène d'épaisseur  $dz$ , est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente  $I$  et à  $dz$  :

$$\frac{dI_{(\nu)}}{I_{(\nu)}} = -\alpha_{(\nu)} \cdot dz \quad \text{[III-1]}$$

où  $\alpha_{(\nu)}$  est le coefficient d'atténuation, également appelé coefficient d'absorption. Il dépend de la nature du milieu absorbant, de la fréquence de la radiation incidente.

La Figure III-1 est un schéma de principe du phénomène d'absorption qui permet d'explicitier les grandeurs présentées ci-dessous.



*Figure III-1* : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption - Avec  $z$  la longueur d'absorption (cm) et  $\alpha_{(\nu)}$  le coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation [III-1] donne l'expression de l'intensité lumineuse en fonction de  $z$ , appelée loi de Beer-Lambert et qui peut se formuler de la façon suivante :

$$I(z, \nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\alpha_{(\nu)} \cdot z} \quad \text{[III-2]}$$

avec  $I_0(\nu)$ , l'intensité du faisceau lumineux incident de fréquence  $\nu$  et  $I(z, \nu)$  son intensité après avoir traversé une épaisseur  $z$  de milieu absorbant.

Une bonne illustration de cette loi de Beer a été donnée dans le premier chapitre du mémoire et concerne la filtration des radiations UV par l'atmosphère terrestre (cf. § II.1 chapitre I).

Grâce à l'équation [III-2], l'absorption est définie en estimant les énergies lumineuses incidente et transmise à travers l'échantillon :

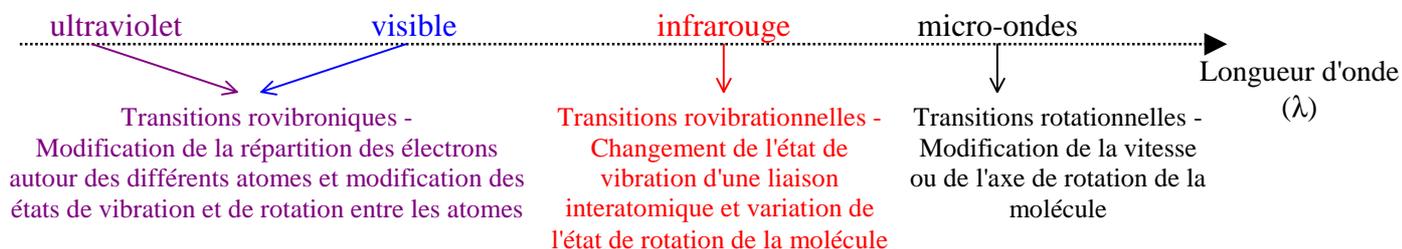
$$\alpha_{(\nu)} = -\frac{1}{z} \cdot \ln \left( \frac{I_{(\nu)}^z}{I_{(\nu)}^0} \right) \quad \text{[III-3]}$$

En spectroscopie moléculaire, l'absorption peut être représentée comme le produit :  $N \cdot \sigma_{(\nu)}$ . Avec  $N$ , la densité volumique des espèces absorbantes (molécules/cm<sup>3</sup>) et  $\sigma_{(\nu)}$  leur section efficace d'absorption à la fréquence  $\nu$ .

### 1.1.2. Spectroscopie moléculaire : un outil puissant en analyse chimique

L'absorption du rayonnement par les molécules est intimement liée à leurs caractéristiques énergétiques. Une molécule possède des niveaux énergétiques discrets ou quantifiés associés à des états de rotation, de vibration ou de configuration électronique (Banwell et McCash, 1994).

Un photon peut être absorbé lorsque son énergie correspond à une transition entre le niveau

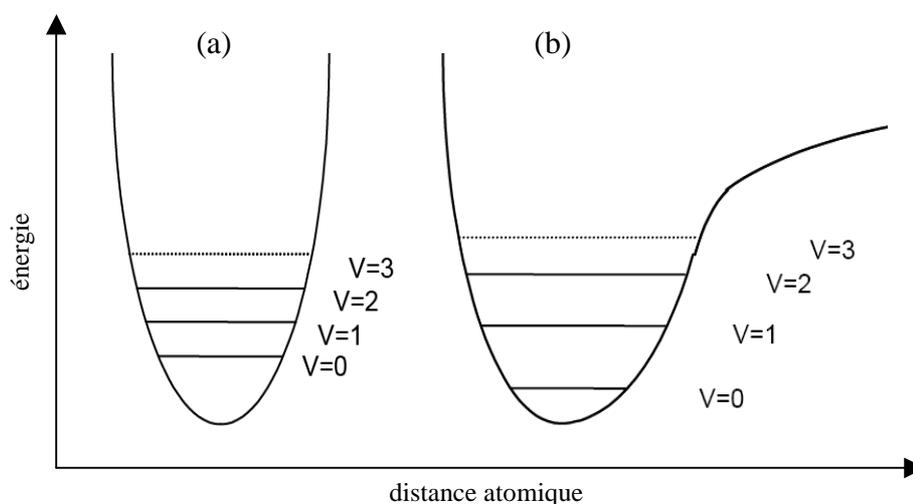


fondamental et un de ces états excités.

On peut distinguer quatre types d'absorption suivant l'énergie du photon incident (cf. Figure III-2) :

Figure III-2 : Types d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident

Dans l'étude des spectres infrarouge, seuls les mouvements de vibration sont considérés. La mécanique quantique montre que toutes les valeurs de l'énergie totale ne sont pas possibles au niveau moléculaire. En 1900, Plank propose l'hypothèse selon laquelle les changements énergétiques d'un système ne peuvent se faire que par sauts discontinus. L'énergie moléculaire ne prend donc que des valeurs discrètes. Les équations quantiques de Schrödinger permettent de calculer les énergies des vibrations possibles pour une molécule. La Figure III-3 présente ce phénomène dans le cas simple du modèle de l'oscillateur harmonique et dans le cas du modèle de l'oscillateur anharmonique.



*Figure III-3* : Représentation de l'énergie potentielle d'une liaison moléculaire en fonction de la distance interatomique. (a) modèle de l'oscillateur harmonique, (b) modèle de l'oscillateur anharmonique

Dans le cas de l'oscillateur harmonique simple (Figure III-3 – a), la solution des équations de Schrödinger est donnée par :

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot \nu \quad \text{[III-4]}$$

où E est l'énergie,  $\nu$  le nombre quantique vibrationnel, h la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence.

Le modèle harmonique peut donner une idée sur la position des bandes fondamentales ou sur la force des liaisons, mais il n'est pas représentatif des molécules réelles. Dans ce modèle, il est admis que les liaisons sont parfaitement élastiques. Or, les liaisons peuvent se briser quand l'amplitude des vibrations devient importante. Donc afin de remédier aux incertitudes générées par ce modèle et d'obtenir une meilleure approximation des états vibrationnels des molécules, le modèle anharmonique a été mis en place. De manière générale, la courbe d'énergie potentielle obtenue, fonction du déplacement des atomes de la molécule, est une

courbe de Morse, identique à celle présentée sur la Figure III-3 – b. En mécanique quantique, l'application de ce modèle dans les équations de Schrödinger donne l'équation suivante :

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot \nu - \chi \cdot \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \cdot h \cdot \nu \quad \text{[III-5]}$$

avec  $\nu$  la fréquence d'oscillation et  $\chi$  la constante d'anharmonicité.

Dans les conditions habituelles, les transitions observables mettent en jeu les variations  $\Delta v = +1, +2$  ou  $+3$ . La constante d'anharmonicité étant très faible, les trois bandes spectrales sont à des fréquences voisines de  $\nu, 2\nu, 3\nu$ . La bande  $\nu$  est appelée bande fondamentale, les bandes  $2\nu$  et  $3\nu$  sont les premières et secondes harmoniques.

Ces propriétés peuvent être étendues à des molécules polyatomiques. Dans ce cas, la molécule est considérée comme un ensemble d'oscillateurs pouvant interagir. En mécanique classique, la molécule peut être considérée comme une superposition de  $3N-6$  ( $3N-5$  dans le cas d'une molécule linéaire ;  $N$  est le nombre d'atomes de la molécule) mouvements harmoniques simples. En plus des bandes fondamentales et des harmoniques, pour ces molécules des bandes de combinaisons peuvent être observées lorsque plusieurs vibrations interagissent pour donner des bandes dont la fréquence est la somme ou la différence de fréquences. En pratique, seules les combinaisons de deux termes ont une intensité suffisante pour être observées.

L'analyse d'un spectre est donc un outil puissant et très sensible permettant de déterminer la configuration des atomes dans l'espace. Ainsi, l'enregistrement d'un spectre peut servir tout d'abord à déterminer la nature d'une espèce inconnue mais aussi la concentration d'une espèce dont le coefficient d'absorption est connu pour une longueur d'onde donnée.

## I.2. Sensibilité et résolution spectrale

Deux paramètres importants permettent de caractériser les performances d'un spectromètre : l'absorption minimale détectable et la résolution spectrale de l'appareil.

La plus petite absorption qui peut être détectée par une technique directe d'absorption est limitée par le changement minimum d'intensité qui peut être mesuré par le détecteur. La perte d'absorption minimale qui peut être détectée est exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  et représente la plus petite variation d'absorption détectable sur un trajet optique de un centimètre. En utilisant le développement en série de Taylor au premier ordre de la loi de Beer-Lambert (équation [III-3]), la perte d'absorption minimale qui peut être détectée est définie comme suit :

$$\alpha_{(\nu)\min} = \frac{I_0(\nu) - I(\nu, z)}{z \cdot I_0(\nu)} = \frac{\Delta I(\nu)}{z \cdot I_0(\nu)} \quad [\text{III-6}]$$

D'après l'équation [III-6], il apparaît que les limites de détection dépendent des fluctuations d'intensité incidente  $I_0(\nu)$  et des fluctuations d'intensité au détecteur. Mais il apparaît également que ces limites peuvent être améliorées en augmentant la longueur d'absorption.

Le second paramètre qui caractérise un spectromètre est sa résolution spectrale. Celle-ci rend compte de la capacité qu'a le dispositif à différencier deux raies d'un spectre ou encore de la capacité qu'il a à distinguer deux espèces qui absorbent à des longueurs d'onde similaires. Généralement, la résolution  $R$  est définie par l'expression suivante :

$$R = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad [\text{III-7}]$$

où  $\Delta\lambda$  est la plus petite différence de longueur d'onde qui peut être mesurée.

### I.3. Différentes techniques et leurs limites

Les techniques d'absorption conventionnelles utilisent généralement des sources lumineuses large bande. Le spectre d'absorption est alors obtenu soit en utilisant un élément dispersif (prisme ou réseau) qui différencie la lumière en ses composantes fréquentielles avant qu'elle n'atteigne le détecteur (barrette de diodes, caméra CCD, etc.), soit par la spectroscopie par transformée de Fourier qui, en utilisant un traitement mathématique, permet de discriminer les différentes composantes fréquentielles d'un interférogramme et de remonter au spectre d'absorption. Ces techniques présentent donc l'avantage d'être "multiplexes" puisqu'elles permettent la détection d'une large gamme de fréquences en même temps. La sensibilité de mesure des meilleurs spectromètres infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est de  $1.10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ .

D'autres techniques d'absorption laser comme la spectroscopie par diode laser accordable (SDLA) permettent en exploitant les propriétés de cohérence de la lumière laser d'obtenir une grande résolution spectrale grâce à la finesse de l'émission laser (Dusanter, 2002). De plus, la faible divergence spatiale du faisceau laser combinée à sa grande cohérence temporelle permettent d'utiliser de grands chemins optiques d'absorption. Au laboratoire, les cellules multipassages de White et de Herriott sont couramment utilisées. Elles permettent d'augmenter les longueurs d'absorption jusqu'à atteindre un kilomètre (cf. Figure II-7 p. 80) et d'obtenir une sensibilité de mesure atteignant  $1.10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ .

Enfin, d'autres techniques laser ont été développées. Pour la majorité des techniques citées ci-dessous (hormis l'ICLAS<sup>1</sup>), ce n'est pas une mesure directe de l'absorption qui est effectuée mais plutôt la détection des effets de processus d'excitation. Néanmoins, les signaux obtenus peuvent être corrélés au coefficient d'absorption  $\alpha_{(v)}$  de façon directe ou après une étape de calibration. Parmi ces techniques alternatives, nous pouvons citer la fluorescence induite par laser (FIL), la spectroscopie d'absorption laser intracavité (ICLAS<sup>1</sup>), l'ionisation multi-photonique résonnante (REMPI<sup>1</sup>) ou encore la photoionisation et la photofragmentation induite par laser. Des sensibilités meilleures que  $1.10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  ont été reportées pour plusieurs de ces techniques.

Les différentes techniques mentionnées dans ce paragraphe sont souvent plus sensibles que les techniques d'absorption directes. Cependant, nous allons voir dans les parties qui suivent que la technique CRDS possède une aussi bonne sensibilité sans pour autant nécessiter de calibration préalable.

## II. Spectroscopie CRDS

A la différence de la plupart des méthodes de spectroscopie d'absorption où l'information sur l'absorption moléculaire est déduite d'un rapport d'intensité (cf. § I.3), en CRDS, c'est le taux de perte d'une cavité optique de haute finesse qui est mesuré. Ce taux est obtenu à partir de la décroissance temporelle de l'intensité lumineuse de la cavité lorsque celle-ci a été préalablement injectée.

Après un paragraphe à vocation introductive, nous présenterons dans cette partie les propriétés des cavités optiques. Puis, nous expliciterons le principe de mesure de la technique CRDS tout d'abord pour l'utilisation de sources laser pulsées puis nous étendrons ce principe pour l'utilisation de sources continues.

---

<sup>1</sup> ICLAS : IntraCavity Laser Absorption Spectroscopy - REMPI : Resonant Enhanced MultiPhoton Ionisation

## II.1. Introduction

### II.1.1. Historique

En 1962, Kastler avait suggéré l'utilisation d'un étalon Fabry-Pérot pour accroître la sensibilité d'absorption. Mais, il faudra attendre le début des années 80 pour que l'idée d'utiliser la mesure des pertes d'une cavité optique haute finesse soit appliquée à la détermination du coefficient de réflectivité des miroirs qui la constituent (Herbelin *et al.*, 1980 ; Anderson *et al.*, 1984).

Ensuite, en 1988, O'Keefe et Deacon utilisent cette technique pour détecter une absorption moléculaire. L'enregistrement de bandes de faible absorption de l'oxygène moléculaire a démontré la grande sensibilité de cette technique. Ce montage fut le prototype de ce qui est aujourd'hui connu sous l'appellation CRDS (cf. § II.2).

### II.1.2. Applications et variantes existantes

Depuis la publication de l'article de O'Keefe et Deacon (1988), la technique CRDS a fait l'objet de nombreux articles. La majorité des expériences CRDS a été réalisée dans le domaine du visible et de l'UV, ceci à cause de l'existence conjointe dans ces gammes de longueurs d'onde de sources laser pratiques et puissantes et de détecteurs performants. Néanmoins, cette technique s'est étendue progressivement aux autres gammes spectrales (applications entre 200 nm à 10  $\mu\text{m}$ ).

De nombreuses variantes expérimentales et instrumentales combinant différentes sources laser à différentes méthodes spectroscopiques ont été décrites dans la littérature. Les travaux de Romanini et Lehmann à Princeton utilisent des sources lasers de grande cohérence temporelle, telle que les lasers continus à colorant ou les lasers à diodes pour réaliser des expériences de CRDS (Lehmann, 1996 ; Romanini *et al.*, 1997a).

Plusieurs articles décrivent ces variantes et passent en revue leurs différentes applications (Scherer *et al.*, 1997 ; Wheeler *et al.*, 1999 ; Berden *et al.*, 2000 ; Brown, 2003). La CRDS a été utilisée pour l'analyse de gaz à l'état de trace, pour sonder des échantillons solides ou liquides transparents, pour l'étude de cluster, pour des expériences de spectroscopie dans les flammes, les plasmas, les jets supersoniques ou en faisceaux moléculaires. Le Tableau III-1 ci-dessous expose un recensement non exhaustif de quelques-unes des études menées à l'aide d'un dispositif CRDS ou de l'une de ses variantes sur des composés d'intérêt atmosphérique (cf. annexe C pour la présentation de quelques-unes des variantes de la CRDS).

*Tableau III-1* : Études menées avec la CRDS ou l'une de ses variantes directes et ayant des implications atmosphériques. Les références précédées d'un astérisque (\*) correspondent à des mesures de terrain.

Espèces	Référence	Longueur d'onde/ Variante	Sensibilité de l'instrument <sup>2</sup> / Limite de détection / Durée analyse
<b>ESPECES NITREES</b>			
<b>NO<sub>2</sub> :</b>	Romanini <i>et al.</i> , 1997a	775 nm / Cw	2.10 <sup>-10</sup> cm <sup>-1</sup> / - / 5 s
	Vasudev <i>et al.</i> , 1999	566,5 nm / pulsée	- / ~ ppm / -
	Lauterbach <i>et al.</i> , 2000	612,9 nm / pulsée	1.10 <sup>-7</sup> cm <sup>-1</sup> / 200 ppb / 3 s
	Evertsen <i>et al.</i> , 2002	438 à 450 nm / pulsée	- / 3 ppm / 7 min
	Mazurenka <i>et al.</i> , 2003	410 nm / Cw	7,1.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 0,4 ppb / -
<b>NO<sub>3</sub> :</b>	King <i>et al.</i> , 2000	662 nm / pulsée	1.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 2 ppt / > 30 s
	Ball <i>et al.</i> , 2001	~ 660 nm / broadband	5.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 1,6 ppt / 2,5 min
	Kasyutich <i>et al.</i> , 2002	662 nm / off-axis CEAS	7,3.10 <sup>-8</sup> cm <sup>-1</sup> / 223 ppt / 3 s
<b>HONO :</b>	Wang et Zhang, 2000	354,2 nm / pulsée	6.10 <sup>-8</sup> cm <sup>-1</sup> / 5 ppb / 15 s
	*Koch, 2003	368 nm / pulsée	5,4.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 80 ppt / -
<b>NO :</b>	Kosterev <i>et al.</i> , 2001	5,2 μm / CEAS	2,2.10 <sup>-8</sup> cm <sup>-1</sup> / ~ ppb / 8 s
	Menzel <i>et al.</i> , 2001	5,2 μm / CEAS	- / 16 ppb / 200 s
	Evertsen <i>et al.</i> , 2002	226 nm / pulsée	- / 25 ppm / 7 min
<b>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :</b>	*Brown <i>et al.</i> , 2002a,b	662 nm / pulsée	- / 0,5 ppt / 5 s
<b>NH<sub>3</sub> :</b>	Awtry et Miller, 2002	1531,7 nm / Cw	3.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 19,4 ppb / > 2 s
	Baer <i>et al.</i> , 2002	1531,6 nm / off-axis CEAS	3,1.10 <sup>-11</sup> cm <sup>-1</sup> / 2 ppb / 1 s
<b>COV</b>			
<b>alcanes :</b>	Mürtz <i>et al.</i> , 1999	3,24 μm / Cw	5.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 1 ppb / 100 s (CH <sub>4</sub> )
	Barry <i>et al.</i> , 2001	1730 nm / CEAS	1,8.10 <sup>-7</sup> cm <sup>-1</sup> / ~ 600 ppb / 1 s (CH <sub>4</sub> )
	Dahnke <i>et al.</i> , 2001	3,3 μm / Cw	1,9.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 105 ppt / 20 s ( <sup>13</sup> CH <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> )
	Morville, 2001	1650 nm / Cw avec cavité en V	3.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 30 ppb / 30 s (CH <sub>4</sub> )
	Baer <i>et al.</i> , 2002	1653,7 nm / off-axis CEAS	3,1.10 <sup>-11</sup> cm <sup>-1</sup> / 1 ppb / 1 s (CH <sub>4</sub> )
	Fawcett <i>et al.</i> , 2002	1,65 μm / Cw	1,5.10 <sup>-8</sup> cm <sup>-1</sup> / 52 ppb / > 5 s (CH <sub>4</sub> )
	*Mürtz <i>et al.</i> , 2002	3,3 μm / Cw	3,4.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 100 ppt / 20 s (CH <sub>4</sub> )
	Popp <i>et al.</i> , 2002	3,34 μm / Cw	1,2.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 300 ppt / 16 s (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
<b>alcènes :</b>	Mürtz <i>et al.</i> , 1999	3,35 μm / Cw	5.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 1 ppb / 100 s (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )
	Robinson <i>et al.</i> , 2002	481 nm / pulsée	- / - / - (1,3-butadiène)
	Parkes <i>et al.</i> , 2003	1624 à 1626 nm / Cw	1,3.10 <sup>-8</sup> cm <sup>-1</sup> / 78 ppb / 30 à 90 s (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) 900 ppb (1,3-butadiène) 1,6 ppm (1-butène) 4,2 ppm (2-méthylpropène)
<b>alcynes :</b>	Scherer <i>et al.</i> , 1995	1,6 μm / pulsée	5.10 <sup>-8</sup> cm <sup>-1</sup> / 2 ppm / ~2 min (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
	Hahn <i>et al.</i> , 1999	570 nm / Cw	3.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / - / < 1s (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
	Metsälä <i>et al.</i> , 2001	815 nm / Cw	9.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / - / - (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
	Awtry et Miller, 2002	1539,7 nm / Cw	3.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 4 ppb / > 2 s (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
	Baer <i>et al.</i> , 2002	1531,6 nm / off-axis CEAS	3,1.10 <sup>-11</sup> cm <sup>-1</sup> / 0,3 ppb / 1 s (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
	Parkes <i>et al.</i> , 2003	1519,7 nm / Cw	1,3.10 <sup>-8</sup> cm <sup>-1</sup> / 880 ppt / 30 à 90 s (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
<b>alcools :</b>	Totsching <i>et al.</i> , 2000	1390 nm / Cw multiplexe	2,4.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / - / 4,3 s (CH <sub>3</sub> OH)
		1402 nm / Cw multiplexe	2,4.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / - / 4,3 s ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH)
<b>aldéhydes :</b>	Barry <i>et al.</i> , 2002	1,76 μm / CEAS	1,8.10 <sup>-7</sup> cm <sup>-1</sup> / 350 ppb / 1 s (CH <sub>2</sub> O)
	Dahnke <i>et al.</i> , 2002	3,5 μm / Cw	7.10 <sup>-9</sup> cm <sup>-1</sup> / 2 ppb / 2 s (CH <sub>2</sub> O)
	Corner <i>et al.</i> , 2003	1,76 μm / Cw et CEAS	2,5.10 <sup>-8</sup> cm <sup>-1</sup> / - / - (CH <sub>2</sub> O)
	Stack <i>et al.</i> , 2005	1,47-1,54 μm / CEAS	1,5.10 <sup>-7</sup> cm <sup>-1</sup> / - / 10 s (CH <sub>2</sub> O)
<b>COV</b>	Kleine <i>et al.</i> , 1999	604,2 nm / pulsée	- / - / - (benzène)
<b>aromatiques :</b>	Vasudev <i>et al.</i> , 1999	266 nm / pulsée	- / ~ ppm (chlorobenzènes) / -

<sup>2</sup> Il est d'usage dans la communauté des spectroscopistes de donner des valeurs de sensibilité par unité de longueur (cf. I.2). Cette donnée rend mieux compte des possibilités instrumentales. En effet, les données de limites de détection en valeurs de concentration ne sont valables que pour une cavité, une espèce et une transition donnée.

Espèces	Référence	Longueur d'onde/ Variante	Sensibilité de l'instrument / Limite de détection / Durée analyse
<b>AUTRES ESPÈCES</b>			
<b>Hg :</b>	Spuler <i>et al.</i> , 2000	253,6 nm / pulsée	$4.10^{-9} \text{ cm}^{-1} / 0,5 \text{ ppt} / > 15 \text{ s}$
<b>aérosols et matière particulaire :</b>	Sappey <i>et al.</i> , 1998	532 nm / pulsée	- / 200 particules.L <sup>-1</sup> / > 10 s
	Smith et Atkinson, 2001	1064 et 532 nm / pulsée	$6,2.10^{-9}$ et $2,25.10^{-8} \text{ cm}^{-1} / - / < 5 \text{ s}$
	Bulatov <i>et al.</i> , 2002	620 nm / pulsée	$8.10^{-8} \text{ cm}^{-1} / 6 \text{ particules.cm}^{-3} / -$
	*Thompson <i>et al.</i> , 2002	510 et 578 nm / pulsée	$\sim 1.10^{-8} \text{ cm}^{-1} / - / 150 \text{ ms}$
	Bulatov <i>et al.</i> , 2003	620 nm / pulsée	$8.10^{-8} \text{ cm}^{-1} / 6 \text{ particules.cm}^{-3} / > 130 \text{ s}$
	*Strawa <i>et al.</i> , 2003	690 et 1550 nm / Cw	$1,5.10^{-8} \text{ cm}^{-1} / 20 \text{ particules.cm}^{-3} / -$
<b>CO<sub>2</sub> :</b>	O'Keefe <i>et al.</i> , 1999	1528 nm / CEAS (ICOS)	- / - / -
	He et Orr, 2001	1530 nm / Cw	$3.10^{-9} \text{ cm}^{-1} / - / 5 \text{ s}$
	Awtry et Miller, 2002	1572 nm / Cw	$3.10^{-9} \text{ cm}^{-1} / 2,5 \text{ ppm} / > 2 \text{ s}$
	Crosson <i>et al.</i> , 2002	1602 nm / Cw (3 miroirs)	$3,2.10^{-11} \text{ cm}^{-1} / 3 \text{ ppm} / 1 \text{ s}$
	Mes <i>et al.</i> , 2002	1528 nm / Cw	$\sim 7,5.10^{-7} \text{ cm}^{-1} / - / -$
	Shorten <i>et al.</i> , 2003	1576 nm / Cw	$1,6.10^{-8} \text{ cm}^{-1} / - / \sim 12 \text{ s}$
	Richman <i>et al.</i> , 2004	$\sim 1600 \text{ nm} / \text{Cw}$ (3 miroirs)	$5.10^{-10} \text{ cm}^{-1} / - / -$
	Sneep <i>et al.</i> , 2004	198 nm / pulsée	- / - / -
<b>CO :</b>	Awtry et Miller, 2002	1570 nm / Cw	$3.10^{-9} \text{ cm}^{-1} / 2 \text{ ppm} / > 2 \text{ s}$
	Baer et al., 2002	1564,75 nm / off-axis CEAS	$3,1.10^{-11} \text{ cm}^{-1} / 36 \text{ ppb} / 1 \text{ s}$
	Shorten <i>et al.</i> , 2003	1576 nm / Cw	$1,6.10^{-8} \text{ cm}^{-1} / - / \sim 12 \text{ s}$
<b>H<sub>2</sub>O :</b>	Paldus <i>et al.</i> , 1998	834 nm / Cw avec cavité en V	$5.10^{-9} \text{ cm}^{-1} / 5 \text{ ppm} / -$
	O'Keefe <i>et al.</i> , 1999	1520 nm / CEAS (ICOS)	- / - / -
	Totsching <i>et al.</i> , 2000	1390 nm / Cw multiplexe	$2,4.10^{-9} \text{ cm}^{-1} / 1,8 \text{ ppb} / 4,3 \text{ s}$
	Shorten <i>et al.</i> , 2003	815 nm / Cw	$3.10^{-8} \text{ cm}^{-1} / 40 \text{ ppm} / \sim 12 \text{ s}$

## II.2. Principe de base : le modèle pulsé

La technique CRDS pulsée est aujourd'hui encore le dispositif le plus utilisé. D'ailleurs, le laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, s'est tout d'abord investi dans le développement de ce type de dispositif CRDS. Un dispositif utilisant un laser Nd-YAG y a été développé par Mercier (2000) pour permettre la détection d'espèces réactives dans les flammes : radicaux OH, CH, CN ou NH. Ce dispositif est actuellement utilisé pour mesurer l'extinction optique d'un rayonnement par la présence de suies. Mais il est aussi utilisé, pour la calibration des signaux de fluorescence induite par laser lors de l'étude de la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou encore pour mesurer les profils absolus de concentration en NO dans les gaz brûlés (Schoemaeker-Moreau, 2002 ; Pillier, 2003).

Le principe de la CRDS pulsée est en premier lieu plus aisé à appréhender, nous nous attacherons donc à le décrire dans les paragraphes qui suivent, la compréhension de la partie concernant la cw-CRDS (§ II.4) sera ainsi facilitée.

II.2.1. Cavity seule (sans absorbant)

Comme le montre la Figure III-4, la spectroscopie CRDS est basée sur le "piégeage" d'une brève impulsion laser dans une cavité optique formée par deux miroirs hautement réfléchissants (coefficients de réflectivité R) séparés d'une distance L.

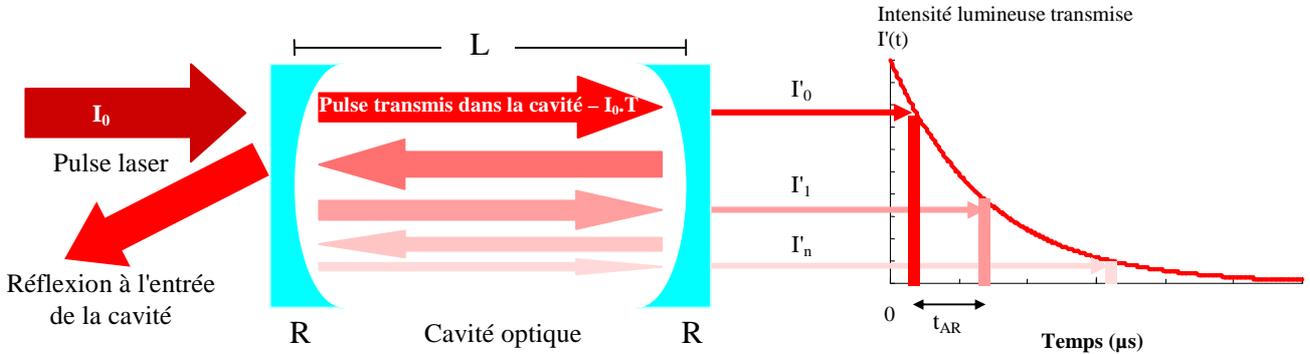


Figure III-4 : Principe de base de la méthode CRDS. Les flèches représentant les différentes réflexions de l'impulsion laser. Les différents termes apparaissant sur la figure sont explicités dans le texte.

Une partie de l'impulsion laser (celle transmise par le premier miroir ayant un coefficient de transmission T) est injectée dans la cavité optique à travers le miroir d'entrée alors que la majeure partie est réfléchi.

Cette impulsion lumineuse va se réfléchir alternativement sur chacun des miroirs en perdant à chaque réflexion une partie de son énergie. Ainsi, le profil temporel de l'intensité lumineuse transmise par la cavité sera représenté par un train décroissant d'impulsions lumineuses séparées par le temps que mettent les photons pour faire un aller-retour dans la cavité ( $t_{AR}$ ). Pour une cavité ringdown de un mètre de longueur, cette durée est égale à :

$$t_{AR} = \frac{2 \cdot L}{c} = 6,6 \text{ ns} \quad \text{[III-8]}$$

avec c la célérité de la lumière ( $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

En l'absence de toute substance absorbante les pertes de la cavité sont provoquées par la transmission des miroirs ainsi que par les pertes par diffraction et diffusion à la surface de ces miroirs. A chaque aller-retour, l'intensité lumineuse transmise au dehors de la cavité va diminuer progressivement en perdant son énergie. Plus le coefficient de réflectivité des miroirs R est élevé, plus le temps de déclin est long. Le temps de trajet d'un pulse lumineux peut ainsi atteindre plusieurs dizaines de microsecondes avant d'être atténué, ce qui représente une longueur de chemin optique équivalente de plusieurs kilomètres ( $10 \mu\text{s} \sim 3 \text{ km}$ ).

Si on considère un rayonnement incident d'une intensité  $I_0$ , injecté dans une cavité constituée par deux miroirs identiques ayant un coefficient de réflectivité R, alors la première fraction de lumière sortant de la cavité aura une intensité  $I'_0 = T^2 \cdot I_0$ . Après le premier aller-retour,

l'intensité détectée  $I'_1$ , sera atténuée d'un facteur  $R^2$  et après  $n$  allers-retours l'intensité détectée  $I'_n$  sera égale à :

$$I'_n = I_0 \cdot T^2 \cdot R^{2n} = I'_0 \cdot R^{2n} = I'_0 \cdot \exp(2n \cdot \ln R) \quad [\text{III-9}]$$

Le coefficient de réflectivité des miroirs étant proche de l'unité, l'approximation de  $\ln R$  peut s'écrire  $\ln R \approx -(1-R)$ . D'après l'équation [III-8], le nombre d'aller-retour  $n$  peut être exprimé en fonction du temps :

$$n = \frac{t}{t_{\text{AR}}} = \frac{t \cdot c}{2L} \quad [\text{III-10}]$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière et  $L$  la longueur de la cavité.

Finalement, en substituant l'expression de  $\ln R$  et de  $n$  dans l'équation [III-11], on obtient :

$$\begin{aligned} I'_n &= I'_0 \cdot \exp(2n \cdot \ln R) \\ &= I'_0 \cdot \exp\left(- (1-R) \cdot \frac{t \cdot c}{L}\right) \\ &= I'_0 \cdot \exp\left(- \frac{t}{\tau}\right) \end{aligned} \quad [\text{III-12}]$$

La constante de temps  $\tau$  du signal de décroissance de l'intensité est appelée temps de déclin ou encore temps de ringdown. Dans le cas d'une cavité vide, ce temps de déclin  $\tau_0$  est égal à :

$$\tau_0 = \frac{L}{c} \cdot \frac{1}{(1-R)} \quad [\text{III-13}]$$

Le paramètre mesuré au cours d'expérience CRDS est ce temps caractéristique  $\tau$  de la décroissance exponentielle de la radiation dans la cavité. Ce temps caractéristique correspond à la durée au bout de laquelle l'intensité lumineuse de l'instant initial  $I'_0$  est divisée par  $e$ . Statistiquement, ce temps représente la durée moyenne de résidence des photons dans la cavité.

### II.2.2. Cavité contenant un absorbant

Si la cavité contient une espèce absorbante alors les pertes additionnelles induisent une décroissance exponentielle plus rapide.

Si l'espèce possède une concentration  $N$  et une section efficace d'absorption  $\sigma_{(v)}$  alors la perte d'intensité supplémentaire par passage dans la cavité est égale à  $N\sigma_{(v)}d$ . La valeur du temps de déclin  $\tau_{\text{abs}}$  est donnée par la formule suivante :

$$\tau_{\text{abs}} = \frac{L}{c} \cdot \frac{1}{(1-R) + N\sigma_{(v)}d} \quad [\text{III-14}]$$

et le spectre d'absorption de l'espèce peut être obtenu en calculant le temps de déclin  $\tau_{\text{abs}}$  en fonction de la fréquence du laser. Une mesure absolue de l'absorption peut aussi être obtenue si les pertes de la cavité vide sont déterminées :

$$N\sigma_{(v)}d = \frac{L}{c \cdot \tau_{\text{abs}}} - \frac{L}{c \cdot \tau_0} \quad [\text{III-15}]$$

Si  $d = L$  et qu'on pose  $N\sigma_{(v)} = \alpha_{(v)}$ , on obtient l'expression de l'absorption suivante :

$$\alpha_{(v)} = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau_{\text{abs}}} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad [\text{III-16}]$$

Dans cette partie, nous avons présenté le modèle de propagation d'une impulsion lumineuse dans une cavité optique. Celui-ci est valable lorsque la durée des impulsions est suffisamment brève pour ne pas qu'il y ait recouvrement de l'onde qui se propage dans la cavité avec elle-même (durée inférieure à la durée d'un aller-retour soit entre 1 et 10 ns).

Dans le cas où la radiation incidente est continue, la cavité optique doit être considérée comme une cavité résonante de Fabry-Pérot. Cette notion essentielle en cw-CRDS sera explicitée dans la partie suivante.

### II.3. Structure modale de la cavité optique

Cette partie a pour but de préciser le formalisme des cavités optiques. Une cavité haute finesse typique est un résonateur linéaire stable composé généralement par deux miroirs sphériques identiques. L'onde interférera donc avec elle-même, de manière constructive ou destructive, en fonction de ses caractéristiques et des propriétés de la cavité. Les configurations qui correspondent à une interférence constructive maximale sont appelées modes propres de la cavité. Ces derniers apparaissent, pour une cavité constituée par deux miroirs plans (cavité "plan-plan"), lorsque la longueur de la cavité est égale à  $k \cdot \lambda/2$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident et  $k$  un nombre entier.

#### II.3.1. Cas général

##### i. Condition de stabilité

Pour former une cavité stable dans laquelle la lumière va osciller sans diverger, la géométrie de la cavité doit répondre au critère de stabilité suivant (Kogelnik et Li, 1966) :

$$0 < \left(1 - \frac{L}{R_c}\right)^2 < 1 \quad \text{[III-17]}$$

avec  $L$  la longueur de la cavité optique et  $R_c$  le rayon de courbure des miroirs. De cette équation, on déduit que la longueur de la cavité doit être strictement comprise entre 0 et deux fois le rayon de courbure des miroirs (cf. annexe *D*).

## ii. Modes de la cavité

La résolution d'une équation d'onde à l'intérieur d'une cavité mène à des solutions stables pour des longueurs d'onde spécifiques. À cause des conditions aux limites, seule la radiation ayant une fréquence égale à celle d'un mode de la cavité peut être couplée au résonateur.

La lumière emprisonnée dans le résonateur peut ensuite être décrite comme la superposition de modes longitudinaux (ou fondamentaux) et transverses. Les fréquences de résonance sont données par (Siegman, 1986) :

$$\nu_r = \frac{c}{2L} \left[ q + (m + n + 1) \cdot \left( \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \arctan \frac{L - R_c}{L + R_c} \right) \right] \text{ avec } q, m \text{ et } n \text{ entiers} \quad \text{[III-18]}$$

où  $q$  est l'indice du mode longitudinal,  $m$  et  $n$  sont les indices des modes transverses.

Un mode est représenté par le sigle TEM (Transverse Electromagnetic Mode) suivi des indices  $q$ ,  $m$  et  $n$ , où l'indice  $q$  est souvent omis pour simplifier ( $TEM_{qmn}$ ). L'écart entre les fréquences de deux modes successifs  $TEM_{qmn}$  et  $TEM_{q(m+1)n}$  (ou  $TEM_{q(m+1)n}$ ) est appelé intervalle spectral libre (ISL).

### *II.3.2. Cas particulier : la cavité confocale*

Pour une cavité en configuration confocale ( $L=R_c$ ), les fréquences de résonance sont données par (Siegman, 1986) :

$$\nu_r = \frac{c}{2L} \left[ q + \frac{1}{2} (m + n + 1) \right] \text{ avec } q, m \text{ et } n \text{ entiers} \quad \text{[III-19]}$$

et l'intervalle spectral libre est égal à :

$$\text{ISL} = \Delta\nu = \frac{c}{4L} \quad \text{[III-20]}$$

Si bien que dans une cavité confocale seules certaines fréquences peuvent être couplées au résonateur et le spectre fréquentiel de la cavité est discret comme le montre la Figure III-5.

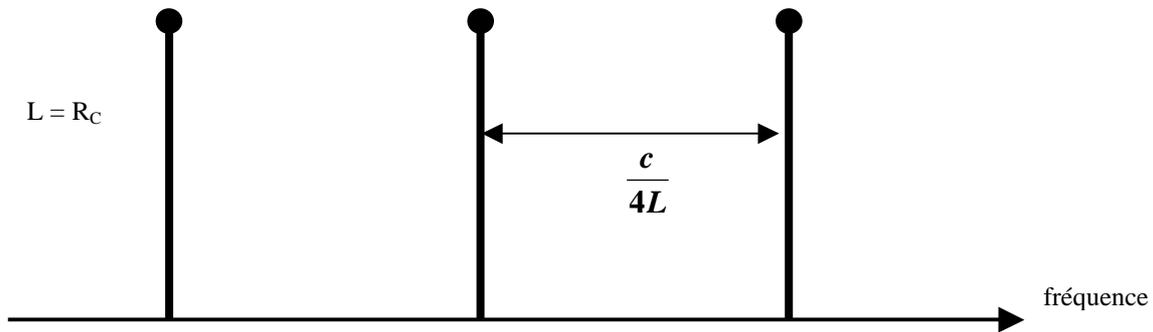


Figure III-5 : Spectre dégénéré d'une cavité confocale.

Si on s'écarte de la configuration confocale, la dégénérescence est levée. Les résonances de modes transverses d'ordre supérieur apparaissent à des fréquences différentes de celles des modes fondamentaux et le spectre en fréquence du résonateur peut tendre vers un continuum (cf. Figure III-6).

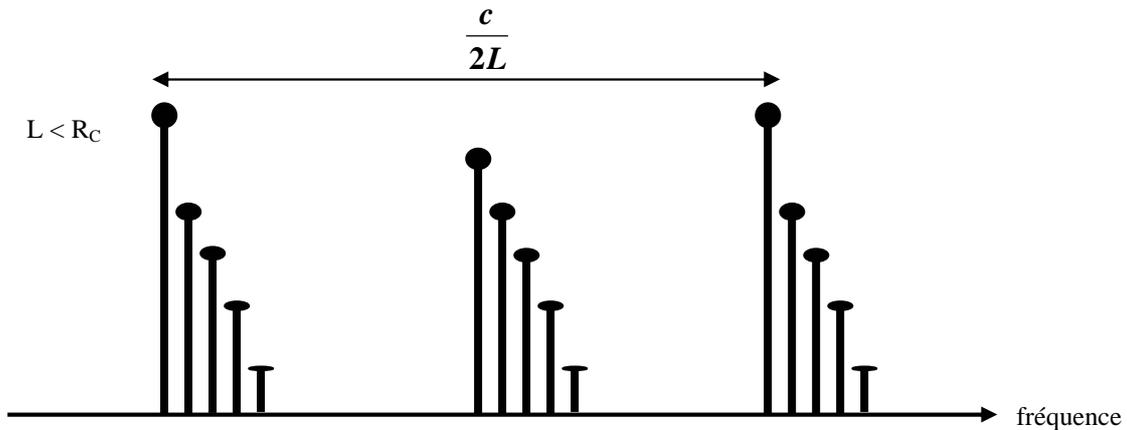


Figure III-6 : Spectre en fréquence d'une cavité non-confocale ( $L \neq R_C$ ). La dégénérescence est levée et le spectre est quasi-continu.

Le résonateur agit donc comme un filtre qui sélectionne la fraction de l'émission laser en accord avec le mode. C'est pourquoi, l'utilisation d'un laser à émission continue avec une largeur spectrale, allant de 1 à 100 MHz, inférieure à l'intervalle spectral libre de la cavité, demande un ajustement en fréquence précis (cf. § II.4.1) pour être en coïncidence avec un des modes de la cavité.

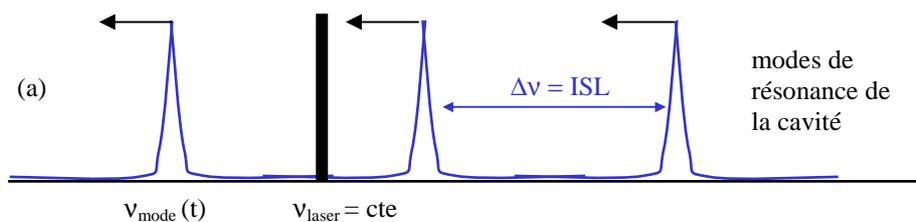
## II.4. Principe de la cw-CRDS

Pour mettre en œuvre la technique cw-CRDS, il est nécessaire de réaliser dans un premier temps l'excitation sélective de l'un des modes de la cavité. Quand la fréquence d'un mode de la cavité coïncide avec la fréquence du laser, l'énergie piégée dans la cavité augmente et par conséquent, l'intensité transmise par la cavité augmente aussi. Puis, afin d'observer la relaxation des photons piégés dans la cavité, il est nécessaire d'interrompre l'émission du faisceau laser source. Ces deux points seront traités successivement dans la suite du texte.

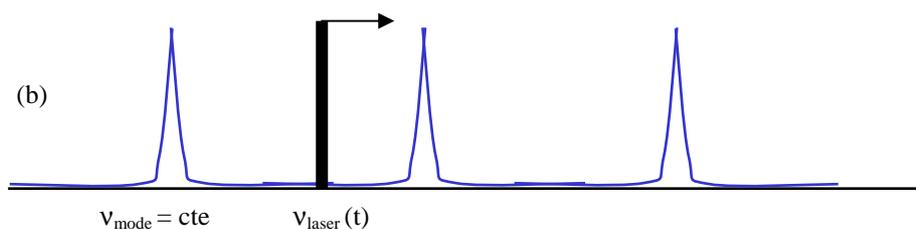
### II.4.1. Injection de la cavité

L'étalement de la raie laser associée à la largeur de l'intervalle spectral libre de la cavité ( $\approx 1$  MHz contre 100 MHz) implique qu'un champ intracavité ne pourra se développer que si la fréquence laser et un des modes de la cavité sont en coïncidence pendant une durée suffisante. Pour cela, les articles de la littérature recensent différentes façons de procéder :

- Pour la mesure des coefficients de réflectivité des miroirs, Anderson *et al.* (1980) ont utilisé les coïncidences de la longueur d'onde d'un laser hélium néon avec un des modes de la cavité au hasard des instabilités mécaniques du système.
- Romanini *et al.* (1997a ; 1997b) utilisent un cristal piézoélectrique monté sur l'un des miroirs de la cavité de façon à moduler périodiquement la longueur de cette dernière. Ainsi, un des modes de la cavité oscille autour de l'émission laser (cf. Figure III-7-a).



- Inversement, une autre approche, utilisée par Schultz et Simpson (1998), consiste à moduler la fréquence du laser (cf. Figure III-7-b).



**Figure III-7** : Injection dynamique de la cavité. (a) Balayage de la fréquence du mode – (b) Balayage de la fréquence du laser

Dans les deux cas, l'injection du faisceau lumineux dans la cavité se fait donc en *passant à la résonance*, c'est-à-dire pendant le court intervalle de temps où il y a recouvrement entre un mode de la cavité et l'émission du laser.

- He et Orr (2000) ont utilisé uniquement le balayage rapide de la cavité. La fréquence de résonance de la cavité est balayée continuellement autour de la fréquence du laser sur un intervalle de temps plus court que la durée du temps de déclin. L'événement mesuré commence par une montée rapide de l'intensité au moment où l'un des modes de la cavité entre en résonance avec la fréquence du laser. Puis, le mode sort de la résonance et la décroissance *ringdown* est observée. Au début de la décroissance, il y a des oscillations causées par les fluctuations entre la fréquence laser et celle du mode de la cavité (en raison des instabilités du miroir). Ces oscillations restreignent la détermination du temps de déclin à la dernière partie du signal.

#### *II.4.2. Interruption du faisceau source*

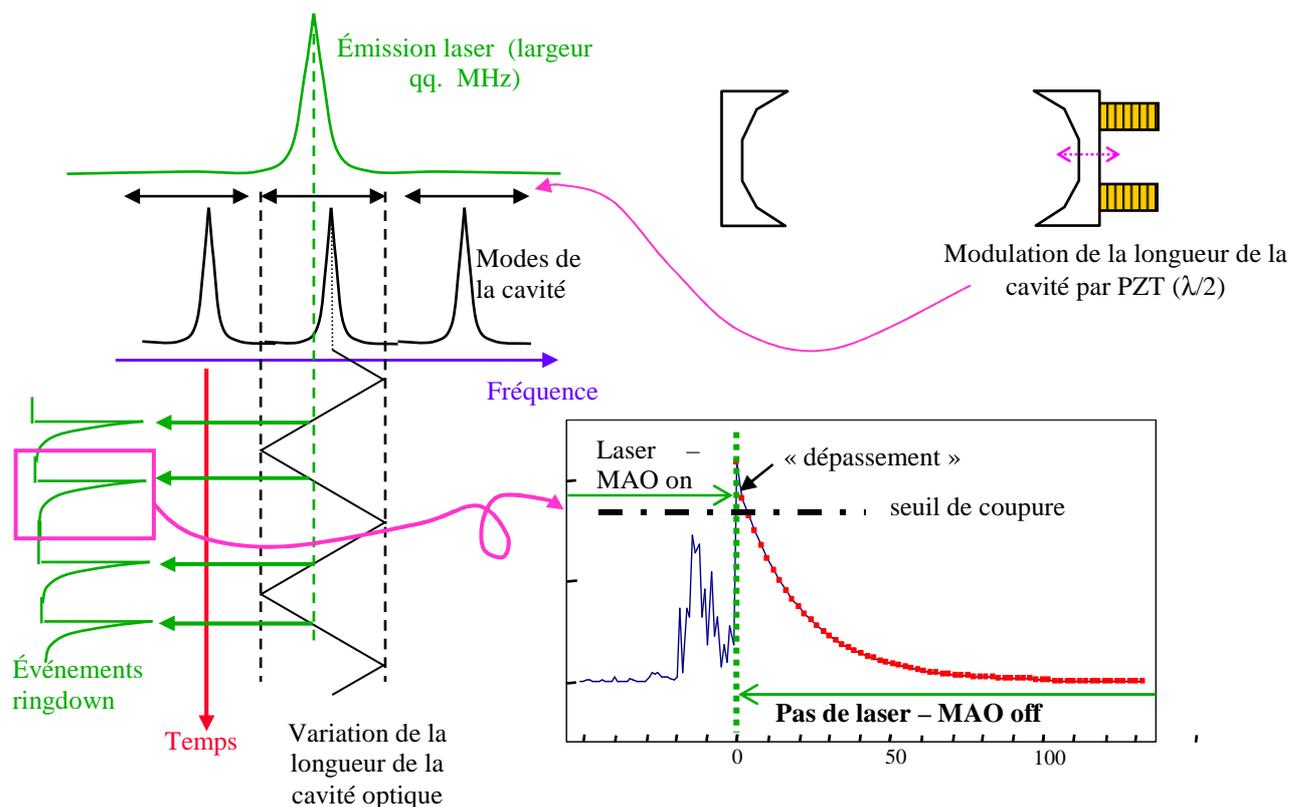
Pour observer les premiers instants du signal de décroissance, il est nécessaire d'interrompre brutalement le faisceau incident dès que l'intensité de l'onde intracavité est suffisamment importante. Différentes façons de procéder sont recensées dans la littérature, notamment en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

La majorité des dispositifs de cw-CRDS fonctionnant dans les domaines du visible et de l'infrarouge, utilisent soit, un modulateur acousto-optique, soit un modulateur électro-optique. Lorsque le champ intracavité a atteint un niveau prédéfini, une impulsion électrique déclenche le modulateur qui dévie le faisceau incident de l'entrée de la cavité très rapidement (Romanini *et al.*, 1997b ; Awtry et Miller, 2002 ; Mazurenka *et al.*, 2003 ; Dahnke *et al.*, 2002 par exemple).

D'autres moyens sont aussi utilisés. Kosterev *et al.* (2001) utilisent, par exemple, un circuit électronique qui réduit très rapidement le courant d'injection du laser en dessous de sa valeur critique ce qui a pour effet de couper l'émission du laser. Alors que d'autres équipes utilisent des dispositifs permettant de faire sortir la cavité de la résonance soit en appliquant une tension sur une cale piézoélectrique collée au dos d'un miroir de la cavité soit en décalant légèrement le courant d'injection du laser (Hahn *et al.*, 1999 ; Hemerik, 2001). Dans les deux cas la longueur d'onde du laser et le mode de la cavité sont mis hors résonance.

### II.4.3. Principe cw-CRDS avec "injection par passage"

Comme nous venons de le voir, beaucoup de dispositifs expérimentaux différents ont été développés pour la cw-CRDS. Cependant, le plus utilisé reste celui développé à l'origine par Romanini *et al.* (1997a). Il est basé sur une injection périodique du laser dans la cavité optique. La Figure III-8 schématise le principe de fonctionnement de ce type de dispositif.



*Figure III-8* : Schéma de principe de la cw-CRDS avec "injection par passage" (adapté d'après Romanini *et al.*, 2005). PZT : Transducteur Piézo-Electrique ; MAO : Modulateur Acousto-Optique.

Une tension électrique de forme triangulaire ou sinusoïdale est appliquée sur le transducteur piézoélectrique (PZT). Ainsi, un des miroirs de la cavité optique effectue un mouvement de va et vient, ce qui assure des coïncidences périodiques entre la fréquence du laser et un mode de la cavité. Quand une telle résonance apparaît, la cavité peut alors se remplir. Dès que le champ intracavité atteint une valeur prédéfinie, un circuit d'interruption commande la déviation du faisceau incident, via le modulateur acousto-optique (MAO), avec un temps de réponse de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Le signal de décroissance peut alors être enregistré.

A la fin de l'enregistrement de l'événement, le modulateur renvoie le faisceau dans sa position initiale jusqu'à la décroissance suivante.

## II.5. Avantages et inconvénients de la technique CRDS

### II.5.1. Avantages

#### i. Sensibilité de la mesure

L'avantage majeur de la spectroscopie CRDS est sa grande sensibilité de mesure. Elle est principalement obtenue grâce à la disponibilité de miroirs ayant des coefficients de réflectivité  $R$  allant jusqu'à 99,999 % en fonction du domaine de longueur d'onde dans lequel on travaille (cf. Tableau III-2). Il est ainsi possible d'atteindre des longueurs de trajets optiques supérieurs à 100 km avec une longueur de cavité de l'ordre de un mètre. Cette technique est donc particulièrement bien adaptée aux mesures de traces (cf. Tableau III-1) ou aux mesures de rapports isotopiques (Dahnke *et al.*, 2001 ; Crosson *et al.*, 2002) même dans des cellules de faible volume.

*Tableau III-2* : Réflectivité maximale des miroirs dans différentes gammes du spectre lumineux

Gamme de longueur d'onde	Réflectivité
255-295 nm	99,5 %
300-330 nm	99,9 %
365-420 nm	99,98 %
460-840 nm	99,999 %
1,2-1,5 $\mu\text{m}$	99,995 %
2,8-3,3 $\mu\text{m}$	99,98 %
5-8 $\mu\text{m}$	99,99 %

Contrairement aux méthodes directes de mesures d'absorption (cf. § I.2), la technique CRDS est insensible aux fluctuations d'intensité du laser : le temps de déclin est indépendant de l'intensité initiale (cf. équation de formulation [III-13]). Elle permet en outre, de mesurer des absorptions absolues.

#### ii. Résolution spectrale et spatiale

Un autre avantage important de la technique CRDS est la résolution spectrale qu'elle permet d'atteindre. Cette résolution spectrale pour les dispositifs CRDS pulsés conventionnels est habituellement limitée par la largeur spectrale de l'impulsion de laser, soit plusieurs GHz. En revanche, l'excitation sélective d'un mode unique de la cavité grâce à un laser de grande cohérence temporelle (cw) permet d'obtenir une résolution spectrale qui n'est limitée que par la largeur d'un mode de résonance, qui en théorie et en fonction du coefficient de réflectivité des miroirs, peut être plus faible que 10 kHz. La pureté spectrale étant ici très inférieure à la

largeur Doppler d'une raie d'absorption ( $\Delta\nu$  de l'ordre du GHz), la résolution spectrale maximale est atteinte sans difficulté.

Comme toutes les techniques d'absorption laser, mais à la différence des techniques utilisant des cellules d'absorption multi-passages (cf. Figure II-7 p.80), la technique CRDS présente également l'avantage de pouvoir atteindre une grande résolution spatiale. Cette caractéristique peut être appréciée notamment dans le domaine de l'étude des phénomènes dans les flammes. Par exemple, des profils de concentration des espèces en fonction de la position du laser dans la flamme peuvent être obtenus (Mercier, 2000). La résolution spatiale de la technique n'est limitée que par le diamètre du faisceau dans la cavité, c'est à dire comme nous le verrons dans la partie suivante que par la longueur d'onde du faisceau incident, le rayon de courbure des miroirs ou encore la longueur de la cavité (cf. équation III-23 ; § III.2.1).

### iii. Autres avantages

Les autres avantages de la technique CRDS utilisée pour déterminer les concentrations d'espèces à l'état de trace sont :

- la rapidité de la mesure. La durée de mesure dépend du dispositif utilisé, du moyennage qu'il y a à effectuer pour obtenir un rapport signal sur bruit acceptable et du traitement des données. Cette durée peut être inférieure à une seconde ;
- la relative facilité d'utilisation de la technique. En effet, il existe maintenant des dispositifs commerciaux développés pour des applications industrielles spécifiques notamment dans le domaine de la fabrication des semi-conducteurs (Tiger Optics, Picarro<sup>3</sup>). Ces dispositifs ne nécessitent pas d'intervention humaine pour les réglages ou ajustements optiques.

Cependant dans le cadre d'une utilisation plus spécifique demandant le développement d'un dispositif CRDS, la compréhension des phénomènes physiques nécessaire à sa mise en place et à son utilisation peut être une étape limitante à son développement.

---

<sup>3</sup> <http://www.tigeroptics.com> ; <http://www.picarro.com>

### II.5.2. Inconvénients

L'inconvénient majeur de l'utilisation de la technique CRDS est que comme toutes les techniques de spectroscopie laser, elle ne permet de suivre l'évolution que d'une seule espèce à la fois. Mais, dans la littérature, d'autres problèmes de fonctionnement sont également mentionnés. Ils seront présentés dans les paragraphes suivants.

#### i. Allure du signal de décroissance et extraction temps de déclin

Si la largeur d'émission laser n'est pas négligeable devant celle de la raie d'absorption moléculaire (largeur Doppler ou collisionnelle), alors les différentes composantes fréquentielles du profil peuvent avoir des taux d'absorption différents (cf. Figure III-9).

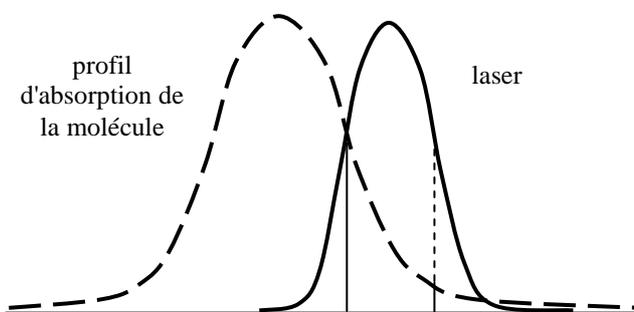


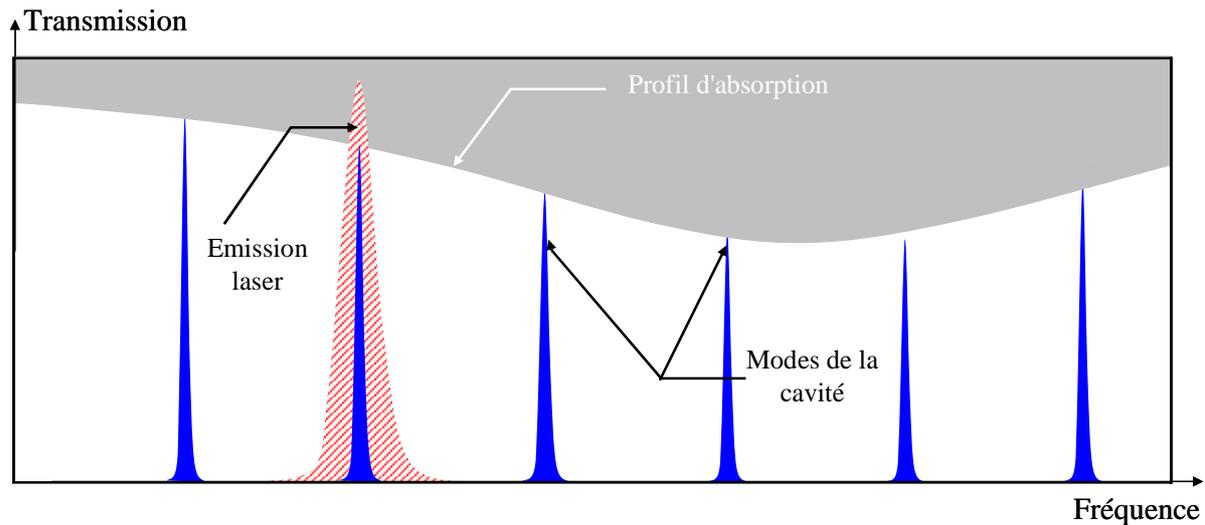
Figure III-9 : Illustration du phénomène de décroissance multi-exponentielle dû à la largeur de l'émission laser

Ce phénomène aboutit à l'enregistrement d'un signal de décroissance non-exponentiel dont la valeur de temps de déclin  $\tau$  ne pourra pas être déterminée avec précision lors de la procédure d'ajustement.

Cependant dans le cas de la cw-CRDS, l'utilisation d'un laser ayant une largeur de raie très inférieure à celle d'un laser pulsé (quelques MHz contre environ 1,5 GHz) permet de négliger cet effet. Ce dernier sera d'autant plus négligeable que l'on travaille dans un domaine spectral où les largeurs des raies d'absorption sont élevées devant l'émission du laser. C'est notamment le cas du domaine du proche infrarouge, où la largeur Doppler  $\Delta\nu_D$ , est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  soit environ 700 MHz (cf. équation [III-21]) pour une molécule de masse molaire  $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et une longueur d'onde de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  (cf. Figure III-10).

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T \cdot \ln 2}{m \cdot c^2}} \approx 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{[III-21]}$$

avec  $\nu_0$  la fréquence d'absorption de la raie considérée ;  $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;  $T$  la température (K) ;  $c$  la célérité de la lumière dans le vide ( $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $M$  la masse molaire du composé considéré ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).



*Figure III-10* : Comparaison des largeurs de la raie laser (surface hachurée), des modes de la cavité (surface de couleur turquoise ou rouge) et raie d'absorption moléculaire (surface grisée).

Lors de l'analyse des signaux de déclin, il faut également prêter une attention particulière à leurs traitements au cours de la procédure d'ajustement. Les points expérimentaux du signal enregistré sont ajustés, par une procédure par moindres carrés, d'une courbe d'équation de type :

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + I_{\text{offset}} \quad [\text{III-22}]$$

$I_0$  est l'intensité initiale du signal (UA) ;  $\tau$  est le temps caractéristique du signal de décroissance exponentiel enregistré (s) et  $I_{\text{offset}}$  est une constante introduite pour prendre en compte le niveau continu introduit par l'électronique (UA).

## ii. Autres désagréments

Les nombreuses publications dont a fait l'objet la CRDS révèlent également d'autres problèmes plus ponctuels :

- le premier est la stabilité du dispositif et notamment la stabilité mécanique de la cavité optique. Ce paramètre est primordial si on veut que l'accord de mode sur le mode fondamental TEM<sub>00</sub> reste optimal au cours de la durée d'utilisation ;
- le deuxième est la mobilité du dispositif. Celle-ci est surtout fonction de l'encombrement du laser d'émission, le montage optique en lui-même étant toujours sensiblement le même quel que soit le type de dispositif utilisé ;

- le dernier est le coût du dispositif. Il dépend en grande partie du coût du laser d'émission et dans une moindre mesure du coût des miroirs hautement réfléchissants, du détecteur et du système d'acquisition.

Nous avons choisi de mettre en place un dispositif cw-CRDS dans le proche infrarouge et de le coupler à la chambre de simulation. Ce couplage sera fait tout d'abord en effectuant des analyses après prélèvement d'échantillon du mélange réactionnel mais devra également permettre par la suite d'effectuer des mesures *in-situ* directement dans la chambre. La partie qui suit, va donc décrire les étapes de conception qui ont été réalisées au laboratoire de Physique des Lasers et Molécules de l'USTL.

### III. Conception du dispositif cw-CRDS dans le proche infrarouge

Cette partie traite de la conception du spectromètre CRDS dans le proche infrarouge. Elle commence avec la liste des équipements disponibles au démarrage du projet qui nous ont permis d'orienter certains de nos choix. Elle donne également un aperçu global de tous les problèmes rencontrés durant la phase de conception et des solutions que nous y avons apportées. Cette phase de conception d'un dispositif de "laboratoire" doit nous permettre de répondre à deux objectifs. Le premier est de réaliser un prototype de l'instrument afin de le transposer par la suite en un appareil pouvant s'adapter à de nombreuses situations de mesure, voire même en un appareil de terrain compact et transportable. Le second est de développer un protocole d'acquisition des mesures permettant de s'affranchir au mieux des sources d'incertitudes.

#### III.1. Choix pour la réalisation de l'instrument

##### III.1.1. Choix de la variante et de la source

L'attrait pour la détection et la mesure des concentrations en radicaux HO<sub>2</sub> lors d'expériences de photolyse laser au PC2A à fait naître le projet de construction d'un spectromètre CRDS. Les études de Johnson *et al.* (1991) et de DeSain *et al.* (2003) ont montré que ces radicaux ont des transitions rovibrationnelles particulièrement intenses pour des fréquences de l'ordre de 6630 cm<sup>-1</sup> soit environ 1508 nm. De plus, en 2002, Atkinson et

Spillman publie un article décrivant l'utilisation de la technique de photolyse laser couplée à une détection par cw-CRDS.

C'est donc tout naturellement que nous nous sommes orientés vers la construction d'un spectromètre cw-CRD fonctionnant dans le proche infrarouge. D'autant plus que, comme nous l'avons déjà montré cette technique est plus sensible que la technique utilisant un laser pulsé car elle permet un taux de répétition des mesures plus important (entre 50 et 500 Hz soit une mesure toutes les 2 à 20 ms, le traitement des signaux et leur moyennage nous amène à une mesure complète toutes les secondes) mais aussi parce qu'elle permet d'atteindre une meilleure résolution spectrale.

Les diodes laser proche infrarouge sont bien adaptées à l'étude d'espèces stables et transitoires car :

- ❑ elles sont accordables et permettent donc d'ajuster leur fréquence d'émission sur la fréquence d'une transition moléculaire intéressante pour le composé étudié ;
- ❑ leur largeur spectrale d'émission laser est inférieure à celle de la transition moléculaire visée. Pour HO<sub>2</sub>, la largeur à mi-hauteur de la raie à 1508,3 nm est d'environ 500 MHz soit approximativement  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  (cf. équation III.20) ;
- ❑ une gamme spectrale étendue permet de mesurer des espèces absorbant à des longueurs d'onde différentes mais, aussi de pouvoir détecter la même espèce sur une gamme importante de concentration ;
- ❑ leur encombrement restreint permet de concevoir un schéma expérimental transportable.

Deux types de diodes sont actuellement disponibles sur le marché : les diodes laser à semi-conducteurs et les diodes laser à cavité externe. En raison de leur faible coût et de leur simplicité d'utilisation, les premières seront utilisées pour les manipulations préliminaires et de validation. Les secondes étant accordables sur un domaine spectral beaucoup plus important (100 nm contre environ 3 nm pour les lasers à diodes classiques), nous avons fait l'acquisition d'un module pour les manipulations suivantes en CSA (voir chapitre IV). Ces diodes sont extrêmement sensibles aux réflexions du faisceau vers la source, phénomènes de *feedback*, qui les rendent très instables. Il est donc nécessaire de les préserver du retour optique depuis la cavité haute finesse à l'aide d'un isolateur optique de Faraday.

### III.1.2. Choix concernant la cavité et la cellule

#### i. Cavité

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente (cf. II.3), la cavité est constituée par deux miroirs concaves hautement réfléchissants. Un traitement multicouches diélectriques recouvre leurs surfaces et permet ainsi d'atteindre des coefficients de réflectivité élevés mais limités à une gamme de longueur d'onde étroite. Ces miroirs sont donc très sensibles à la contamination et il faut les protéger le mieux possible. Comme l'utilisation de fenêtres devant les miroirs impliquerait des pertes d'absorption supplémentaires, les articles de la littérature recensent d'autres moyens de procéder.

Dans le cas des dispositifs utilisés pour des analyses en milieu plus fortement contaminé (flammes, réacteur de photolyse laser, tube à écoulement rapide, gaz expirés, plasma, etc.), il est possible d'ajouter un petit flux de gaz neutre (hélium, azote) devant chaque miroir (Dahnke *et al.*, 2002, Atkinson et Spillman, 2002). Il faut, dans ce cas, veiller à ce que le volume total de "gaz de protection" reste faible afin que la dilution supplémentaire des gaz à analyser soit négligeable. Si cela n'est pas le cas, il faut prendre cette dilution en compte en utilisant des régulateurs de débit massique (RDM) pour contrôler le débit des différents flux mis en jeu au cours de l'analyse.

En revanche, pour les analyses atmosphériques, les auteurs ne mentionnent pas de problèmes de salissures majeures, notamment parce que les concentrations rencontrées sont faibles (Morville, 2001 ; Bakhirkin *et al.*, 2004).

#### ii. Cellule

Au départ du projet, deux choix étaient possibles : concevoir une cellule de mesure à basse pression dans laquelle circuleraient des échantillons provenant de la chambre de simulation atmosphérique ou, placer les miroirs à l'intérieur de la chambre pour des mesures directes à pression atmosphérique. Chacune de ces deux versions ayant ses avantages et ses inconvénients, nous nous sommes orientés vers la conception d'un montage adaptable à ces deux situations.

La première version (cellule basse pression) est bien adaptée aux mesures d'espèces stables. Fonctionnant à basse pression, elle présente l'avantage de permettre l'obtention de spectres mieux résolus (pas d'élargissement collisionnel, profil d'absorption Doppler, cf. § I.5.2 Chapitre IV) et, celui de pouvoir éliminer les espèces indésirables pour nos mesures comme

par exemple, la vapeur d'eau (utilisation d'un desséchant) ou les particules (utilisation d'un filtre).

La seconde version (miroirs directement dans la CSA) permettrait de faire des mesures sur des espèces instables comme les radicaux. De plus, comme la mesure se ferait *in-situ*, le milieu réactif serait moins perturbé et il n'y aurait pas non plus de précaution à prendre concernant l'échantillonnage du milieu réactionnel depuis la CSA.

### *III.1.3. Détection, acquisition et traitement des données*

#### i. Détection du signal lumineux et système de déclenchement

L'interface optique de réception est chargée de convertir le signal lumineux en signal électrique, en lui apportant le minimum de dégradation. La première propriété requise est une sensibilité importante pour la longueur d'onde utilisée, la deuxième est la rapidité (au moins 10 millions d'échantillons par seconde) et la troisième est un apport minimal de bruit. Afin de satisfaire à ces conditions, notre choix s'est porté sur les photodétecteurs à semi-conducteurs, qui présentent les avantages d'être très rapides, sensibles et faciles à utiliser.

Pour observer un signal de décroissance correct, nous avons besoin d'un système de détection de seuil ajustable ainsi que d'un système de déclenchement du modulateur acousto-optique et de l'acquisition du signal de décroissance lui aussi ajustable (cf. § II.4.3 p. 97).

#### ii. Acquisition des données

En ce qui concerne le système d'acquisition des données, il nous faut un convertisseur analogique digital (A/D) c'est-à-dire un dispositif capable de transformer une tension électrique en une donnée numérique. Afin de réduire au maximum le coût et l'encombrement mais aussi afin de disposer d'un système évolutif, nous avons opté pour une carte d'acquisition.

Une mesure de temps de déclin prend généralement moins d'une centaine de microsecondes. La sensibilité de la technique est déterminée par le plus petit changement de temps de déclin détectable (cf. § p. 100 et § I.4 Chapitre IV). La carte d'acquisition devra donc être suffisamment rapide pour permettre l'enregistrement d'un signal de décroissance. En imposant un minimum de 20 points de mesure pour pouvoir faire un ajustement exponentiel correct, le taux d'échantillonnage doit être au moins égal à deux millions d'échantillons par seconde pour un temps de déclin de 10  $\mu$ s.

iii. Traitement des données et extraction des constantes de temps

La détermination des constantes de temps des signaux de décroissance a fait l'objet de plusieurs articles. La raison à cela est que la précision et la sensibilité de la technique CRDS reposent sur l'extraction d'une constante de temps et donc aussi sur la méthode d'extraction utilisée.

Plusieurs méthodes ont été utilisées :

- méthode des moindres carrés (O'Keefe et Deacon, 1988)
- méthode des moindres carrés pondérés (Naus, 2001 ; Naus *et al.*, 2001)
- méthode d'intégration (Romanini et Lehmann, 1993 ; O'Keefe, 1998)
- méthode d'intégrations successives (Halmer, 2004)

Pour augmenter la précision de la mesure du temps de déclin, il est possible de moyenniser plusieurs signaux de décroissance entre eux. Pour moyenniser des profils exponentiels d'équation  $y = A \cdot \exp(-t/\tau) + C$ , il faut que la constante de déclin  $\tau$  reste strictement inchangée. Dans ce cas, le terme  $\exp(-t'/\tau)$  est constant pour tous les signaux et on peut alors écrire :

$$y_1(t') + y_2(t') + \dots + y_n(t') = (A_1 + A_2 + \dots + A_n) \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right) + (C_1 + C_2 + \dots + C_n) \quad [\text{III-23}]$$

ce qui implique que la moyenne sera parfaitement linéaire et pourra être écrite sous la forme :

$$y_{\text{moy}} = A_{\text{moy}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + C_{\text{moy}} \quad [\text{III-24}]$$

A partir de là, il faut ajuster une courbe exponentielle sur les données expérimentales de façon à déterminer  $\tau$  et  $A_{\text{moy}}$ . La méthode d'ajustement que nous utilisons est celle basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt (Tertois, 2003) intégrée dans le logiciel LabVIEW®. Cette méthode est plus gourmande en temps et en espace mémoire qu'une méthode linéaire (ajustement linéaire sur le logarithme des données) mais elle fournit des valeurs plus précises même lorsque les signaux enregistrés sont bruités.

Lorsqu'une acquisition rapide sera nécessaire nous ferons un enregistrement individuel des événements *ringdown* pour un traitement ultérieur (voir III.2.3).

### III.2. Synoptique du spectromètre CRDS proche infrarouge

Le montage cw-CRDS que nous nous proposons de mettre en place comprend deux parties bien distinctes qui seront décrites séparément dans cette partie. Tout d'abord, nous donnerons un aperçu global de la partie optique composée par la source laser, la cellule d'absorption, le détecteur et les optiques de réglage. Puis nous décrirons la partie électronique ainsi que le système de commande, d'acquisition et de traitement des données.

#### III.2.1. *Éléments optiques*

##### i. Sources optiques : principe et caractéristiques

Nous disposons de 3 sources optiques émettant dans le proche infrarouge :

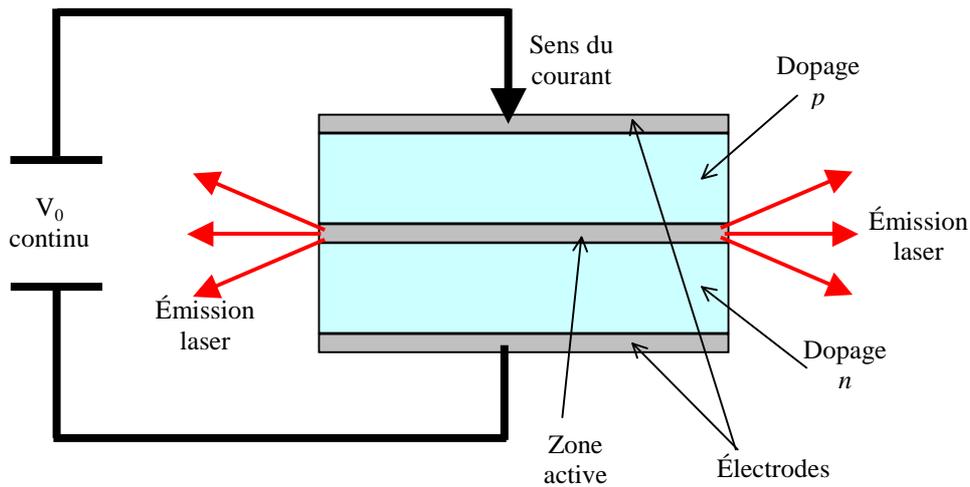
- Deux diodes lasers à semi-conducteurs (diode de télécommunication) et à rétroaction répartie de type DFB (Distributed FeedBack). Toutes les deux disposent d'une fibre optique mono-mode munie d'un connecteur de type FC/APC (limite la rétroaction grâce au polissage de la surface de sortie avec un angle de  $7^\circ$ ) ;
- Une diode laser à cavité externe (ECDL) en configuration Littman/Metcalf (Littman et Metcalf, 1978) non-fibrée.

Le principe de fonctionnement de ces deux types de diode ainsi que les caractéristiques des diodes que nous possédons sont exposés en détails dans les deux paragraphes suivants.

- **Principe de base des diodes lasers à semi-conducteurs** (Berger, 2002 ; De Cremoux, 2002)

Une diode est constituée de deux couches de matériaux semi-conducteurs. Une des couches est dopée avec des impuretés accepteurs d'électrons (trous), c'est la couche *p* (bande de valence). L'autre est dopée avec des impuretés donneuses d'électrons, c'est la couche *n* (bande de conduction). Dans la jonction *p-n* (gap), les porteurs majoritaires d'une couche diffusent dans la seconde.

Si un courant est appliqué au système, ce phénomène s'inverse. Des électrons de la zone *n* peuvent passer dans la zone *p* en émettant des photons (voir Figure III-11).

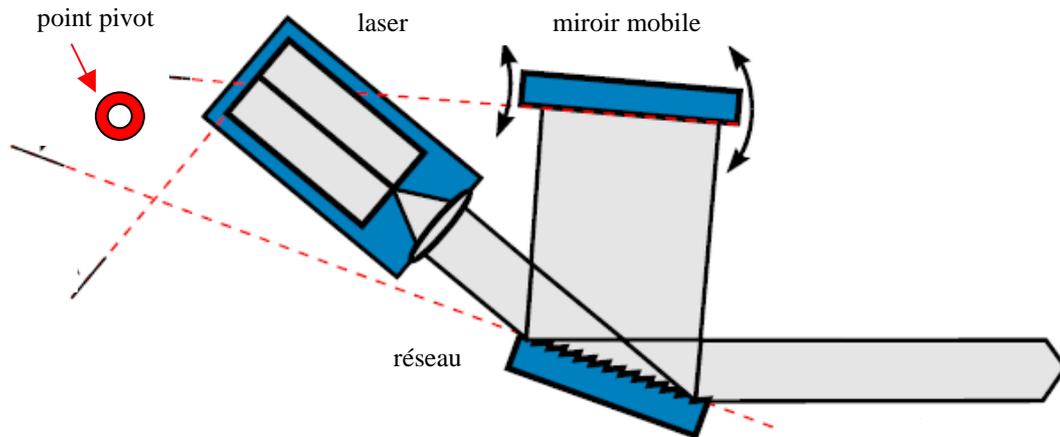


*Figure III-11* : Schéma de principe d'une diode laser

Les lasers à diodes émettant dans le domaine du proche infrarouge (entre 0,8 et 3  $\mu\text{m}$ ) sont fabriqués à partir d'éléments des groupes III et V de la classification périodique (soit 3 et 5 électrons sur la couche de valence). C'est le cas du gallium (Ga), de l'arsenic (As) ou de l'indium (In). Ces sources optiques sont très pratiques, elles sont simples à utiliser, robustes et permettent de travailler à température ambiante avec une puissance d'émission de l'ordre du mW.

Dans une diode laser de type DFB, un réseau périodique gravé sur la zone active de la diode permet d'obtenir un spectre d'émission *monofréquence* (grande pureté spectrale). L'ajustement grossier de la longueur d'onde d'émission (plage typique de l'ordre de 4 nm) s'effectue en modifiant la température de fonctionnement de la diode laser. L'élévation de température favorise la diminution du gap des semi-conducteurs et permet donc au final de faire varier la longueur d'onde d'émission du laser.

Le couplage d'une cavité externe avec une diode laser (cf. Figure III-12) permet d'obtenir une meilleure pureté spectrale et une plage d'accordabilité beaucoup plus étendue (jusqu'à 80 nm ; Ricci *et al.*, 1995).



*Figure III-12* : Principe de la cavité externe en configuration Littman/Metcalf.

Dans la configuration présentée sur la Figure III-12, la radiation émise par la diode laser est collimatée et éclaire un réseau holographique. La composante diffractée de la lumière est renvoyée dans la diode. La cavité est ainsi beaucoup plus longue. L'ajustement de la longueur d'onde s'effectue par rotation d'un miroir à partir d'un point pivot. Cette configuration par rapport à la configuration de Littrow présente l'avantage de ne pas modifier l'alignement du faisceau de sortie lors du changement de longueur d'onde.

- **Caractéristiques des diodes utilisées**

Les caractéristiques fondamentales des sources optiques utilisées pour nos études sont synthétisées dans le tableau ci-dessous (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Caractéristiques des sources optiques utilisées

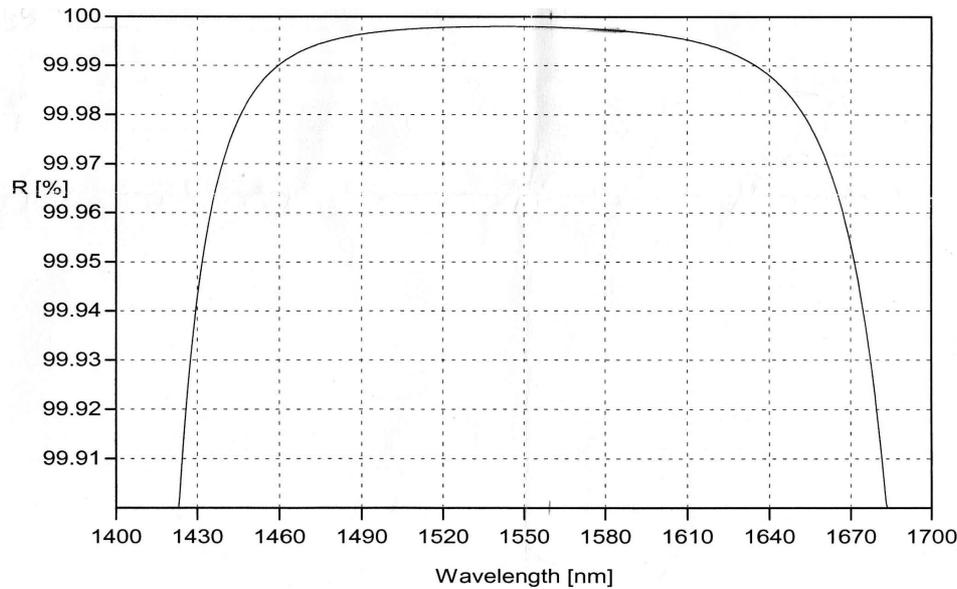
	<b>Diode laser fibrée, centrée à 1508 nm</b>	<b>Diode laser fibrée, centrée à 1570 nm</b>	<b>ECDL, centrée à 1450nm</b>
<b>Type de diode</b>	DFB Montage DIL-14	DFB Montage butterfly-14	ECDL Configuration Littman
<b>Marque et référence de la diode</b>	Lasertron, inc. QLM5S891	NEL NLK15S6STB/S24909	Sacher Lasertechnik TEC-500-1450-03
<b>Puissance de sortie</b>	< 2 mW	> 20 mW	> 3 mW
<b>Largeur d'émission laser</b>	Quelques MHz (pas de données constructeur ; cf. chapitre IV)	< 2 MHz	< 1 MHz
<b>Gamme d'accordabilité</b>	1506 à 1512 nm	1568 à 1576 nm	1420 à 1480 nm
<b>Accordabilité à T fixe</b>	Sur 0,3 nm (variation du courant d'injection)	Sur 0,75 nm (variation du courant d'injection)	Sur ~ 1 nm (déplacement miroir)
<b>Faisceau de sortie</b>	Sortie par fibre SMF28 <sup>®</sup> (Corning) + connecteur FC/APC Faisceau de sortie divergeant (angle ~ 11,6°)	Sortie par fibre SMF28 <sup>®</sup> (Corning) + connecteur FC/APC Faisceau de sortie divergeant (angle ~ 11,6°)	Faisceau de sortie "à l'air libre", elliptique (4 x 2 mm) et collimaté
<b>Remarques</b>	-	Isolateur optique intégré à la monture de diode	-

## ii. Cellule d'absorption

Les paragraphes qui suivent vont être consacrés aux miroirs de la cavité et à leur montage.

### • Miroirs

Les miroirs proviennent de la société LAYERTEC GmbH. Ils sont constitués par un substrat de silice fondue, de 4 mm d'épaisseur et d'un diamètre de 7,75 mm. Une face est plane, l'autre concave. La face plane est recouverte d'un traitement anti-réflexion. Le rayon de courbure de la face hautement réfléchissante est égal à un mètre avec une précision de l'ordre de  $\lambda/10$ . La réflectivité est obtenue en évaporant successivement et alternativement une couche de diélectrique à grand indice de réfraction et d'épaisseur  $\lambda/4$ , puis une couche de même épaisseur mais de plus faible indice de réfraction sur la face concave. Ces miroirs peuvent comporter plus de 40 couches de diélectrique permettant d'atteindre des coefficients de réflectivité très élevés mais (cf. Tableau III-2) sur une gamme étroite de longueur d'onde (cf. Figure III-13).



*Figure III-13* : Courbe de réflectivité en fonction de la longueur d'onde et pour une incidence normale ( $0^\circ$ ) des miroirs Layertec de charge A0404025

Pour nos études, nous avons utilisé deux jeux de miroirs. Le premier a une réflectivité maximale, en incidence normale, centrée sur 1490 nm (charge A080106) et, le second, a une réflectivité maximale vers 1550 nm (charge A0404025, cf. Figure III-13).

- **Montage des miroirs**

Pour aligner précisément la cavité, les miroirs sont montés sur des supports stables qui permettent d'ajuster précisément l'inclinaison des miroirs.

D'autre part, pour moduler la longueur de la cavité l'un des miroirs est monté sur un transducteur piézoélectrique (PZT). Cette céramique (modèle P-305.00 de la société Physik Instrumente) est percée d'un trou de 5 mm de diamètre en son centre pour permettre le passage du faisceau laser. Ce piézo peut déplacer le miroir sur une distance de 5  $\mu\text{m}$  pour une tension négative de 1000 V.

Les logements pour les miroirs ont été réalisés au laboratoire selon les modèles de Romanini présentés en annexe E. Ils viennent se placer dans des supports de miroirs stables et ajustables (modèle KS1 – Thorlabs) disposant de vis micrométriques pour le réglage de l'inclinaison des miroirs.

- **Cellule de mesure basse pression**

La cellule basse pression est constituée de trois parties. La partie centrale est un tube en pyrex de 65 cm de long avec un diamètre interne de 16 mm (Vasse S.A.). A chaque

extrémité sont collées des pièces de jonction en dural munies d'un tube inox pour permettre l'entrée du faible flux gazeux nécessaire à la protection des miroirs (cf. III.1.2.ii).

La cellule dispose d'une entrée et d'une sortie de 16 mm de diamètre interne. Les schémas présentés en annexe *F* représentent des vues de cette cellule. La pression dans la cellule de mesure est contrôlée par une jauge Baratron 0-1000 Torr (précision > 1 %). Deux vannes situées à l'entrée et à la sortie de la cellule ainsi qu'un régulateur de débit massique permettent de régler la pression dans la cellule et le débit du pompage. Ce dernier est réalisé au moyen d'une pompe turbo-moléculaire (Alcatel – MDP5011) ayant un débit d'aspiration d'environ 5 L.s<sup>-1</sup> et qui permet de vider la cellule de 50 à moins de 0,1 Torr en quelques secondes. De plus, comme cette pompe n'emploie pas d'huile pour fonctionner, elle restreint les risques de contamination des échantillons analysés.

### iii. Mise en place des différents éléments

- **Optimisation de l'accord de mode**

Pour obtenir une sensibilité maximale le couplage du laser dans la cavité doit être optimisé sur le mode TEM<sub>00</sub> qui possède les pertes les plus faibles.

L'excitation sélective de ce mode se produit lorsqu'il y a une correspondance parfaite entre le faisceau à l'entrée de la cavité et le faisceau gaussien fondamental dans la cavité. Pour une cavité symétrique le diamètre  $\omega_m$  du faisceau sur les miroirs et le *waist*  $\omega_0$  au centre de la cavité sont donnés par les équations suivantes :

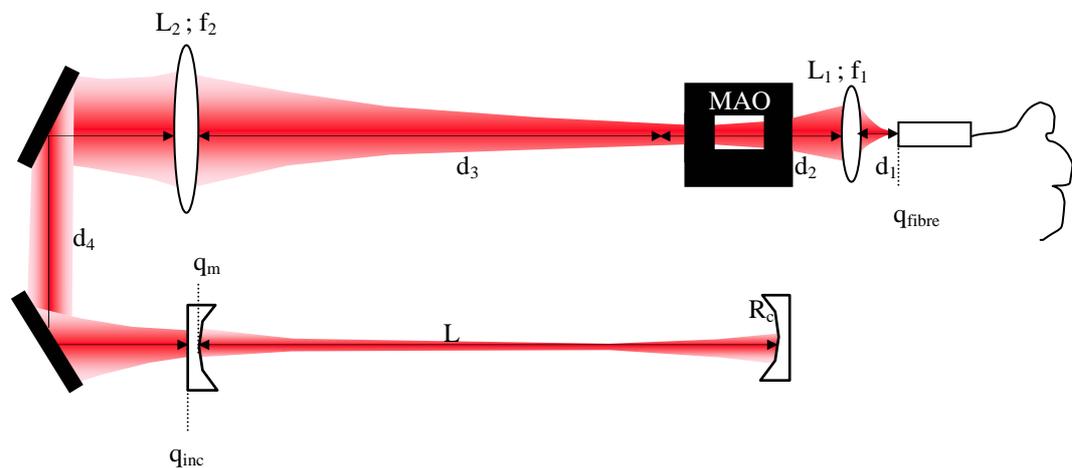
$$\begin{aligned}\omega_m &= 2 \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(|2R_c - L| \cdot \frac{L}{4}\right)^{\frac{1}{4}} \\ \omega_0 &= 2 \cdot \left(\frac{\lambda \cdot L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2R_c^2}{L \cdot \left|R_c - \frac{L}{2}\right|}\right)^{\frac{1}{4}}\end{aligned}\quad \text{[III-25]}$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation couplée à la cavité,  $L$  la distance séparant les deux miroirs de la cavité et  $R_c$  le rayon de courbure de ces miroirs. Pour  $\lambda$  égale à 1508 nm, l'application des formules III.22, donne  $\omega_m = 1,18$  mm et  $\omega_0 = 0,95$  mm.

Cet accord implique que les deux faisceaux doivent avoir la même section transverse et le même rayon de courbure à la surface interne du miroir d'entrée. Il va donc falloir en fonction des caractéristiques du faisceau laser à la source optique, trouver le dispositif optique adéquat. Le raisonnement proposé ci-dessous est basé sur l'analyse du cas où la source

optique est une diode DFB fibrée. La propagation dans la fibre optique monomode va ainsi conférer au faisceau laser un profil gaussien nécessaire à l'accord de mode.

En pratique, une seule lentille suffit à réaliser l'accord (Morville, 2001). Dans notre cas, l'utilisation d'un MAO non fibré (fenêtre active de  $400 \mu\text{m}$ ) nous oblige à en utiliser une seconde (cf. Figure III-14).

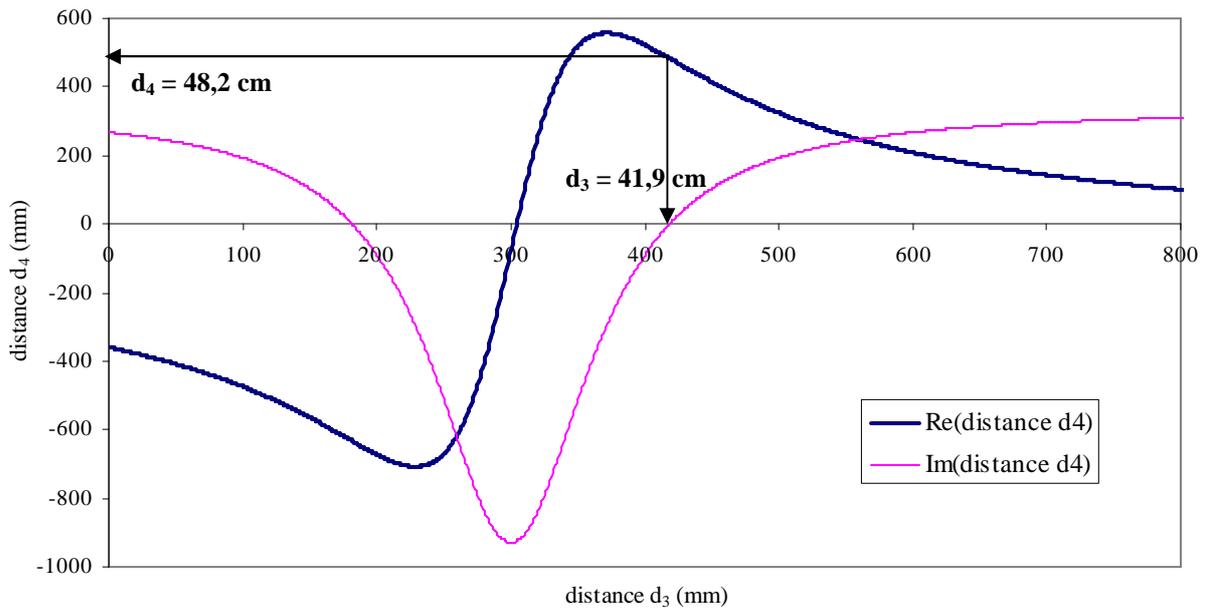


*Figure III-14* : Couplage laser-cavité

La détermination de la divergence du faisceau après la lentille  $L_1$  peut se faire par le calcul, à condition que la distance  $d_1$  soit parfaitement connue. Si ce n'est pas le cas, une détermination expérimentale est nécessaire (cf. procédure en annexe G).

Le choix de la lentille  $L_2$  adéquate et le calcul de sa position optimale sont réalisés grâce à un programme réalisé sous LabVIEW<sup>®</sup>. Le formalisme des faisceaux gaussiens et les matrices de passage ABCD (optique matricielle) sont utilisés pour déterminer les paramètres gaussiens complexes. Les distances  $d_3$  et  $d_4$  sont déterminées en égalisant les paramètres gaussiens complexes sur la face interne du miroir d'entrée, du faisceau incident entrant dans la cavité et du faisceau dans la cavité.

Le détail complet des calculs permettant de déterminer la position des lentilles est donné en annexe H et un exemple de simulation est donné sur la Figure III-15.



*Figure III-15* : Résultats d'une simulation sous LabVIEW pour le calcul des distances  $d_3$  et  $d_4$  ( $\lambda = 1508$  nm ; angle de divergence après  $L_1 = 2,6$  mrad ;  $R_c = 1$  m ;  $L = 70$  cm ; focale  $L_1 = 2$  mm ; focale  $L_2 = 30$  cm ; distance  $d_1 = 2,05$  mm ; distance  $d_2 = 8,2$  cm)

Dans les conditions d'obtention de la Figure III-15, les distances  $d_1$  à  $d_4$  devront être respectivement de 2,05 mm ; 82 mm ; 419 mm et 482 mm. Une légère variation d'un des paramètres peut avoir une grande influence sur ces distances et donc sur l'efficacité de l'accord de modes sur le mode fondamental  $TEM_{00}$ .

- **Alignement du dispositif**

Une fois l'optimisation des paramètres effectuée, les différents éléments optiques du dispositif sont mis en place sur une table optique (1 m de longueur et 75 cm de largeur) en respectant les distances calculées précédemment. Ensuite, le protocole suivant est suivi<sup>4</sup> :

① Alignement du modulateur et envoi du faisceau d'ordre 1 en direction de la cavité optique. Une tension crête à 0-5 V à une fréquence de l'ordre de la centaine d'hertz commande le modulateur, ceci facilitera l'alignement et l'optimisation des réglages.

② Les miroirs de la cavité sont retirés. Le réglage de la lentille (focale 5 cm) et de la photodiode se fait en observant le signal en sortie de détecteur à l'oscilloscope. Le signal qui doit apparaître est un signal crête inversé et de même fréquence que la tension qui alimente le modulateur.

<sup>4</sup> Le faisceau émis par la diode peut être visualisé à l'aide d'une carte photosensible aux longueurs d'onde d'émission

Au cours de cette étape, il faudra vérifier que le faisceau est bien focalisé à proximité du centre de la cavité et que les diamètres du faisceau à l'entrée et à la sortie de la cavité sont équivalents.

③ Le miroir de sortie est remis en place dans son support. La faible transmission du miroir permet de faire un réglage fin de la position du détecteur en optimisant l'intensité du signal créneau observé à l'oscilloscope.

④ Le reflet du faisceau sur le miroir de sortie est amené en coïncidence avec le faisceau d'entrée.

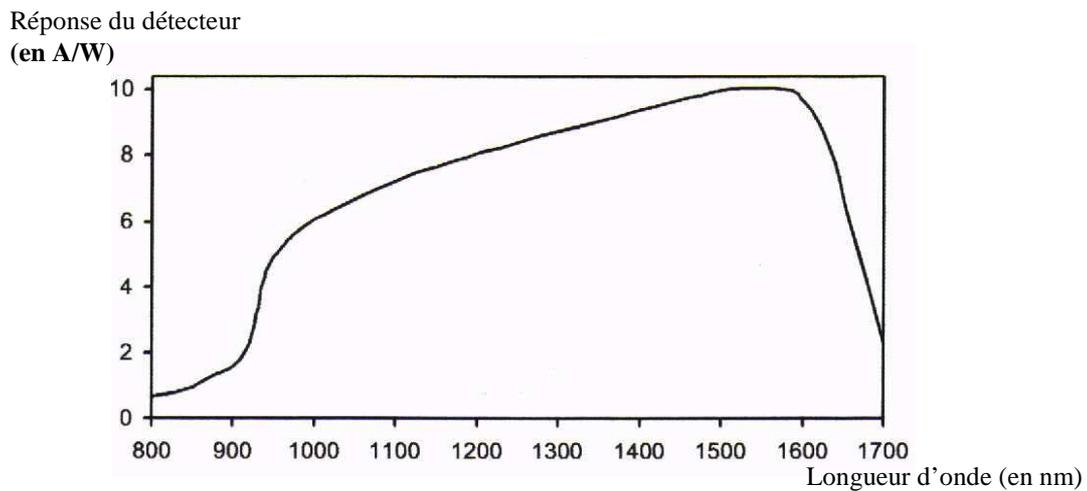
⑤ Le miroir d'entrée est remis en place et le reflet du faisceau incident sur ce même miroir est amené en coïncidence avec le faisceau lui-même.

⑥ Le transducteur piézoélectrique est mis en marche. A partir de cet instant, le signal du détecteur visualisé à l'oscilloscope doit faire apparaître la succession des modes de la cavité optique. Un réglage final de l'inclinaison des miroirs de la cavité et de la position fine des lentilles de *mode-matching* permet d'optimiser la géométrie de la cavité et l'accord de mode de façon à ne laisser apparaître que les modes fondamentaux TEM<sub>00</sub>.

### III.2.2. Électronique du système

#### i. Détection

Le détecteur utilisé dans notre dispositif expérimental est une photodiode à avalanche (APD) InGaAs (EG&G, modèle C30662E). Elle présente une sensibilité maximale dans la gamme de longueur d'onde allant de 1000 à 1600 nm (cf. Figure III-16). Les photodiodes à avalanche engendrent plusieurs photo-électrons par photon incident (phénomène de multiplication) ce qui permet d'augmenter la puissance du signal électrique de sortie. Le gain (rapport entre le nombre d'électrons créés et le nombre de photons détectés) est dans notre cas supérieur à 10.



*Figure III-16* : Réponse spectrale de la photodiode avalanche - Gain = 10 - Température de fonctionnement = 20°C

Le faisceau sortant de la cavité est focalisé sur la partie active du détecteur par une lentille (focale = 5 cm). Plus la fenêtre active du détecteur est grande, plus il est facile d'y focaliser un faisceau mais, plus le détecteur sera sensible aux perturbations engendrées par son environnement (lumière du jour ou artificielle). Le détecteur utilisé pour notre montage cw-CRDS a une fenêtre active de 0,2 mm de diamètre, ce qui permet de concilier l'alignement du détecteur et le niveau de bruit.

- **Système d'amplification et de déclenchement**

En complément de la photodiode, un filtre passe-bas et un amplificateur sont ajoutés au système de détection.

L'amplificateur possède deux étages et a une impédance de sortie est de 50  $\Omega$ . Pour diminuer le niveau de bruit, la bande passante du signal est limitée à 1,7 MHz par le filtre passe-bas. Le signal résultant peut ensuite être enregistré. Il peut y avoir un biais de la tension  $U_0$  du signal détecté dont il faudra tenir compte pour nos mesures (choix de la gamme de tension à enregistrer, application d'un offset lors de l'ajustement des données, etc.).

En complément du système de détection, il faut ajouter au schéma de détection final :

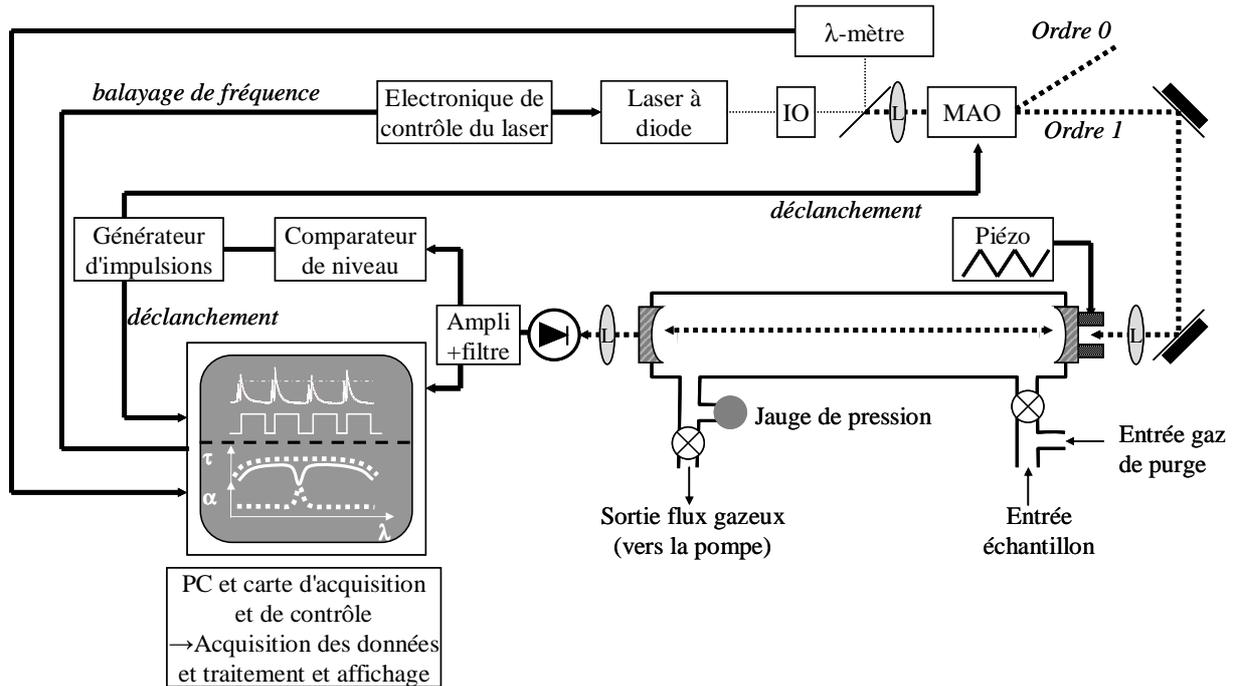
- un système de comparaison du niveau de la tension sortant de la photodiode (et du système d'amplification) avec une tension prédéfinie. Dans notre application, le niveau du seuil de déclenchement peut être ajusté entre 40 mV et 1 V ;
- un système de déclenchement permettant de commencer l'enregistrement du signal analogique. Il génère un signal TTL (signal créneaux d'amplitude 5 V). En fonction de la

durée du signal de décroissance à acquérir, la durée de la porte TTL peut être ajustée entre 15 et 300  $\mu$ s.

- **Schéma final du dispositif cw-CRDS**

Le dispositif cw-CRDS complet est décrit sur la Figure III-17. L'unité de contrôle du laser permet de fixer la longueur d'onde d'émission qui est contrôlée au moyen du lambdamètre. La radiation émise par la diode passe à travers l'isolateur optique qui protège la diode, puis elle traverse le modulateur acousto-optique et elle est envoyée en direction de la cavité au moyen de plusieurs éléments optiques (lentilles, miroirs plans). Un générateur basse fréquence (GBF) pilote l'alimentation du PZT et assure ainsi le balayage de la longueur de la cavité pour établir un couplage périodique entre le laser et la cavité. La radiation en sortie de cavité est focalisée sur le détecteur. Le signal est amplifié et transmis au système d'acquisition. Quand la fréquence d'un mode de la cavité coïncide avec la fréquence d'émission du laser, l'énergie piégée dans la cavité augmente et l'intensité transmise par la cavité croît. Lorsque l'intensité du signal sortant de la cavité atteint le niveau prédéfini, le créneau électrique généré déclenche simultanément la déviation du faisceau par le modulateur et l'enregistrement du signal de décroissance exponentielle.

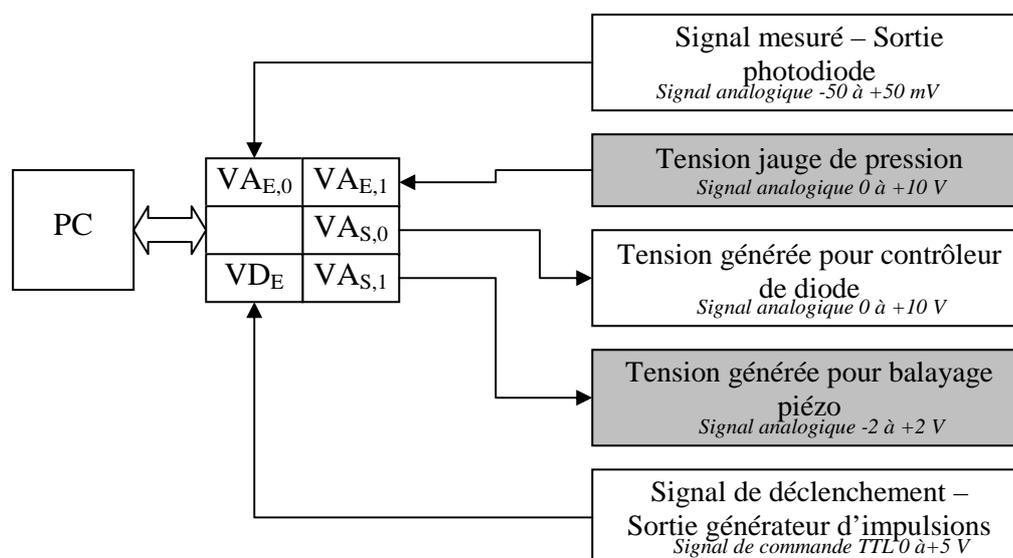
L'acquisition d'un spectre est réalisée en répétant cette séquence plusieurs fois mais en modifiant la longueur d'onde d'émission du laser à chaque itération.



*Figure III-17* : Schéma de blocs du système de détection du montage cw-CRDS et du dispositif d'alimentation en gaz - (L : lentille, MAO : Modulateur Acousto-Optique, IO : Isolateur Optique) – Les flèches en trait plein représentent les connexions électriques, les flèches en pointillés représentent le cheminement du faisceau lumineux et les traits pointillés fins représentent les connexions par fibres optiques.

## ii. Système d'acquisition et de contrôle

L'acquisition des données se fait au moyen d'une carte d'acquisition National Instruments (modèle PCI-6111 série S). Cette dernière possède deux voies d'entrée analogique 12-bit pouvant recevoir des gammes de tension allant de  $\pm 0,2$  V à  $\pm 42$  V. Le taux d'échantillonnage est au maximum de 5 millions d'échantillons par seconde et par voie d'acquisition. La carte dispose de huit entrées digitales, d'une entrée de déclenchement (synchronisation et déclenchement des différentes étapes d'acquisition) et de deux sorties analogiques (balayage en longueur d'onde de la diode laser ou de la longueur de la cavité). La configuration générale que nous avons adoptée est présentée sur la Figure III-18.



*Figure III-18* : Interface du système d'acquisition et de commande entre le dispositif cw-CRDS et la carte d'acquisition analogique-digitale. VA : voie analogique, VD : voie de déclenchement, E : entrée et S : sortie. Les cases grisées correspondent aux tensions lues ou générées via la carte d'acquisition mais qui peuvent également être lues ou générées par des dispositifs annexes pour augmenter la vitesse d'acquisition des événements *ringdown*.

### III.2.3. Gestion des commandes, de l'acquisition et du traitement des données

Le programme de pilotage de la carte d'acquisition et de traitement des données a été développé au laboratoire sous le langage de programmation graphique LabVIEW<sup>®</sup> (National Instruments). L'organigramme simplifié de cette procédure est présenté sur la Figure III-19. La structure de base de ce programme est constituée de trois boucles dont la principale est la lecture des signaux de décroissance pour les différentes longueurs d'onde. Ceci aboutit à l'acquisition d'un spectre sur une plage de longueur d'onde déterminée grâce aux paramètres initiaux. Ces paramètres comprennent le nombre de point par spectre ainsi que la tension initiale et le pas de tension à appliquer au contrôleur de diode. Tous ces paramètres déterminent la résolution spectrale du spectre.

Grâce à ce programme, il est aussi possible d'effectuer des acquisitions pour une longueur d'onde fixe, cette option est notamment nécessaire lors de l'étape d'optimisation de l'alignement du faisceau dans la cavité mais aussi comme nous le verrons dans le chapitre IV, cette option permet d'utiliser la méthode du point fixe pour déterminer la concentration d'une espèce dans la cellule.

Les données transférées au PC via la carte d'acquisition sont ensuite traitées par des sous-programmes mais aussi enregistrées sous la forme d'un tableau à deux dimensions pour permettre un traitement ultérieur plus approfondi par la procédure des "boîtes à moustaches"

(cf. annexe I). Ce traitement *à posteriori* permet, après un ajustement individuel des signaux, d'éliminer les événements aberrants d'une série enregistrée dans les mêmes conditions (concentration, espèces en présence, coefficients de réflectivité, longueur d'onde d'émission, etc.). Les événements considérés comme tel sont ceux dont le temps caractéristique  $\tau$  est trop éloigné du temps de déclin moyen  $\tau_{\text{moy}}$  de la série de valeur et correspondent généralement à l'excitation de modes de la cavité d'ordre supérieur.

Les sous-programmes permettent de déterminer un signal de décroissance moyen pour chaque point de longueur d'onde différente, d'ajuster une courbe exponentielle décroissante sur ce signal en utilisant un *fit* non-linéaire de Levenberg-Marquardt et enfin de déterminer la concordance entre ces deux courbes tout d'abord de façon visuelle en faisant apparaître le résiduel entre les deux courbes mais aussi par calcul du facteur d'ajustement  $\chi^2$  (test du  $\text{Chi}^2$ ), plus cette valeur est faible meilleur est l'ajustement. Pour finir, ces sous-programmes permettent de déterminer l'allure du spectre et/ou du spectre moyenné mais aussi d'ajuster une courbe lorentzienne ou gaussienne sur les données de façon à déterminer des paramètres tels que la largeur de la raie d'absorption, sa hauteur, son aire ou encore la fréquence du pic d'absorption pour finalement pouvoir déterminer la concentration de l'espèce considérée.

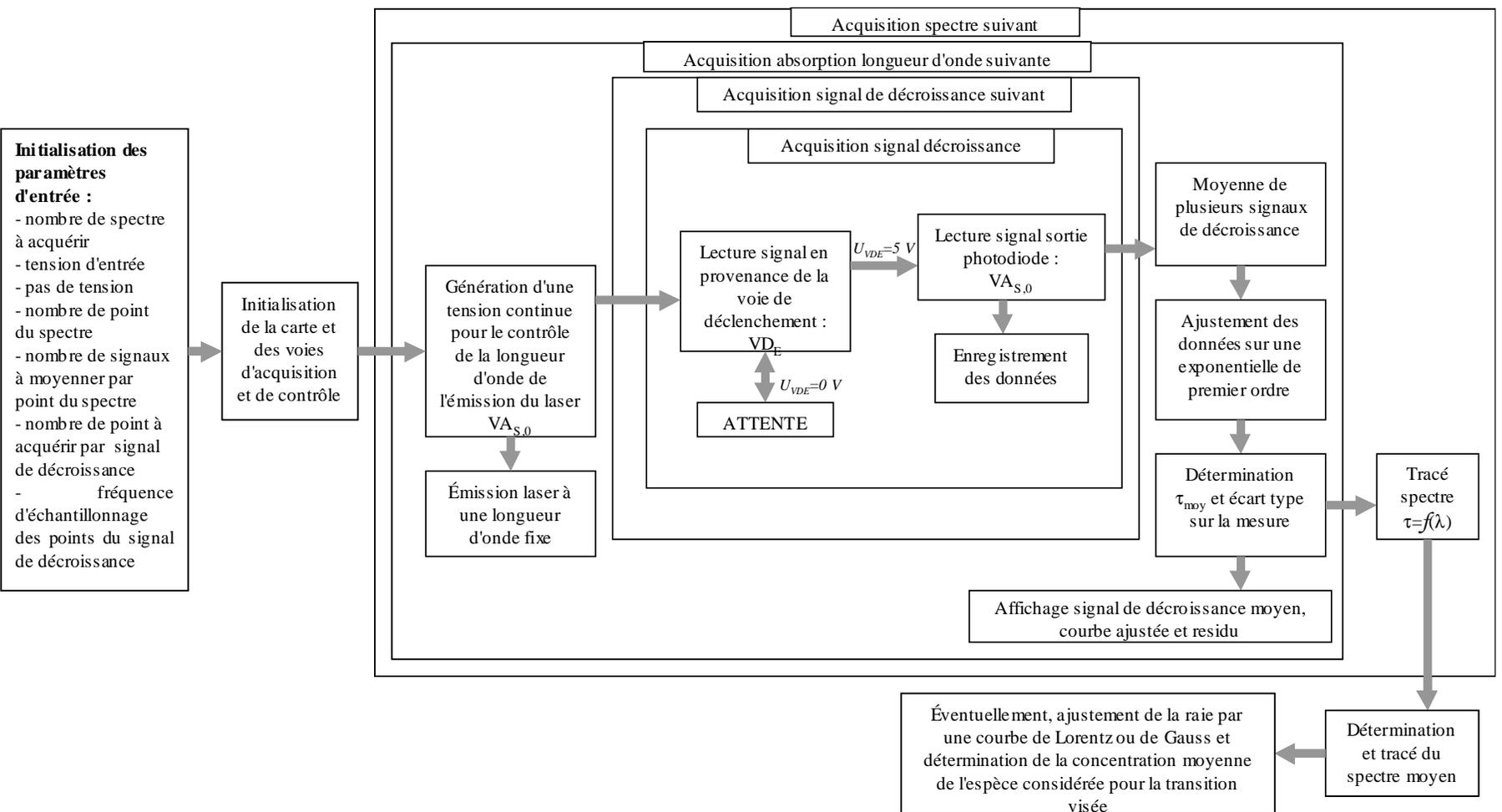


Figure III-19 : Organigramme du programme de contrôle du dispositif cw-CRDS et d'acquisition, d'enregistrement et traitement des données obtenues, réalisé sous LabVIEW 6.0.

Après l'achèvement de la phase de conception, l'alignement correct des différents éléments du dispositif et la création de l'interface d'enregistrement et de traitement des données, les premières expériences CRDS de caractérisation et de validation peuvent être réalisées. Elles feront l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV : Caractérisation et  
validation du spectromètre  
cw-CRDS



Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux qui ont permis, d'une part de déterminer les caractéristiques et performances, notamment en terme de sensibilité du dispositif cw-CRDS et d'autre part, de valider ce nouvel instrument de mesure.

Dans la première partie, les manipulations effectuées avec la diode laser DFB à 1508 nm, vont tout d'abord permettre de caractériser la structure modale de la cavité optique. Puis, l'enregistrement de signaux de décroissance avec la cavité vide et en utilisant chacune des diodes lasers que nous possédons, va nous permettre de calculer les coefficients de réflectivité des deux jeux de miroirs différents (cf. § III.1.2 Chapitre III p. 106) pour quelques longueurs d'onde différentes. Ainsi, nous pourrions déterminer la sensibilité de notre dispositif, ceci conditionnera en partie la nature et les limites de détection des composés qui pourront être détectés grâce au schéma expérimental mis en place. Pour finir, l'acquisition des spectres de l'acétylène ( $C_2H_2$ ) ou de l'air ambiant et leurs comparaisons avec des spectres de la littérature ou des spectres simulés à partir des valeurs provenant de bases de données, permettront de valider le dispositif spectroscopique final.

## I. Caractéristiques du spectromètre cw-CRDS dans le proche infrarouge

### I.1. Puissance intracavité et précaution à prendre

Parmi les trois sources lasers que nous possédons, celle qui a la puissance d'émission la plus importante est la diode DFB à 1570 nm. Elle a une puissance de sortie qui en fonction du courant d'injection est comprise entre 0,5 et 22 mW. L'utilisation d'un ou deux isolateurs optiques et d'une séparatrice<sup>1</sup> fait diminuer la puissance d'émission de 30 % environ ( $0,35 < P < 15$  mW). Avec des coefficients de réflectivité typiques compris entre 99,80 et 99,995 %, la puissance intracavité pourra être de 500 à 20000 fois la puissance d'entrée, soit entre 0,1 et 300 W dans notre montage (Hemerik, 2001). Ces puissances ne sont pas susceptibles d'endommager le traitement multi-couches des miroirs de la cavité puisque ces derniers sont conçus pour pouvoir recevoir une puissance équivalente à  $1 \text{ MW/cm}^2$  soit environ 8 kW pour la surface utilisée de nos miroirs. Il n'est donc pas nécessaire de prendre de précautions particulières pour la protection du revêtement réfléchissant des miroirs lors des acquisitions CRDS que nous ferons.

---

<sup>1</sup> L'isolateur optique, fibré ou pas, protège la diode laser de la rétroaction optique provoquée par les réflexions de faisceau sur les différents composants du montage (lentilles, miroirs, prismes, etc.) et qui rend la diode instable (saut de modes).

La séparatrice utilisée envoie 10 % du faisceau vers un lambdamètre pour déterminer la fréquence d'émission et le reste vers le montage CRDS

### I.2. Structure modale de la cavité

Pour optimiser au mieux les performances de la technique cw-CRDS, il faut idéalement que seul le mode transverse fondamental de la cavité ( $TEM_{00}$ , cf. § II.3 Chapitre II) soit excité. Comme le montre la Figure IV-1-(a), ceci assure au faisceau laser une propagation axiale gaussienne qui minimise les pertes. En revanche, comme le montre la figure (b), l'excitation de modes transverse aboutira à la mesure de temps de déclin différents à cause de l'inhomogénéité de la réflectivité de la surface des miroirs.

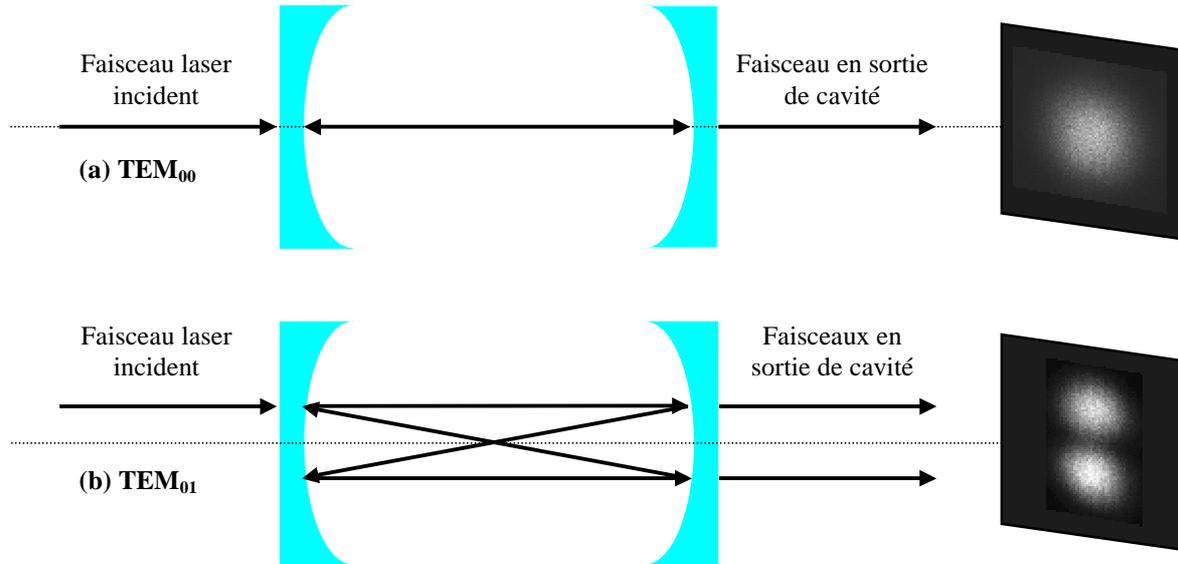
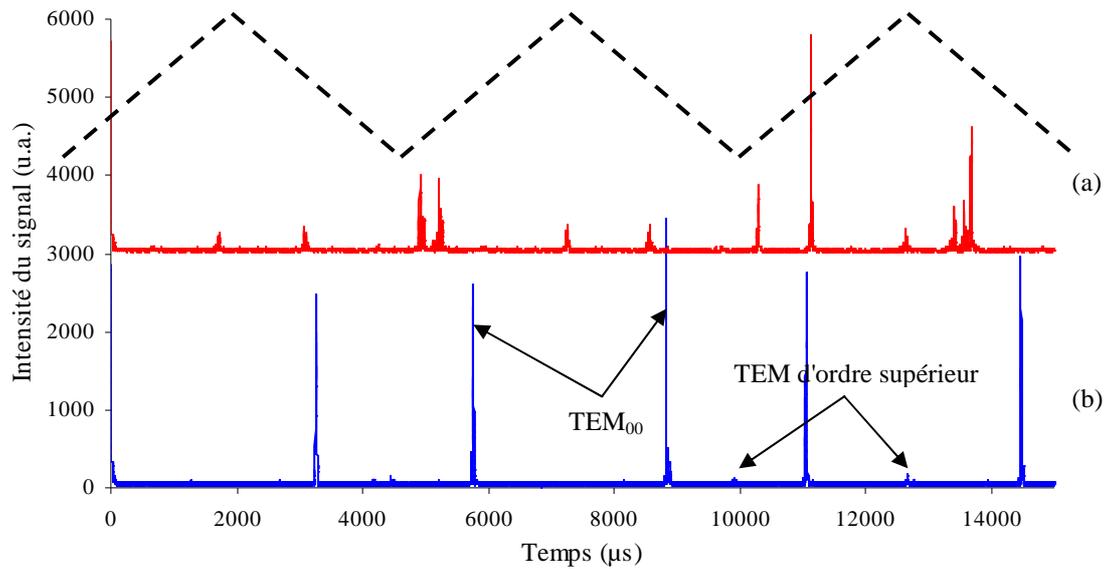


Figure IV-1 : Vue schématique des modes transverse  $TEM_{00}$  (a) et  $TEM_{01}$  (b) d'une cavité optique. Les photos de droite représentent la distribution de l'intensité lumineuse du faisceau laser sortant de la cavité.

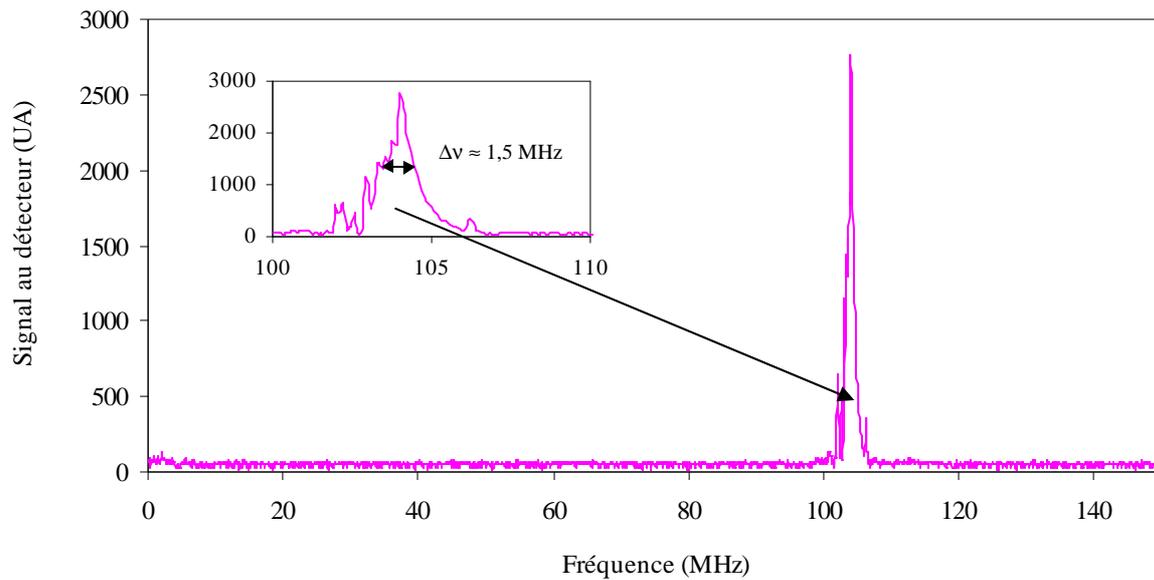
Après alignement du faisceau laser dans la cavité et en modulant la longueur de cette cavité, des structures modales identiques à celles présentées sur la Figure IV-2 peuvent être observées directement à l'aide d'un oscilloscope. Cette observation est faite en appliquant au transducteur piézo-électrique, une tension triangulaire de 200 volts crête à crête à une fréquence de 180 Hz. De cette façon, la longueur de la cavité est balayée périodiquement sur environ un micromètre.



*Figure IV-2* : Structure modale de la cavité optique – (a) cavité en cours d'alignement – (b) cavité alignée correctement. Le signal en pointillés représente la tension périodique triangulaire envoyée au piézo ou encore la variation de la longueur de la cavité en fonction du temps.

Sur la Figure IV-2-(a), la cavité est hors d'alignement et son spectre modal montre l'excitation de modes transverses d'ordres supérieurs. La deuxième partie de la figure montre qu'après un alignement correct du faisceau dans la cavité (b), le mode TEM<sub>00</sub> est le mode principalement excité. Les modes transverses peuvent être considérés comme négligeables.

Les modes fondamentaux TEM<sub>00</sub> sont espacés d'un intervalle spectral libre (ISL) d'environ 208,3 MHz. En considérant un balayage linéaire de la cavité et l'ISL calculé, l'échelle de temps de la Figure IV-2 peut être convertie en fréquence relative (cf. Figure IV-3). Si on néglige les instabilités du système, cette manipulation nous permet de donner un ordre de grandeur de la largeur d'émission laser de la diode utilisée (1508 nm).



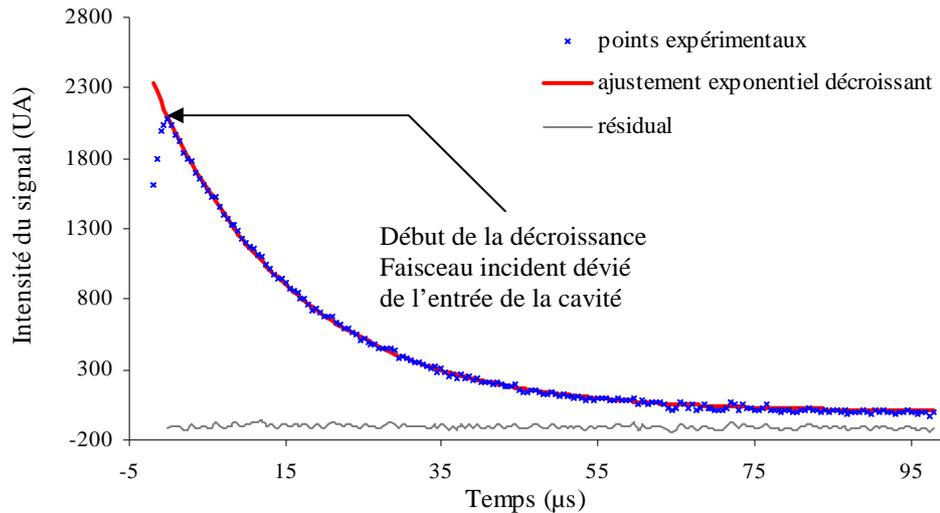
*Figure IV-3* : Structure modale de la cavité optique calibrée en fréquence

L'enregistrement représenté sur la Figure IV-3 fait apparaître une largeur de l'ordre de 1,5 MHz, cette valeur correspond bien à la valeur typique de la largeur d'émission d'une diode laser DFB qui est généralement inférieure à 2 MHz.

### I.3. Temps de déclin et réflectivité des miroirs

#### *I.3.1. Signaux de décroissance et détermination de la constante de temps*

En utilisant un transducteur piézo-électrique, la cavité est résonnante avec le laser deux fois à chaque période de balayage. Au cours de ces résonances, les photons entrent dans la cavité. Pour observer la décroissance exponentielle ou signal *ringdown*, les photons sont détournés de l'entrée de la cavité via le modulateur acousto-optique en moins de 100 ns. Le signal observé ou enregistré est alors changé brusquement en une décroissance exponentielle comme celle présentée sur la Figure IV-4.



*Figure IV-4* : Signal de décroissance non moyenné (x bleus), ajustement exponentiel décroissant sur les points expérimentaux (courbe rouge) et résiduel entre les deux courbes (courbe grise dont l'origine a été décalée pour plus de lisibilité). Le faisceau est dévié de la cavité au moment indiqué par la flèche

Pour déterminer la constante de temps  $\tau$  d'un signal de décroissance, un profil exponentiel décroissant (courbe rouge) est ajusté sur la courbe enregistrée (x bleus) sans que les premiers instants ne soient pris en compte. Cette durée dépend de l'alignement et est directement liée au principe de fonctionnement du modulateur. Elle correspond au temps mis par une onde acoustique haute fréquence pour parcourir le réseau cristallin du modulateur jusqu'à l'endroit où elle rencontre le faisceau laser.

### *1.3.2. Optimisation de la détermination de la constante moyenne de temps $\tau_{moy}$*

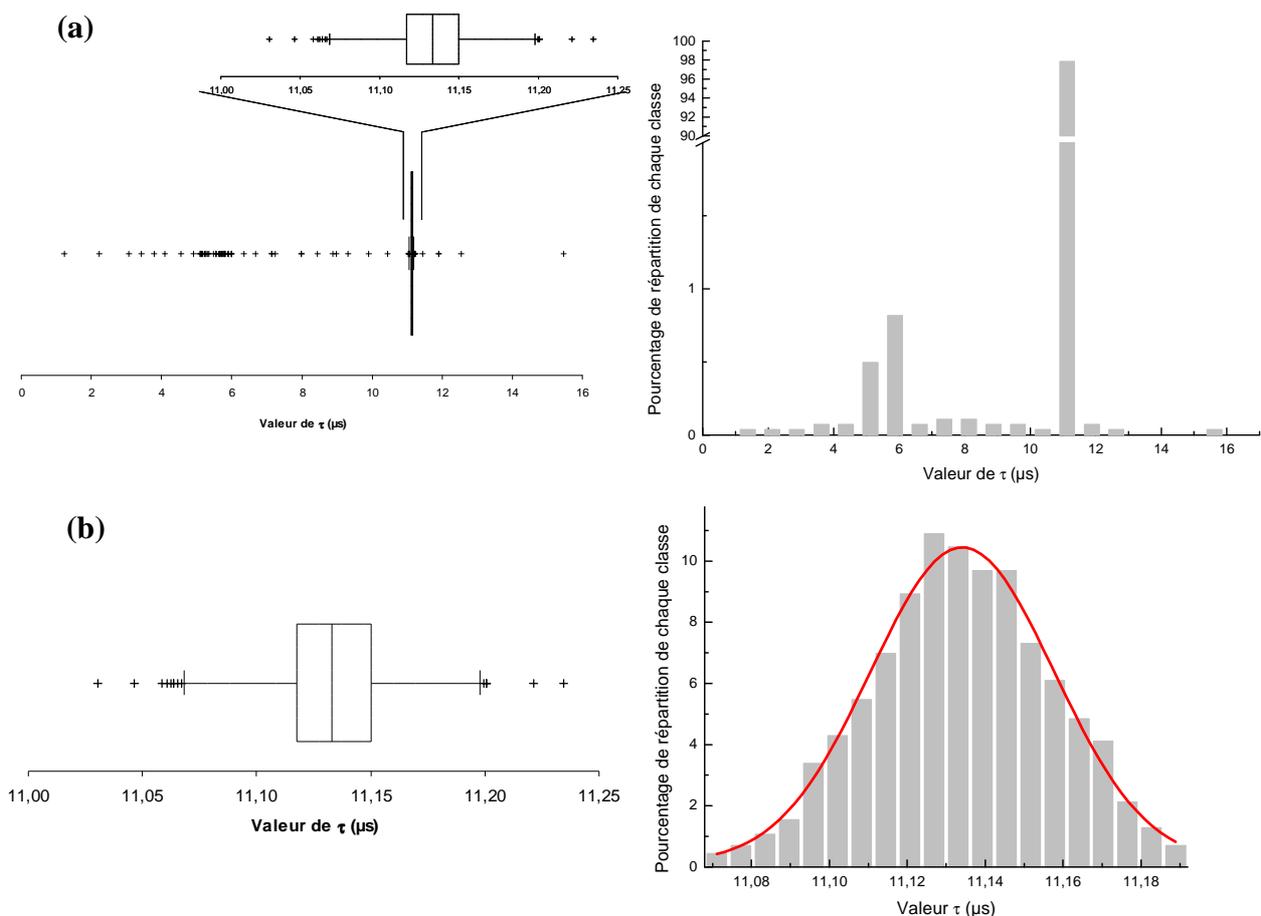
Les écarts observés sur des mesures répétitives de temps de déclin conditionnent la sensibilité de la méthode de mesure CRDS.

En analysant la statistique des écarts d'une série de signaux de déclin, nous observons de façon ponctuelle des différences allant jusqu'à 5 % par rapport à la moyenne. Cette incertitude de mesure n'est pas acceptable notamment pour effectuer un moyennage des événements *ringdown* (cf. § III.1.3 Chapitre III). Nous avons donc mis au point une procédure en deux temps qui permet soit de prouver le bon fonctionnement du dispositif CRDS soit de détecter des singularités dans son fonctionnement.

① Nous utilisons une analyse type "boîte à moustaches" (voir annexe I) qui nous permet, dans un premier temps, d'éliminer les valeurs aberrantes encore appelées "*outliers*" et de réduire le bruit systématique qui est probablement dû à l'excitation de mode de la cavité d'ordre supérieur ou des résultats d'ajustement incorrectes. Dans cette procédure, les

constantes de temps individuelles de chacun des signaux de décroissance sont triées et les signaux de déclin dont les constantes de temps ont été analysées comme aberrantes sont éliminés de la série de données. Après cette première phase, l'amélioration est nette puisque les valeurs de temps de déclin ne diffèrent généralement plus que d'environ 0,5 %.

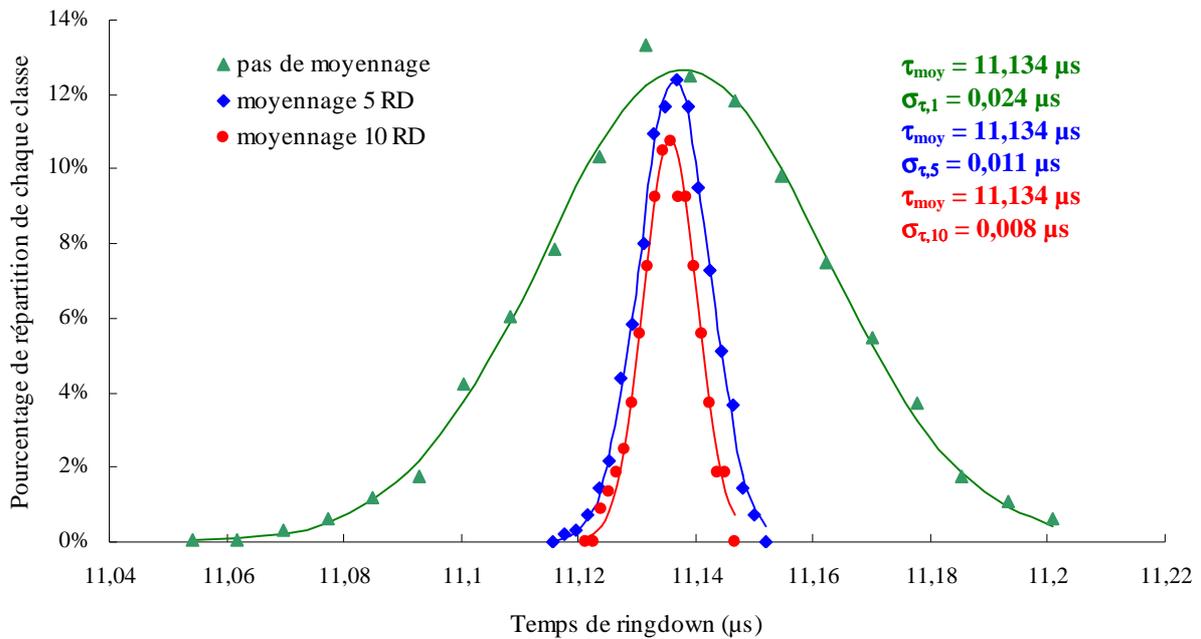
Pour vérifier la distribution de ces mesures nous avons enregistré 2800 signaux de décroissance à une fréquence laser fixée à 1568 nm. Une exponentielle décroissante de premier ordre a été ajustée sur chacun des événements et a permis de déterminer son temps de déclin. Puis, la procédure des boîtes à moustaches a été appliquée et les événements singuliers repérés ont été éliminés. La Figure IV-5-(a) montre la représentation graphique obtenue à la suite de l'analyse par la procédure des boîtes à moustaches sur la série complète des valeurs de temps de déclin et montre également un histogramme représentant la proportion de chacune des 20 classes d'intervalle de temps de déclin de cette même série. La Figure IV-5-(b) montre les mêmes représentations mais après retrait des temps de déclin aberrants.



*Figure IV-5* : Représentation en boîtes à moustaches (graphique de gauche) et histogramme (graphique de droite) montrant la répartition des temps de déclin d'une série de données comprenant au départ 2800 valeurs. (a) représentations avant traitement (données brutes). (b) représentations après élimination des valeurs aberrantes, la courbe en trait plein rouge représente une distribution de Gauss.

Une distribution de Gauss peut être ajustée sur cet histogramme et donne une déviation standard relative du temps de déclin de 0,21 %. L'accord presque parfait entre l'histogramme et distribution gaussienne prouve qu'il n'y a plus de variation singulière du temps de déclin ce qui nous permet maintenant d'améliorer l'incertitude en moyennant plusieurs signaux.

② Il reste maintenant à déterminer le nombre de signaux à moyennner pour obtenir le meilleur compromis entre la précision sur le temps de déclin calculé et la durée d'acquisition. La Figure IV-6 qui suit montre la distribution des temps de déclin lorsqu'un, cinq ou dix signaux sont moyennés. Dans ce cas, la répartition en classe des différents temps de déclin calculés suit toujours une distribution gaussienne mais dont la largeur à mi-hauteur est de plus en plus étroite à mesure que le nombre de signaux moyennés augmente.



*Figure IV-6* : Distributions gaussiennes de la répartition des temps de déclin. La courbe verte est identique à celle de la Figure IV-5 et correspond à la répartition sans moyennage, les courbes bleue et rouge représentent respectivement la distribution des temps de déclin lorsque 5 et 10 signaux sont moyennés.

L'incertitude sur le temps de déclin suit une distribution normale avec une déviation standard fonction de la racine carrée du nombre de signaux moyennés. Les résultats tirés des courbes présentées sur la figure précédente donnent les déviations standards suivantes :  $\sigma_5 = 0,011 \mu\text{s}$  et  $\sigma_{10} = 0,008 \mu\text{s}$  soit des facteurs d'amélioration par rapport à la déviation standard obtenue sans moyennage d'environ 2 et 3. Ceci est en bon accord avec la loi statistique du rapport signal sur bruit qui est fonction de la racine carrée du nombre de points moyennés. En

effet, en traçant les coefficients de variation du temps de déclin en fonction du nombre de signaux moyennés, on obtient quasiment la représentation d'une courbe  $y = a \cdot \sqrt{x}$  (cf. Figure IV-7).

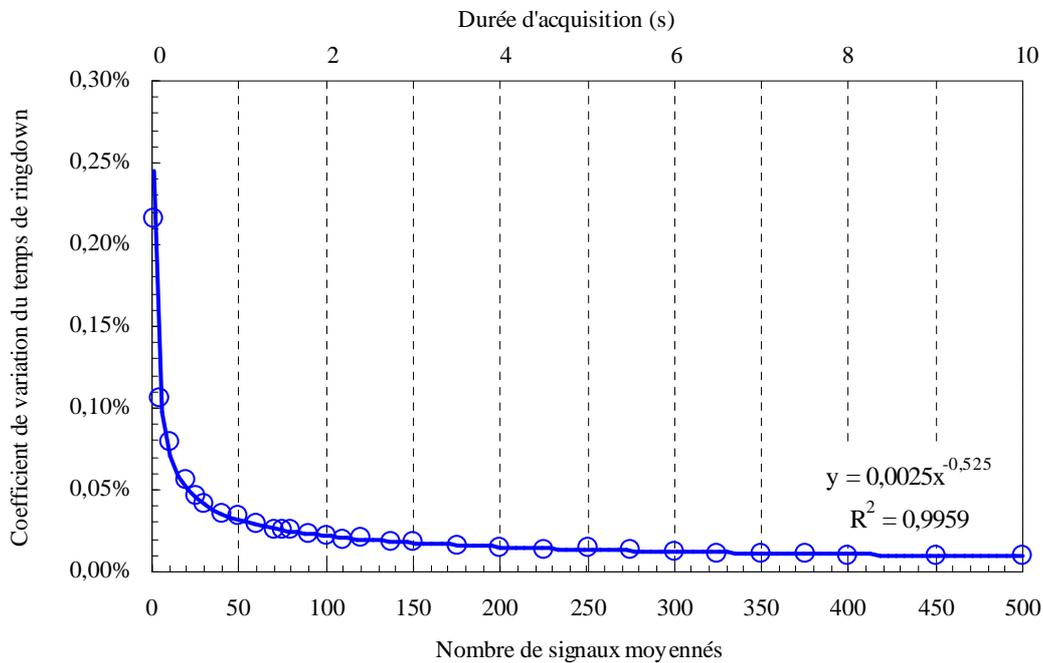


Figure IV-7 : Effet du moyennage sur la précision du temps de déclin

En augmentant la durée de moyennage, l'incertitude sur la mesure de  $\tau$  décroît très rapidement puis converge vers environ 0,01 %. En effectuant la moyenne de 50 temps de déclin, soit environ une seconde d'acquisition avec notre dispositif, nous obtenons un temps de déclin  $\tau$  égal à 11,134  $\mu\text{s}$  avec une précision de mesure d'environ 0,0036  $\mu\text{s}$  soit 0,034 %.

### 1.3.3. Détermination des coefficients de réflectivité des miroirs

Afin de déterminer la sensibilité ultime du dispositif que nous avons mis en place, nous avons entrepris de mesurer avec précision les coefficients de réflectivité des miroirs. Ces mesures ont été effectuées avec la cellule basse pression sous vide ( $P_{\text{cellule}} < 0,01 \text{ Torr}$ ).

En utilisant le jeu de miroirs ayant une réflectivité maximale, d'après les données constructeur, pour une radiation de longueur d'onde 1490 nm, nous avons obtenu un  $\tau_{\text{max}} = 30,526 \pm 0,010 (1\sigma) \mu\text{s}$  pour une cavité de 70 cm de long. En utilisant l'équation III.13 (p. 92), nous pouvons calculer directement le coefficient de réflectivité maximale des miroirs :  $R_{\text{max}} = 99,992356 \pm 3.10^{-6} \%$ .

De la même façon, en utilisant le second jeu de miroirs ( $R_{\max}$  à 1550 nm selon les données du constructeur), nous avons obtenu un coefficient maximal de réflectivité pour une radiation à 1568 nm de  $99,979758 \pm 7.10^{-6} \%$ .

#### I.4. Sensibilité et limites de détection

Pour estimer la sensibilité et les limites de détection de notre spectromètre cw-CRDS, différentes sources de bruit doivent être prises en compte. Elles comprennent le bruit apporté par la conversion du signal lumineux en signal électrique, par l'amplification de ce signal et par les incertitudes apportées lors de la digitalisation du signal par la carte d'acquisition. Ces différentes sources de bruit vont influencer sur la précision des mesures de temps de déclin et par extension sur la précision des concentrations mesurées.

##### *I.4.1. Sources d'incertitudes et d'erreurs*

###### i. Bruit de digitalisation

Le bruit apporté lors de l'acquisition des données est associé à la digitalisation du signal analogue provenant du détecteur. Il dépend de la résolution verticale du convertisseur A/D de la carte d'acquisition. L'utilisation d'une carte ayant 12-bit de résolution verticale pour une gamme de tension allant de  $-100$  à  $+100$  mV donne un bruit égal à :

$$\rho_{\text{digitalisation}} = \frac{200\text{mV}}{2^{12}} = 48,8.10^{-3} \text{ mV} \quad [\text{IV-1}]$$

###### ii. Bruit apporté par les éléments électroniques du dispositif

Le bruit électronique dans le système est apporté en premier lieu par la photodiode avalanche et l'amplificateur qui lui est associé.

En utilisant les spécifications de la photodiode ( $\text{NEP} \sim 5.10^{-12} \text{ W.Hz}^{-1/2}$  ; sensibilité  $\sim 10 \text{ A.W}^{-1}$  à 1570 nm) et celles de l'amplificateur (bande passante  $\sim 1,9 \text{ MHz}$  soit un temps de réponse de l'ordre de 500 ns ; gain transimpédance = 10), on peut estimer que le bruit sur la détection  $\rho_{\text{détection}}$  est inférieur à 2 mV. Ce bruit provient majoritairement de l'amplificateur et dans une moindre mesure du bruit thermique au détecteur.

De plus, le nombre de points disponibles pour la procédure d'ajustement est limité par la résolution temporelle de la carte d'acquisition. Pour un temps de déclin  $\tau$  de 20  $\mu\text{s}$ ,

l'acquisition d'un signal d'une durée d'au moins  $80 \mu\text{s}$  ( $4\tau$ ) donne une bonne précision pour la procédure d'ajustement (Romanini *et al.*, 1997b). En considérant, le pas d'échantillonnage  $\Delta t$  de la carte soit  $\Delta t = 500 \text{ ns}$ , 160 points seront enregistrés pour décrire la décroissance.

Le bruit total  $\rho_{\text{total}}$  peut être calculé en prenant la racine carrée de la somme des erreurs ( $\rho_{\text{digitalisation}}$  et  $\rho_{\text{détection}}$ ) au carré. Finalement, la déviation standard relative du temps de déclin due au bruit d'origine technique est donnée d'après Zee *et al.* (1999) par la formule suivante :

$$\sigma_{\text{technique}} = \frac{\rho_{\tau}}{\tau} = \frac{2 \cdot \rho_{\text{technique}}}{V} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta t_{\text{max}}}{\tau}} \quad [\text{IV-2}]$$

où  $V$  est la tension initiale du signal de décroissance. En prenant  $V = 50 \text{ mV}$ , la déviation standard du temps de déclin est donc de  $17,9 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}$  soit environ 0,1 %. Cette valeur de précision sur le temps de déclin est comparable à celle que nous avons déterminée expérimentalement à partir d'un signal de décroissance non moyenné (cf. § I.3.2). Nous pouvons en conclure que la précision sur le temps de déclin  $\tau$  est largement influencée par l'apport de bruit électronique. Ici, les éléments qui apportent les plus fortes contributions à cette incertitude sont d'une part l'amplificateur placé derrière la photodiode et d'autre part la résolution temporelle de la carte d'acquisition.

Enfin, le moyennage de signaux de décroissance aura pour effet de restreindre les incertitudes électronique et de digitalisation selon une loi normale ( $\sqrt{N}$ ).

#### I.4.2. Formalisation

La sensibilité des expériences cw-CRDS est donnée en terme de fraction minimale d'absorption qui peut être détectée par passage  $\delta I = (I_0 - I)/I_0$ . Pour un passage, l'absorption est donnée par :

$$I = I_0 \cdot \exp(\alpha \cdot L) \quad [\text{IV-3}]$$

avec  $I$  l'intensité,  $I_0$  l'intensité initiale,  $\alpha$  le coefficient d'absorption et  $L$  la longueur de la cavité.

Pour de très faibles absorptions pour un passage ( $\alpha L \ll 1$ ), l'approximation suivante peut être faite :

$$\delta I = \frac{I_0 - I}{I_0} \approx \alpha \cdot L \quad [\text{IV-4}]$$

En substituant  $\alpha$  par son expression en fonction du temps de déclin (cf. équation [III.16]), dans l'équation précédente, on obtient :

$$\delta I = \left( \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) \cdot \frac{L}{c} \quad [IV-5]$$

Pour une variation  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ , l'absorption par passage correspondante est donné par (Zalicki et Zare, 1995) :

$$\alpha \cdot L = (1 - R) \cdot \frac{\Delta\tau}{\tau_1} \quad [IV-6]$$

d'où la fraction d'absorption minimale détectable par passage :

$$\delta I_{\min} \approx (1 - R) \cdot \frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau} = (1 - R) \cdot \frac{\Delta N_{\min}}{N} \quad [IV-7]$$

avec  $\Delta\tau_{\min}$  la variation minimale du temps de déclin qui peut être mesurée. L'équation [IV-7] est également donnée en fonction du nombre d'aller-retour de la lumière dans la cavité  $N$  et de la précision  $\Delta N_{\min}$  avec laquelle ce nombre peut être mesuré.

#### 1.4.3. Calculs

Les calculs présentés ci-dessous sont basés sur les travaux de Wheeler *et al.* (1998) avec des valeurs adaptées à notre dispositif.

Pour une cavité de 70 cm de longueur, formée par des miroirs de réflectivité  $R_{\max} = 99,992 \%$  (meilleure réflectivité obtenue) et un temps de déclin de 30,526  $\mu\text{s}$ , on obtient :

$$\text{chemin optique équivalent} = 30,53 \mu\text{s} \times c = 9159 \text{ m}$$

$$N = 9159 / (2 \cdot L) \approx 6542$$

$$\Delta\tau_{\min} = 30,53 / 6542 = 4,7 \text{ ns}$$

Le minimum d'absorption par passage détectable est  $\delta I_{\min} = 1,2 \cdot 10^{-8}$  soit en terme de coefficient d'absorption  $\alpha_{\min} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  pour une cellule de 70 cm. On peut remarquer par ailleurs, que la sensibilité en CRDS est gouvernée par la réflectivité des miroirs et la longueur de la cavité. Cependant, le gain de sensibilité par augmentation de la longueur de la cavité est limité par l'encombrement du dispositif et sa stabilité mécanique aux vibrations.

### I.5. Composés détectables et quantifiables

Les composés qui peuvent être détectés et quantifiés par la technique que nous avons mise en place sont tout d'abord limités aux composés qui présentent un spectre de raies<sup>2</sup> dans le domaine du proche infrarouge.

#### I.5.1. Domaine du proche infrarouge (PIR)

Le spectre électromagnétique est divisé en plusieurs domaines de fréquence (cf. Figure IV-8).

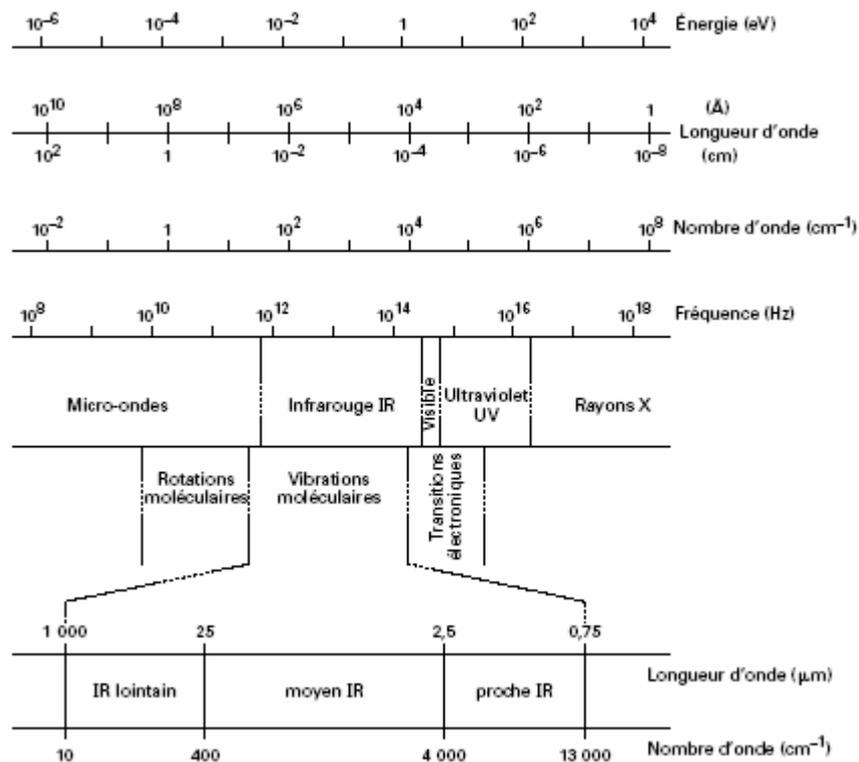
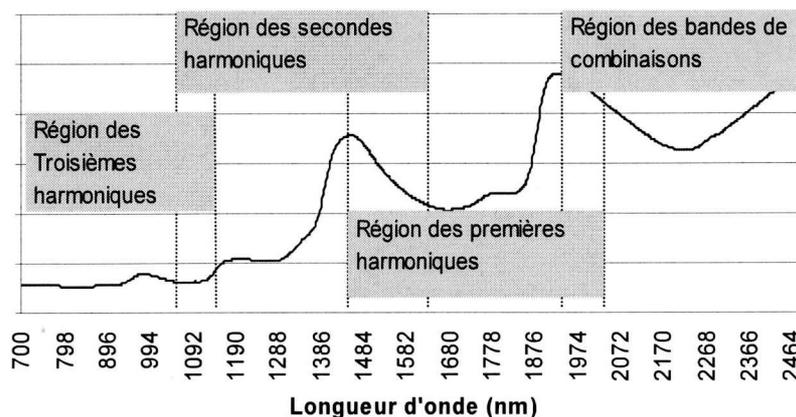


Figure IV-8 : Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique (d'après Dalibart et Servant, 2000)

Le domaine proche infrarouge (PIR), de 800 à 2500 nm, est celui où apparaissent les bandes de combinaison de mode et les harmoniques des bandes fondamentales (cf. Figure IV-9).

<sup>2</sup> Cette sous-partie va faire appel à des notions élémentaires de spectroscopie atmosphérique qui seront rappelées progressivement et en fonction des besoins au cours du texte.



*Figure IV-9* : Domaine du proche infrarouge – Région des harmoniques et des combinaisons de raies fondamentales

Les liaisons mettant en jeu l'hydrogène vibrent avec une énergie élevée et une large amplitude. Les spectres du domaine PIR sont donc constitués par de nombreuses raies d'absorption de liaisons X-H<sub>n</sub> (avec X = C, N, O, F, S, etc. ; cf. Figure IV-10).

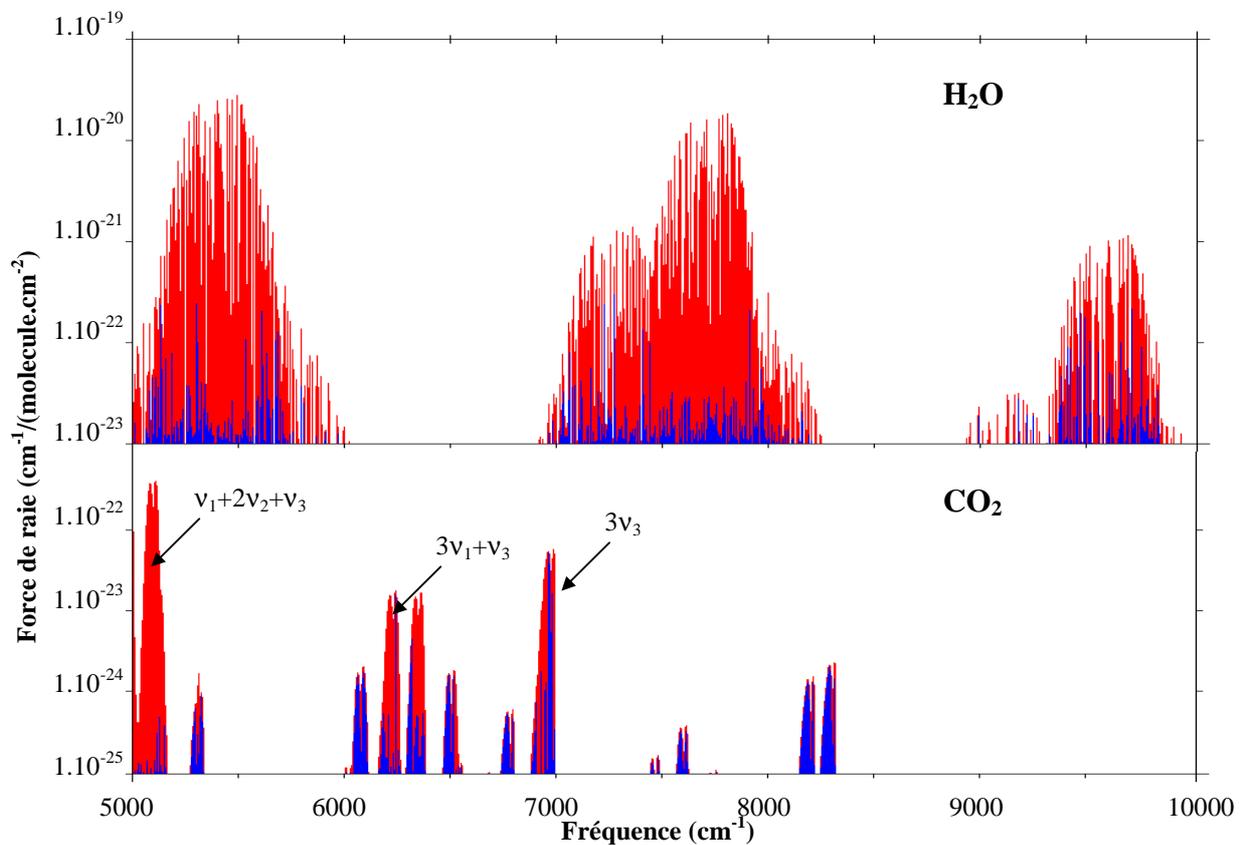
Groupes	16 687	10 000	7 140	5 555	4 545	3 846	3 333	2 940	cm <sup>-1</sup>
—CH <sub>3</sub>									
>CH <sub>2</sub>									
>CH									
=CH <sub>2</sub>									
≡CH									
—CH aromatique									
—CH aldéhydique									
—NH <sub>2</sub>									
>NH									
≡NH									
—NH <sub>2</sub> amide									
—OH alkyle									
—OH phénol									
—OH acide									
—OH peracide									
—OH (H <sub>2</sub> O)									
—OD alcool									
—FH									
ClH									
SH									
CO									

*Figure IV-10* : Zones caractéristiques d'absorption dans le proche infrarouge pour quelques groupements fonctionnels (d'après Dana, 1999).

Les molécules lourdes présentent un spectre dense qui se traduit rapidement par un continuum d'absorption à la pression atmosphérique, qui ne permet pas facilement de déduire la concentration de l'espèce à analyser. Il est en effet nécessaire de connaître les paramètres de chaque transition et d'avoir une idée très précise des éventuels interférents ce qui ne peut être

réalisé simplement pour le fonctionnement d'un appareil en atmosphère non contrôlée. Finalement, seules les molécules "simples" peuvent être détectées aisément. Leur spectre de vibration possède peu de vibrations fondamentales, le nombre de raies harmoniques et de combinaison, est limité et donc un spectre de raies peut être observé en PIR.

Le domaine du proche infrarouge se révèle dense de transitions. Des espèces abondantes dans l'atmosphère telles que l'eau ( $\sim 12$  mbar à  $20^\circ\text{C}$  pour 50 % d'humidité relative soit environ  $13.10^3$  ppm) ou le dioxyde de carbone ( $[\text{CO}_2] = 365$  ppm), présentent un spectre relativement complexe et étendu sur quasiment toute la gamme infrarouge. La Figure IV-11 indique les transitions de chacune de ces espèces dans la gamme allant de 1 et 2  $\mu\text{m}$  soit  $10000$  à  $5000$   $\text{cm}^{-1}$ .



*Figure IV-11* : Transitions de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  ( $10000$  à  $5000$   $\text{cm}^{-1}$ ) obtenues à partir de la base de données HITRAN. Les barres rouges représentent les transitions pour l'isotope le plus abondant et les barres bleues les transitions pour tous les autres isotopes.

### 1.5.2. Quantification des molécules

Pour déduire à partir des données CRDS, la concentration d'une molécule présente dans un milieu quelconque (atmosphère, mélange réactionnel en CSA, etc.), il est nécessaire de bien connaître son spectre d'absorption et d'avoir à disposition des données aussi précises que possible concernant la fréquence, l'intensité et les coefficients d'élargissement (principalement par l'azote et l'oxygène) des raies de la molécule à détecter. Il existe actuellement plusieurs bases de données rassemblant des valeurs expérimentales qui permettent d'obtenir ces données (HITRAN, GEISA). Mais la littérature reste une source d'informations très importante.

Les données fournissent entre autres paramètres, la position, l'intensité et les coefficients d'élargissement (par l'air ou auto-élargissement) des raies. Ceci permet, si on connaît le profil normalisé des raies d'absorption (fonction de la température, de la pression, des concentrations et des espèces mises en jeu), de simuler les spectres en fonction de la longueur d'onde. Le profil normalisé d'une raie d'absorption est fixé par son élargissement qui peut avoir différentes causes :

- **la largeur naturelle de la transition :**

L'incertitude sur l'énergie des niveaux induit un étalement spectral de la fréquence des photons en mesure de réaliser une transition (principe d'Heisenberg). Ceci conditionne la largeur naturelle de la transition qui est en général, inférieure au MHz.

- **l'élargissement Doppler :**

Le mouvement des molécules à l'état gazeux induit, à cause de l'agitation thermique, un décalage Doppler sur la fréquence des photons vus par la molécule. La répartition des vitesses étant isotrope, ceci conduit à un élargissement du profil naturel. Cette répartition suit une statistique de Maxwell et le profil est donc représenté par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est donnée par (Demtröder, 1996) :

$$\Delta\nu_{\text{Doppler}} = \nu_0 \cdot \sqrt{8 \cdot \ln \frac{2 \cdot k \cdot T}{m \cdot c^2}} \quad [\text{IV-8}]$$

avec  $m$  la masse de la molécule,  $k$  la constante de Boltzmann ( $= 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K),  $c$  la célérité de la lumière dans le vide ( $= 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>),  $T$  la température (Kelvin) et  $\nu_0$  la fréquence fondamentale de la transition.

A température ambiante et pour des transitions optiques apparaissant dans le domaine proche infrarouge, cette largeur est de l'ordre de quelques centaines de MHz et masque donc la largeur naturelle.

▪ **l'élargissement collisionnel :**

En augmentant la pression, une molécule donnée subit des chocs avec les autres molécules présentes dans le milieu. Ces collisions induisent un élargissement du profil de la transition. Le profil normalisé de la raie d'absorption est décrit par une courbe de Lorentz dont la largeur est fonction de la pression et de la nature des molécules présentes dans le milieu. L'analyse des phénomènes de collision est complexe d'où l'utilisation de relations empiriques simples pour exprimer l'élargissement  $\Delta\nu_{\text{coll}}$  (Demtröder, 1996).

$$\Delta\nu_{\text{coll}} = \gamma \cdot P_{\text{atm}} \quad [\text{IV-9}]$$

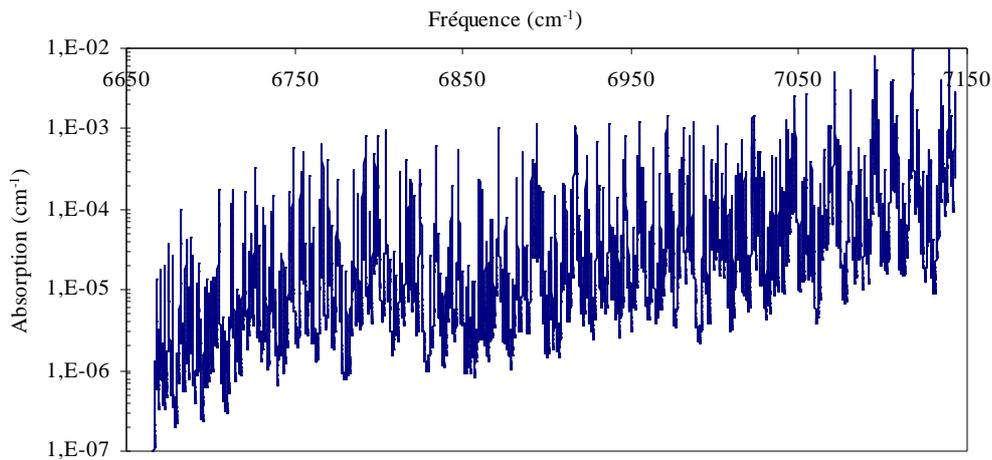
où  $\gamma$  est le coefficient d'élargissement de la raie dépendant de l'efficacité des interactions dipolaires entre les molécules et, où  $P_{\text{atm}}$  est la pression atmosphérique. Pour un mélange, on obtient :

$$\Delta\nu_{\text{coll}} = \sum_i \gamma_i \cdot p_i \quad [\text{IV-10}]$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'élargissement de l'espèce  $i$  vis-à-vis des autres espèces du mélange et  $p_i$  est la pression partielles de cette espèce dans le milieu.

Dans les conditions atmosphériques standards, cet élargissement est de l'ordre de quelques GHz.atm<sup>-1</sup> et prédomine donc sur les autres sources d'élargissement.

Par exemple, la Figure IV-12 présente une simulation d'après les données HITRAN2000 du spectre de l'air à 50 % d'humidité relative, à 296 K et à 760 Torr (forme de raie gouvernée par l'élargissement collisionnel).



*Figure IV-12* : Spectre d'absorption de l'air simulé à partir des données HITRAN (2000) – P = 760 Torr – T = 296 K – H<sub>R</sub> = 50 % - [CO<sub>2</sub>] = 365 ppm – [CO] = 80 ppb – [CH<sub>4</sub>] = 1,4 ppm

En diminuant progressivement la pression, le profil passe d'une forme Lorentzienne vers une forme Gaussienne. Les formes intermédiaires sont décrites par un profil de Voigt (convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne).

Tant que la largeur collisionnelle prédomine, une diminution de pression fait diminuer la largeur du profil mais ne change pas la valeur maximale de l'absorbance  $\alpha$ . Lorsque l'élargissement Doppler prédomine, la largeur varie peu (fixée par la température) et la valeur de l'absorbance  $\alpha$  croît avec la pression.

Pour éviter que les transitions rovibrationnelles très proches ne se superposent et que les spectres deviennent inexploitable pour nos études (continuum s'étalant sur plusieurs milliers de GHz → spectre de bande), nous nous placerons dans les conditions Doppler en travaillant en basse pression. Ceci nous permet de déduire la valeur de concentration à partir des mesures d'absorbance au sommet de la raie. Par exemple, pour une transition du méthane CH<sub>4</sub> autour de 1650 nm, la pression de travail à partir de laquelle l'élargissement collisionnel devient important dans l'air est de l'ordre de 200 Torr. Pour nos mesures en cellule basse pression (cf. partie II), nous limiterons la pression de travail à 50 Torr pour s'assurer d'être en régime Doppler.

### *1.5.3. Gamme de concentration*

La plus petite concentration détectable  $C_{\min}$  dépend de la précision obtenue sur la mesure du coefficient d'absorption  $\alpha_{\min}$  et ce, de manière inversement proportionnelle à

l'intensité de la transition  $S_\lambda$ . Pour une limite de détection du système donnée, il est nécessaire de choisir une transition dont l'intensité est aussi élevée que possible.

$$C_{\min} = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta\sigma_{\text{atm}} \cdot P_{\text{atm}} \cdot \frac{\alpha_{\min}}{S_\lambda} \quad [\text{IV-11}]$$

où  $\Delta\sigma_{\text{atm}} \cdot P_{\text{atm}}$  représente l'élargissement collisionnel.

La sensibilité du dispositif est maximale lorsque l'absorption du milieu est inférieure à la transmission des miroirs. A l'inverse, la concentration maximale détectable est atteinte lorsque le signal de décroissance devient trop faible pour être traité. La gamme dynamique des concentrations mesurables dépend essentiellement de l'intensité de la transition choisie. Plus cette intensité est faible, plus la gamme dynamique pourra être étendue mais moins la mesure sera sensible.

#### 1.5.4. Conclusion

Chaque composé à détecter nécessite une étude préalable du spectre afin de rechercher la ou les transitions les plus intenses et sans interférences avec d'autres absorptions en particulier avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone atmosphérique.

Naturellement, la disponibilité des composants optiques est un facteur clé dans la mise en œuvre d'un appareil de détection. Dans le domaine infrarouge (3 à 20  $\mu\text{m}$ ), les transitions vibrationnelles sont en général intenses (transitions fondamentales) mais les éléments optiques sont souvent plus onéreux, les sources laser et les photodétecteurs sont plus lourds d'utilisation (refroidissement à l'azote liquide).

Par contre le développement des télécommunications a rendu le domaine du proche infrarouge (1 à 2  $\mu\text{m}$ ) très riche en composants optiques. En particulier, il est possible de faire réaliser des diodes DFB dans toute cette gamme de longueur d'onde. Dans ce domaine, les transitions sont moins intenses mais comme le montre la Figure IV-13, elles restent suffisantes pour la détection d'espèces à l'état de trace.

Sur le graphique de la figure ci-dessous, les trois droites représentent la concentration minimale, d'une espèce de force de raie donnée, qui peut être détectée en utilisant un dispositif dont la sensibilité est respectivement égale  $1 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-8}$  ou  $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ . Les différents points qui ont été reportés sur ce graphique permettent de déterminer si une espèce atmosphérique stable dans des concentrations typiques de celles rencontrées dans l'atmosphère, pourra être quantifiée par un dispositif de sensibilité donnée ( $\alpha_{\min}$ ) à la longueur d'onde indiquée. Ainsi, toutes les espèces dont le point représentatif est situé au-dessus d'une droite  $\alpha_{\min}$  peuvent être détectées. Par exemple, le monoxyde de carbone, dont la

concentration atmosphérique est de l'ordre de 80 ppb, ne pourra pas être détecté si on utilise sa transition à 1568 nm par un appareil ayant une sensibilité de  $1.10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  mais il pourra l'être si on utilise sa transition à 2332 nm.

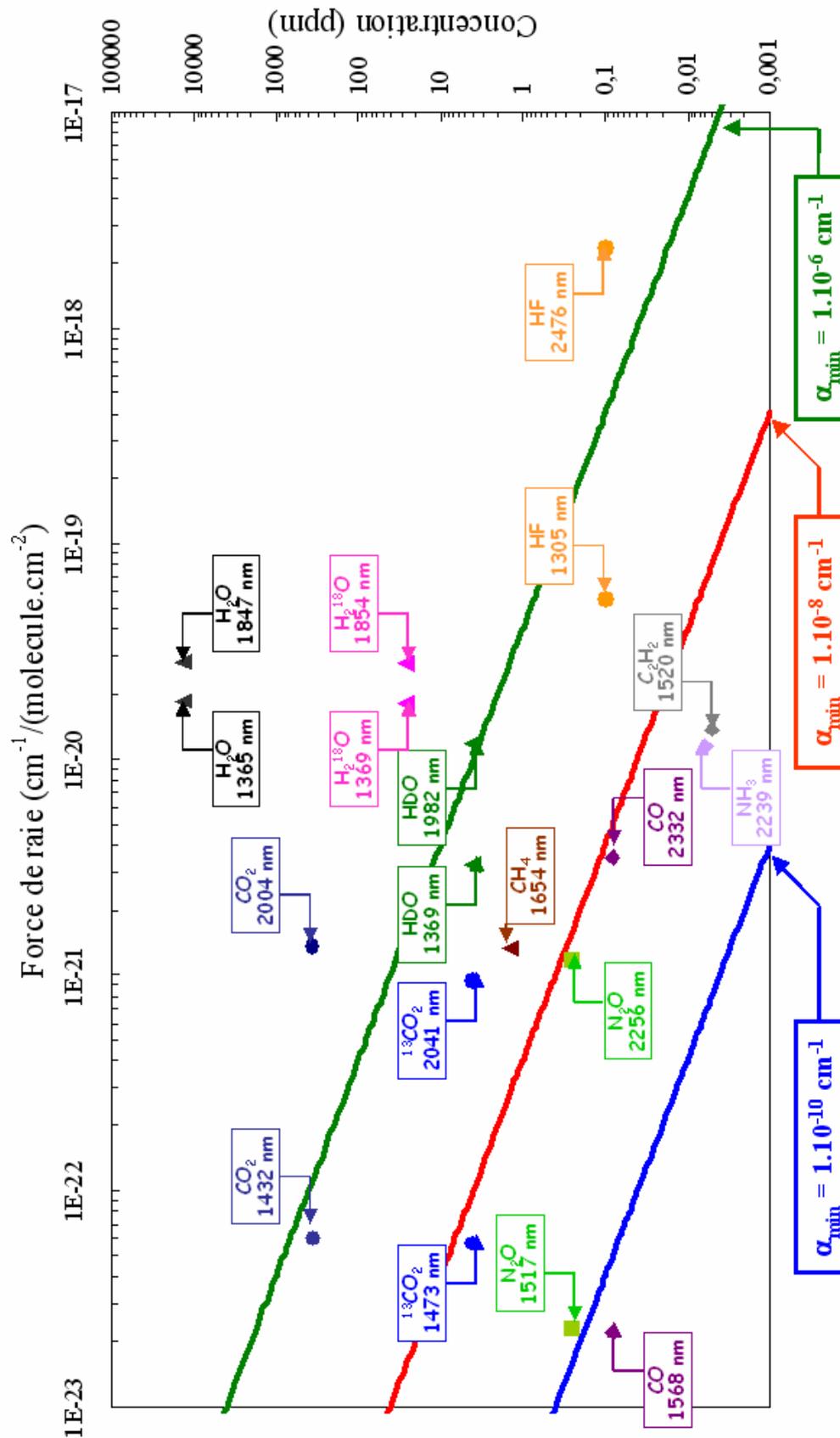


Figure IV-13 : Possibilité de détection de quelques espèces stables, dans des concentrations typiques rencontrées dans l'atmosphère, pour des transitions appartenant au domaine du proche infrarouge et pour 3 sensibilités d'appareil différentes. Voir texte ci-dessus pour plus de détails et exemple de lecture.

## II. Validation expérimentale de l'outil

Les premiers tests ont été réalisés sur l'acétylène grâce à la diode laser à 1508 nm. Cette molécule a été choisie car elle est chimiquement stable et elle présente des transitions rovibroniques intenses dans cette gamme de longueur d'onde. De plus, cette région spectrale a fait l'objet de plusieurs études spectroscopiques qui nous permettront de comparer nos résultats (NIST ; HITRAN ; Oh et Hovde, 1995 ; Wächter, 2004).

La réalisation d'un spectre de l'air ambiant, en utilisant cette fois la diode fibrée à 1568 nm, nous a permis d'ajouter une étape supplémentaire au processus de validation. En effet, pour cette étape, nous avons travaillé avec des échantillons dont les spectres présentaient plusieurs raies non identifiées (nature des espèces et concentrations) qu'il nous a fallu identifier en utilisant les données de la littérature (HITRAN2004 notamment).

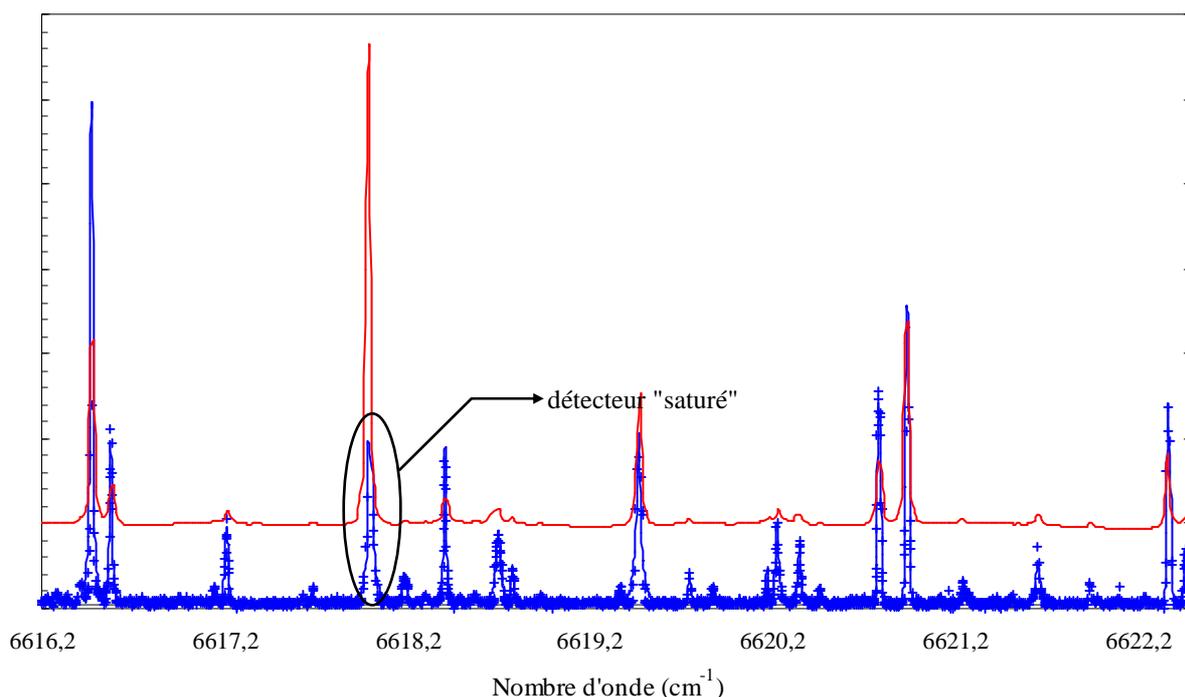
### II.1. Validation "spectroscopique"

Cette validation spectroscopique s'est faite en trois temps. Tout d'abord, l'acquisition d'un spectre de  $C_2H_2$  pur, à basse pression sur l'ensemble de la gamme de la diode à 1508 nm nous permet d'identifier la région spectrale, d'estimer les intensités relatives des différentes raies et de les comparer avec celles de la littérature (NIST). Puis, par l'enregistrement d'un profil de raie à basse pression ( $P = 78$  Torr), nous vérifierons que nous sommes en régime Doppler et déterminerons la sensibilité  $\alpha_{\min}$  réelle du dispositif. Enfin, pour tester la linéarité de la réponse du dispositif cw-CRDS à une augmentation de concentration, nous procéderons à l'enregistrement des profils d'une raie isolée à des concentrations différentes.

#### *II.1.1. Acquisition du spectre de l'acétylène autour de 1508 nm*

La détermination de la longueur d'onde émise par la diode laser est effectuée grâce au lambdamètre. L'acquisition et l'enregistrement du spectre se font via le module LabVIEW présenté dans le paragraphe III.2.3 du chapitre III.

La cellule de mesure est remplie avec 10 mTorr d'acétylène pur et la fréquence d'émission de la diode est incrémentée lentement pendant que des mesures rapides de temps de déclin sont enregistrées en continu. Au final, le spectre présenté sur la Figure IV-14 est obtenu.

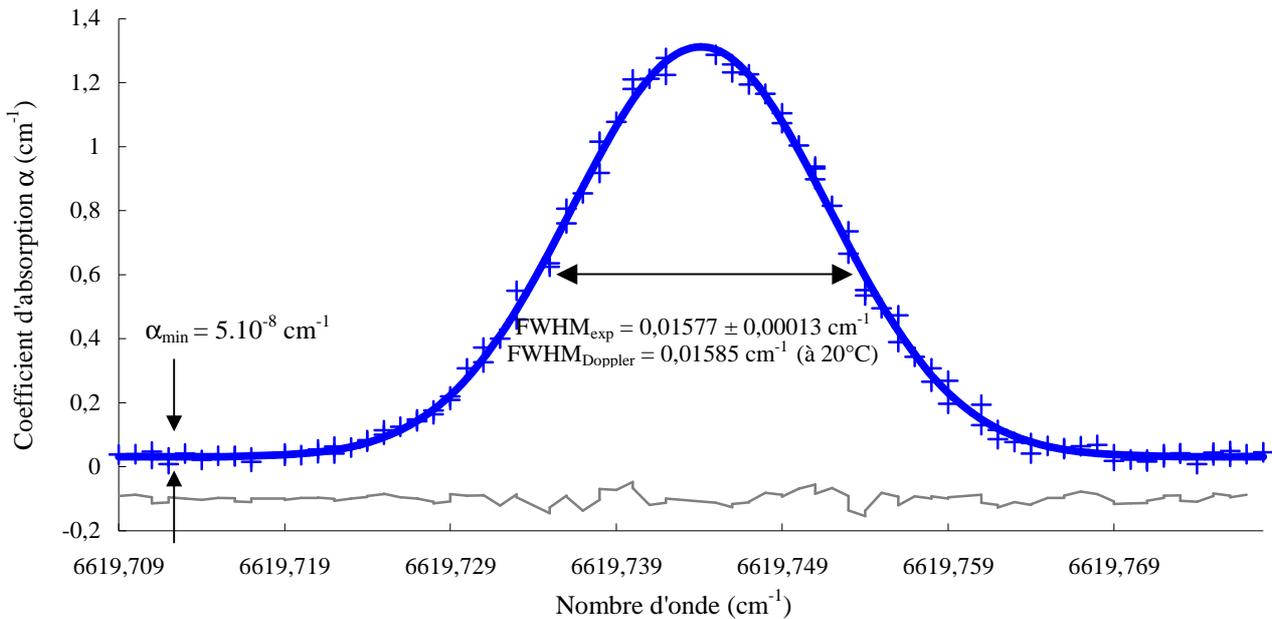


*Figure IV-14* : Comparaison des positions et des intensités relatives de deux spectres de  $C_2H_2$  autour de 1510 nm – Courbe rouge : Spectre provenant de la base de données NIST – Courbe bleue : Spectre acquis en cw-CRDS avec 10 mTorr d'acétylène pur dans la cellule de mesure (moyennage de 50 signaux de décroissance par point du spectre, pas de moyennage des spectres)

Le spectre enregistré et le spectre NIST sont en bon accord. On note néanmoins quelques discordances sur les intensités relatives. En particulier, il apparaît que la raie à  $6617,99 \text{ cm}^{-1}$  du spectre expérimental est beaucoup moins intense qu'elle ne devrait l'être. Ceci est dû à un problème de saturation. En effet, pour de fortes concentrations, trop de photons sont absorbés dans la partie centrale du profil et le signal en sortie est trop faible pour pouvoir être traité. Pour cette raie nous avons atteint la limite haute de la gamme dynamique de concentration détectable (cf. § I.5.3).

### *II.1.2. Largeur de raie d'absorption et limite de détection*

La Figure IV-15 présentée ci-dessous, montre l'acquisition du profil d'une raie de l'acétylène à  $6619,74 \text{ cm}^{-1}$ . Chaque point représenté est le résultat de la moyenne de 50 signaux de décroissance. L'ajustement d'un profil Gaussien donne une largeur d'absorption à mi-hauteur (FWHM) égale à  $(15,77 \cdot 10^{-3} \pm 0,13 \cdot 10^{-3}) \text{ cm}^{-1}$ . A l'incertitude près cette largeur correspond à la largeur théorique de la raie Doppler calculée au moyen de l'équation [IV-8] qui est égale à  $15,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .



*Figure IV-15* : Acquisition du profil de raie d'absorption de l'acétylène à  $6619,74 \text{ cm}^{-1}$  (+ bleus) et ajustement Gaussien des données (trait plein bleu) –  $P = 78 \text{ mTorr}$ . Le résidu entre ces deux profils est présenté en gris.

Le bruit résiduel correspond à une absorption de  $5.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  (intervalle de  $2\sigma$ ) soit 100 fois plus que la limite d'absorption calculée au paragraphe I.4.3. Cette limite est néanmoins extrêmement proche de la limite qui peut réellement être atteinte dans les conditions expérimentales d'acquisition que nous avons utilisées. Ainsi, pour 50 points moyennés, d'après le graphique de la Figure IV-7 (p. 134), la précision sur le temps de déclin est égale à 0,032 % (contre 0,01 % pour le calcul de  $\alpha_{\text{min}}$ ).

La valeur de limite d'absorption déterminée ici dans des conditions réelles d'acquisition est plus réaliste des limites de détection qui peuvent réellement être atteintes au moyen de notre dispositif, dans sa configuration actuelle, c'est sur celle-là que nous nous baserons. Néanmoins, la limite calculée dans la partie précédente reste atteignable notamment en augmentant le nombre de signaux de décroissance moyennés mais aussi en moyennant plusieurs spectres.

## II.2. Application à la mesure de concentrations

Pour mesurer la concentration d'une espèce dont la section efficace ou la force de raie est connue, deux méthodes différentes peuvent être appliquées. La première méthode consiste à enregistrer le profil de raie en entier puis en fonction de l'allure de ce profil (Gauss, Voigt ou Lorentz), à l'intégrer ou à déterminer son absorption maximale. La seconde méthode

consiste à se placer à une longueur d'onde correspondant au maximum de la raie d'absorption visée, à déterminer l'absorption puis de se placer à une longueur d'onde correspondant à la base du profil d'absorption et enfin de faire la différence entre l'une et l'autre pour en déduire la concentration. L'application ainsi que les avantages et les inconvénients de chacune des deux méthodes seront présentés dans les paragraphes suivants.

### II.2.1. Intégration d'un profil de raie : méthode du balayage

Le principe de cette méthode consiste à balayer rapidement la totalité de la raie d'absorption d'une espèce ainsi qu'une partie de la ligne de base puis d'ajuster, en fonction de la pression de travail, une courbe de Gauss, de Voigt ou de Lorentz sur les résultats expérimentaux. Les résultats présentés sur la Figure IV-16 présentent l'évolution du profil d'une raie de l'acétylène pur en fonction de la pression dans la cellule. Toutes ces raies ont été ajustées par un profil de Gauss puisqu'elles ont toutes été enregistrées à basse pression ( $P < 145$  mTorr).

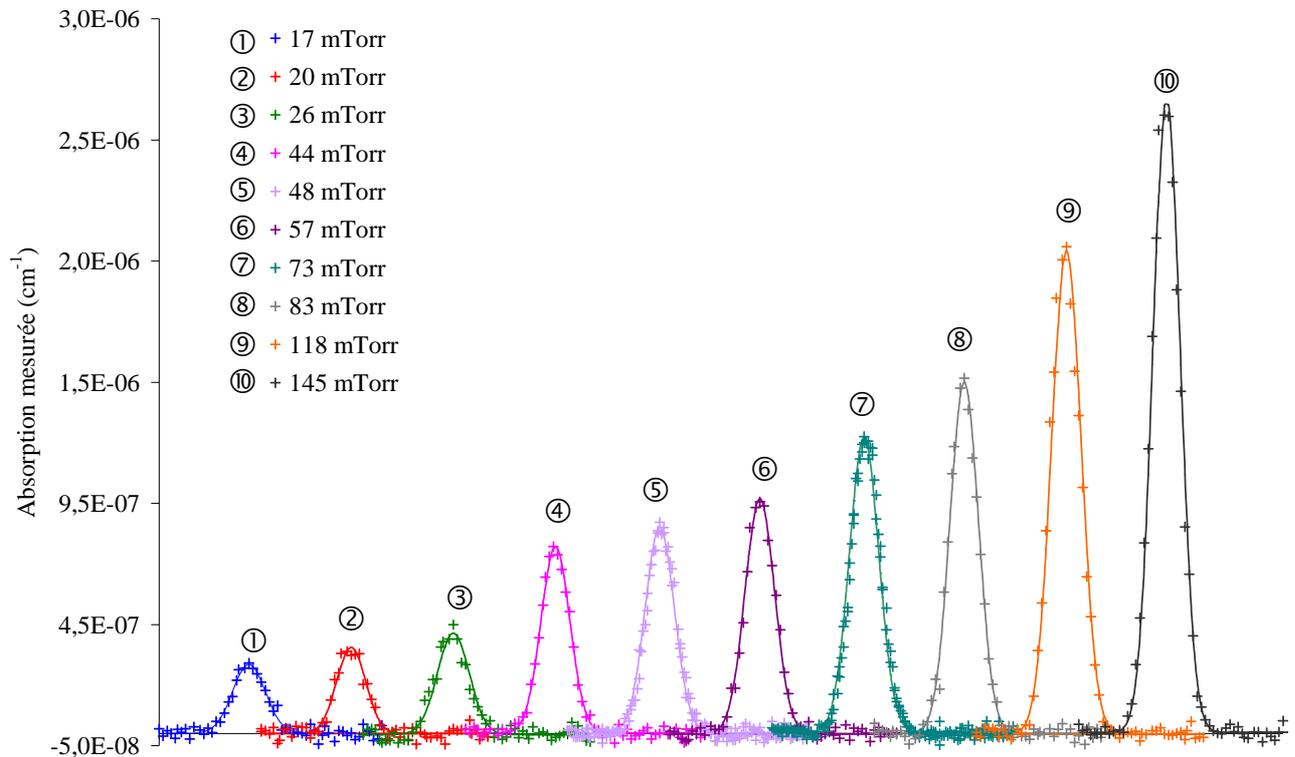
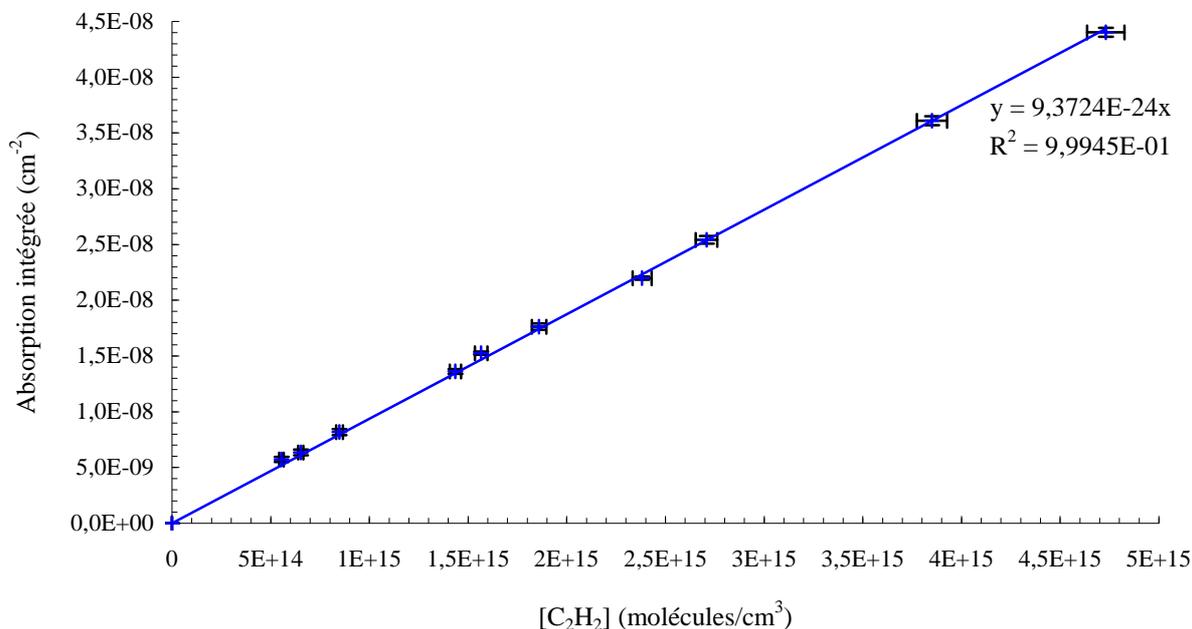


Figure IV-16 : Évolution du profil de la raie de l'acétylène pur à  $6625,47 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la pression dans la cellule. Les croix représentent les points expérimentaux et les courbes les profils gaussiens ajustés.

Si l'intégrale du profil ajusté est calculée de façon à déterminer l'absorption intégrée et si la pression de  $C_2H_2$  dans la cellule est convertie en une concentration, on obtient la courbe présentée sur la Figure IV-17.



*Figure IV-17* : Droite représentant l'absorption intégrée de la raie à  $6625,47\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en  $C_2H_2$  dans la cellule de mesure CRDS. Les barres d'erreurs horizontales correspondent à l'incertitude sur la lecture de la pression de  $C_2H_2$  dans la cellule soit  $\pm 2\%$ . Les barres d'erreurs verticales ne prennent en compte que l'incertitude sur l'aire du profil gaussien qui a été ajusté sur les points expérimentaux.

Comme le coefficient de détermination ( $r^2$ ) de l'ajustement linéaire qui a été réalisé sur les points expérimentaux, est proche de l'unité, nous pouvons conclure que le dispositif réagit de façon linéaire à une augmentation de concentration dans la gamme comprise entre 0 et  $5 \cdot 10^{15}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$  (soit entre 0 et 200 ppm). La pente de la droite nous donne directement la force de raie. Elle est ici égale à  $S_{\text{expérimental}} = 9,37 \cdot 10^{-24}\text{ cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$ . Cette valeur expérimentale est très proche de la valeur donnée dans HITRAN2004 :  $S_{\text{HITRAN}} = (9,45 \pm 0,19) \cdot 10^{-24}\text{ cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$ .

Il est également possible de déterminer l'absorption maximale de la raie et de la reporter en fonction de la concentration (voir Figure IV-18). Cette méthode est équivalente à celle du point fixe qui sera présentée dans le paragraphe suivant et ne sera par conséquent pas développée ici.

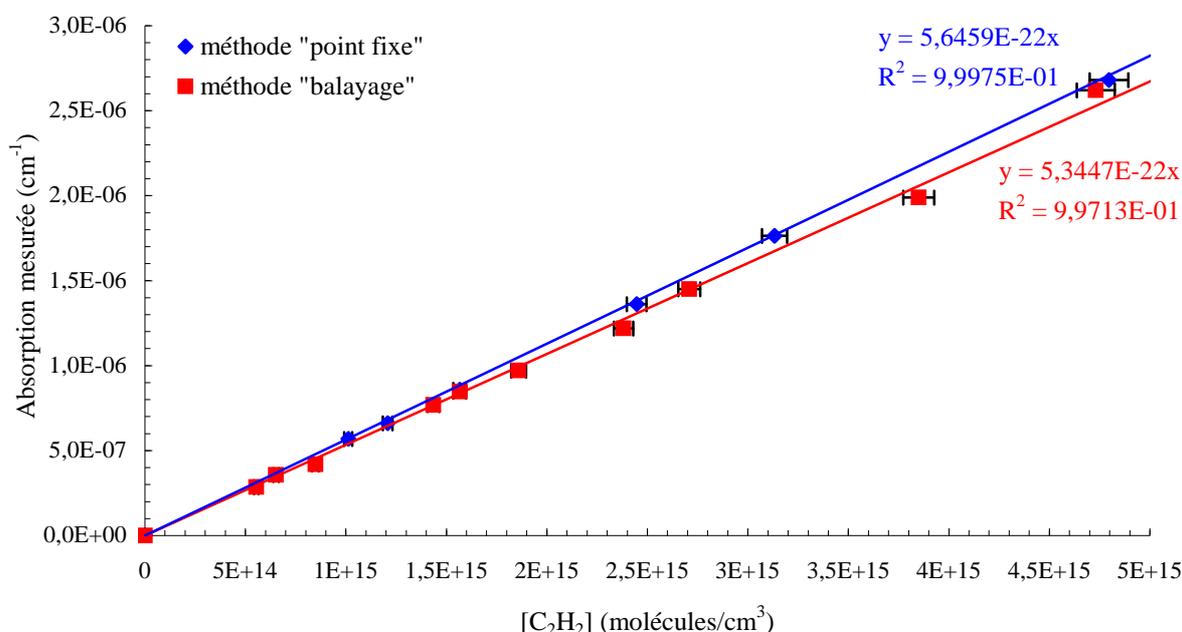
L'utilisation de cette méthode par "balayage" présente l'avantage de s'affranchir de la dérive à long terme de la fréquence d'émission de la diode. En effet, celle-ci ne pose pas de problème puisque la totalité de la raie d'absorption est balayée. Cette méthode permet donc de s'assurer que le maximum d'absorption a bien été atteint. En revanche, l'inconvénient majeur

de cette méthode est qu'elle est gourmande en temps d'acquisition (environ 30 secondes sans moyenner le profil de raie) et qu'elle nécessite un traitement des données important pour l'ajustement du profil de raie.

### II.2.2. Détermination de l'absorption maximale : méthode du point fixe

Pour utiliser cette procédure de mesure, l'émission laser est ajustée au sommet d'une raie d'absorption du composé étudié et la variation d'absorption "cellule avec composé – cellule vide" est reportée en fonction de la concentration pour permettre d'établir une droite d'étalonnage.

Les résultats présentés sur la Figure IV-15 montrent l'absorption maximale mesurée en fonction de la concentration en  $C_2H_2$  dans la cellule de mesure.



**Figure IV-18** : Absorption maximale de la raie à  $6625,47\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en  $C_2H_2$  dans la cellule de mesure CRDS. Les points expérimentaux bleus ont été déterminés par la méthode du point fixe et les points rouges par la méthode de balayage rapide sur la raie. Seules les barres d'erreurs horizontales ont été représentées, elles correspondent à l'incertitude sur la pression mesurée dans la cellule ( $\pm 2\%$ ).

La figure ci-dessus montre que l'absorption est linéaire avec la densité de  $C_2H_2$  quelle que soit la méthode de mesure (point fixe ou balayage) et pour une gamme de concentration allant de 0 à  $5 \cdot 10^{15}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ . La comparaison des pentes de chacune des droites déterminées expérimentalement avec celle prévue par HITRAN2004 =  $(5,54 \pm 0,11) \cdot 10^{-22}\text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  donne un accord très satisfaisant pour les deux méthodes utilisées.

De plus, la limite de détection de l'acétylène pour cette raie est atteinte pour une concentration d'environ 13 ppm (10 mTorr de  $C_2H_2$  pur dans la cellule). Cette limite ramenée à celle qui pourrait être détectée pour une raie plus intense du spectre comme celle à  $6614,94\text{ cm}^{-1}$  serait alors d'environ 100 ppb. En revanche, l'utilisation de cette dernière raie limiterait la gamme dynamique des concentrations qui peuvent être mesurées (cf. I.5.3).

La méthode du point fixe permet de réduire considérablement le temps d'acquisition pour la détermination d'une concentration et permet en outre de déterminer directement cette dernière (pas de procédure d'ajustement de courbe). En revanche, elle est difficilement utilisable pour des acquisitions en continu sur des durées supérieures à 20 minutes. De plus, cette méthode permet moins facilement que la méthode de balayage de déceler les absorptions éventuelles de composés interférents.

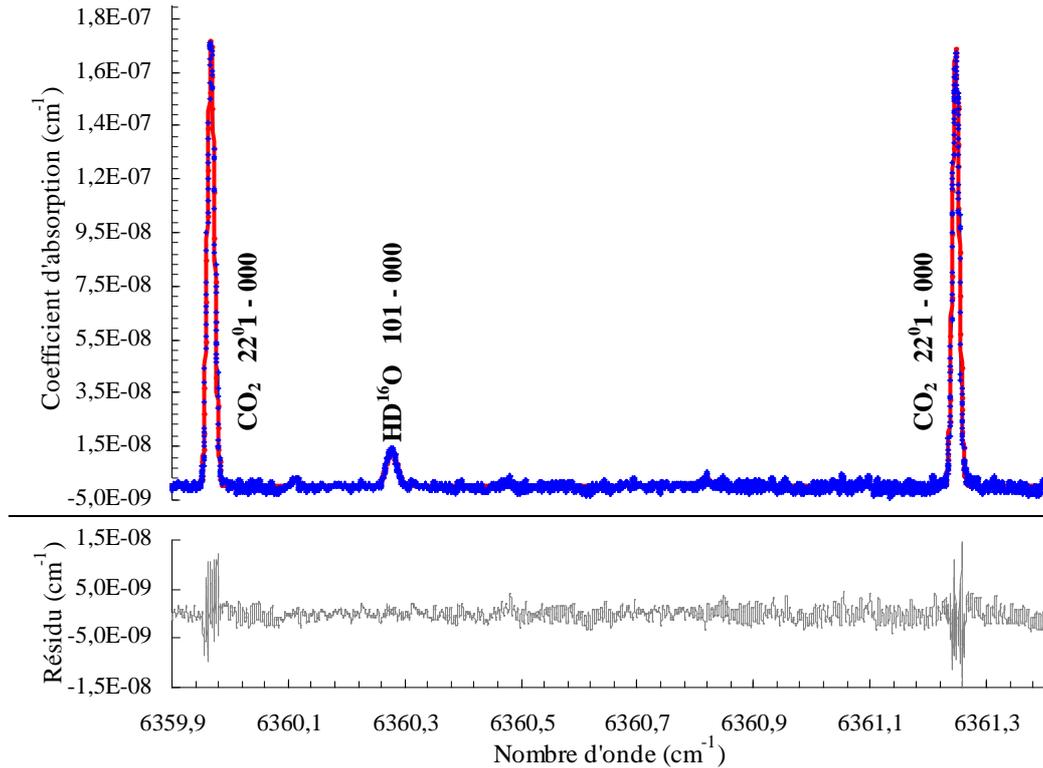
Ainsi, dans la suite de nos manipulations et notamment pour les manipulations en chambre de simulation nous utiliserons une méthode dérivée des deux méthodes qui ont été présentées. Elle consiste à mesurer l'absorption sur quelques points en dehors de la raie d'absorption et à mesurer l'absorption sur une zone couvrant un intervalle de fréquence d'environ  $\pm 5 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$  autour de la fréquence du maximum. De plus, pour des durées d'acquisition supérieures à 30 minutes, un profil de raie sera enregistré toutes les 30 minutes afin d'ajuster éventuellement la longueur d'onde d'émission et pour s'assurer que l'absorption en dehors de la raie n'évolue pas (absorption d'une autre molécule ou perte de réflectivité des miroirs).

### II.3. Acquisition d'un spectre présentant des raies non identifiées

La dernière étape pour la validation de notre dispositif a été de l'utiliser pour mesurer un spectre de l'air ambiant du laboratoire présentant des raies d'absorption indéterminées puis de faire varier les différents paramètres donnés par HITRAN2004 de façon à :

- identifier chacun des composés présents ;
- quantifier les composés identifiés.

La pression dans la cellule a été maintenue constante à 9,5 Torr tout au long de l'acquisition du spectre. Un spectre tel que celui présenté sur la Figure IV-19 représente une durée d'acquisition totale de 30 minutes environ, chaque point expérimental est le résultat de l'accumulation de signaux de décroissance pendant une seconde. Si moins de 5 signaux ont été enregistrés pendant cette durée, le point est retiré du spectre, ceci permet d'obtenir des enregistrements de profils de raie qui pourront quand même être ajustés même en cas de saturation du détecteur ( $\rightarrow$  travail sur les "ailes" du profil de la raie uniquement).



*Figure IV-19* : Comparaison d'un spectre cw-CRDS d'un échantillon d'air ambiant (+ bleus) à une pression de 9,5 Torr et à une température de  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  avec un spectre simulé à partir de la base de donnée HITRAN2004 en utilisant  $[\text{CO}_2] = 365 \text{ ppmV}$  et  $H_R = 40 \%$  (Courbe rouge). L'indexation des raies est celle proposée par HITRAN. Le résidu entre ces deux spectres est présenté sur le graphique inférieur.

Le meilleur ajustement qui a pu être réalisé entre le spectre expérimental et le spectre simulé est obtenu en utilisant comme paramètres d'entrée une concentration en dioxyde de carbone de 365 ppmV et une humidité relative de 40 %. Ces valeurs semblent relativement bien corrélées avec les conditions habituelles du laboratoire aux incertitudes de mesure près. Ainsi l'incertitude sur la force de raie de HDO est comprise entre 5 et 10 % et celle sur  $\text{CO}_2$  entre 2 et 5 %. En prenant les incertitudes maximales, on obtient finalement  $[\text{CO}_2] = (365 \pm 20) \text{ ppmV}$  et  $H_R = (40 \pm 4) \%$ .

En considérant un signal égal à trois fois la hauteur du bruit de fond du spectre enregistré, des limites de détection de  $6,6 \cdot 10^{13}$  et de  $4,8 \cdot 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$  peuvent être déterminées respectivement pour  $\text{CO}_2$  et HDO.

### III. Conclusion et couplage innovant avec la chambre de simulation atmosphérique

Le dispositif que nous avons mis en place et qui utilise plusieurs diodes laser émettant dans le domaine du proche infrarouge a été conçu pour être évolutif et pour pouvoir s'adapter aux différentes conditions de mesure rencontrées dans les équipes à l'instigation du projet (espèces radicalaires ou molécules stables, différentes pressions de travail, etc.)

Les divers tests de caractérisation et de validation de l'outil ont permis de valider son utilisation pour la détection et la quantification des espèces. Pour finir, la détermination de sa sensibilité additionnée aux valeurs de bases de données comme celle d'HITRAN nous permet de savoir à l'avance si une molécule pourra être quantifiée de façon précise.

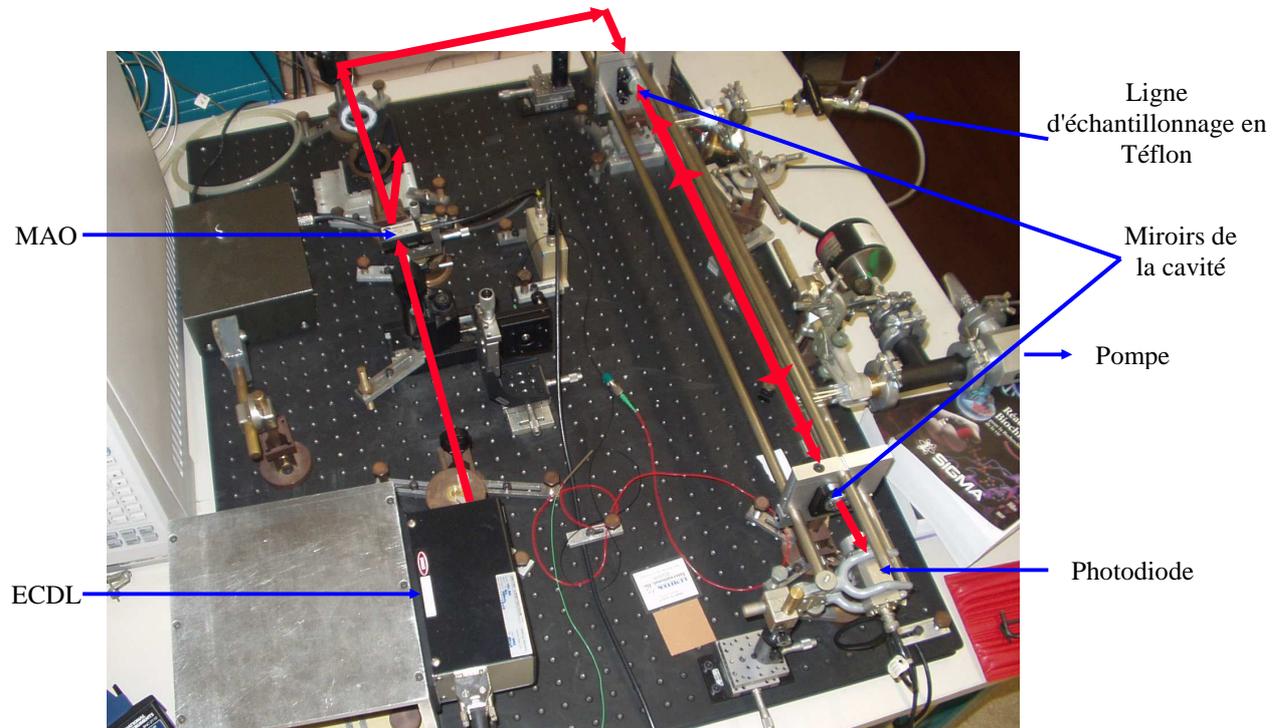
Ainsi, la diode à 1508 nm peut nous permettre de détecter des molécules comme l'acétylène et l'eau dans la limite d'une centaine de ppb. La diode à 1450 nm de détecter l'eau et ses isotopes HDO et H<sub>2</sub><sup>18</sup>O dans la limite d'une cinquantaine de ppb mais aussi l'acide formique dans la gamme du ppm. Enfin, la diode à 1570 nm nous permet de détecter CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et HDO dans la limite du ppm et doit également permettre de détecter CO.

Une fois le dispositif en place et validé, il reste à l'appliquer aux mesures en chambre de simulation atmosphérique (CSA).

Dans la littérature, il n'existe à notre connaissance et jusqu'à maintenant aucune application de la CRDS pour des études en CSA. Les utilisations de la CRDS comme moyen de détection lors d'expériences de cinétique se font majoritairement pour les expériences réalisées en photolyse laser (Ninomiya *et al.*, 2000 ; Zhu et Cronin, 2000) et au moyen de lasers pulsés. La seule application en rapport avec la cinétique et utilisant un dispositif cw-CRDS est celle reportée par Atkinson et Spillman (2002) pour la détection de radicaux peroxy RO<sub>2</sub> au cours d'expériences de photolyse laser.

Afin d'effectuer des expériences de validation de ce couplage original en conservant les propriétés déterminées du dispositif cw-CRDS déterminées dans ce chapitre, le couplage s'est fait en ajoutant une ligne d'échantillonnage la plus courte possible allant du milieu réactionnel de la CSA au dispositif CRDS. Cette ligne de prélèvement est constituée par un tube en Téflon (1/4 de pouce) d'environ un mètre de long. Pour éviter le dépôt des composés dans cette ligne ou dans la cellule CRDS, les analyses se feront en flux continu (débit < 100

mL/min) et à des pressions variables allant de 5 à 100 Torr dans la cellule. Une photographie du dispositif cw-CRDS dans cette configuration est présentée sur la Figure IV-20 qui suit.



*Figure IV-20* : Photographie du dispositif cw-CRDS utilisant la diode laser à cavité externe comme source de radiation et permettant le couplage à la CSA. Le trajet du faisceau laser est représenté par les flèches rouges. MAO : Modulateur Acousto-Optique ; ECDL : Diode Laser à Cavité Externe.

Chapitre V : Étude de l'oxydation  
de l'acide acétique initiée par les  
radicaux hydroxyles dans des  
conditions atmosphériques  
simulées



Les études que nous avons menées en utilisant la cellule du dispositif cw-CRDS nous ont conduit à mieux maîtriser son utilisation pour la quantification d'espèces moléculaires stables. Ceci nous a permis de mettre en place un protocole efficace d'analyse et de traitement des signaux permettant d'obtenir une précision de mesure de l'ordre de  $1.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ .

Dans ce dernier chapitre, nous allons présenter la première application du couplage innovant de ce dispositif avec la chambre de simulation de l'Ecole des Mines de Douai. Cette application a porté sur la détermination du rapport de branchement de la réaction entre l'acide acétique et les radicaux hydroxyles OH.

## I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les substances organiques oxygénées sont omniprésentes dans l'atmosphère. Ce groupe de composés comprend entre autre les acides carboxyliques dont l'importance commence à être perçue et pour lesquels les données disponibles sont encore minces.

Après avoir rappelé le comportement dans l'atmosphère des acides carboxyliques, et tout particulièrement celui de l'acide acétique, nous poserons les fondements de l'étude de l'oxydation de l'acide acétique par les radicaux OH en atmosphère simulée.

### I.1. Acides carboxyliques dans l'atmosphère

Les composés organiques volatils oxygénés sont des espèces présentes à l'état de trace dans l'atmosphère. Suivant le milieu étudié, ils peuvent être présents à des niveaux de concentration compris entre quelques ppt et plusieurs dizaines de ppb (Singh *et al.*, 1995 ; Narukawa *et al.*, 2002 ; Ryhl-Svendsen et Glastrup, 2002 ; Yao *et al.*, 2004). Cependant, leurs impacts sur la qualité de l'air et sur la capacité oxydante de l'atmosphère sont importants. Du fait de leur grande réactivité, vis-à-vis des radicaux OH ou de la photolyse, les composés oxygénés jouent notamment un rôle significatif dans l'évolution des concentrations atmosphériques en radicaux HO<sub>x</sub> (Mellouki *et al.*, 2003). De plus, plusieurs de ces composés sont potentiellement toxiques (Pratt *et al.*, 2000). Des études récentes suggèrent que les acides carboxyliques forment une famille de composés oxygénés parmi les plus importantes puisque ces composés sont omniprésents dans la troposphère (Chebbi et Carlier, 1996) et qu'ils contribueraient même selon Khare *et al.* (1999) à approximativement 25 % en masse des composés hydrocarbonés non méthaniques émis dans l'atmosphère. Même si cette proportion

paraît énorme, elle semble néanmoins correcte (cf. § I.1.1) d'autant plus que, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les acides et les diacides carboxyliques sont produits *in fine* par un grand nombre de réactions d'oxydation en phase gazeuse et qu'ils se retrouvent ensuite dans toutes les phases de l'atmosphère (phase gazeuse, aérosols, micro-gouttelettes constituant les nuages, etc.)

### *I.1.1. Sources, mesures et concentrations typiques*

Bien que les acides carboxyliques soient des composés importants dans l'atmosphère, la mesure de leurs concentrations a fait l'objet d'un nombre restreint d'études comparativement à celui concernant les composés aromatiques par exemple. En conséquence, les connaissances concernant les sources et les puits d'acides carboxyliques sont encore incertaines.

Parmi ces composés, les acides carboxyliques de faible masse molaire, comme l'acide acétique, sont potentiellement importants et plus spécialement en milieu urbain pollué où sa concentration en phase gazeuse a pu atteindre jusqu'à  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  dans le Sud de la Californie (Grosjean, 1989 ; Grosjean, 1990).

Dans les conditions de la basse troposphère, les deux principales sources d'acide acétique sont les feux de biomasse et les réactions impliquant les radicaux acétylpéroxy (Granby *et al.*, 1997a, b). En particulier, la réaction des radicaux  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  avec les radicaux  $\text{HO}_2$  est connue pour produire environ 20 % d'acide acétique (Tyndall *et al.*, 2001). Les réactions d'ozonolyse des alcènes peuvent également produire de l'acide acétique. C'est notamment le cas des réactions entre  $\text{O}_3$  et le propène, le butène (Atkinson et Arey, 2003) ou encore l'isoprène (Feltham *et al.*, 2000).

Baboukas *et al.* (2000) ont estimé que la source photochimique produisait  $120 \cdot 10^{12}$  g d'acide acétique par an. La contribution des émissions anthropiques directes (feux de biomasse, gaz d'échappement moteur, etc.) ou biotiques (métabolisme bactérien, émissions depuis le sol et la végétation) est estimée à  $48 \cdot 10^{12}$  g d'acide acétique par an (Chebbi et Carlier, 1996) soit environ 4 % des émissions planétaires de COVNM (émissions annuelles égales à environ  $1,25 \cdot 10^{15}$  g ; Atkinson, 2000).

### *1.1.2. Réactivité et puits*

Mis à part son incorporation dans les gouttelettes d'eau et son dépôt sec et humide, le puits principal d'acide acétique dans l'atmosphère est sa réaction avec les radicaux OH :



La constante de vitesse de cette réaction est maintenant assez bien connue avec une valeur recommandée  $k_1 = 8,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à une température de 25 °C (Sander *et al.*, 2003). L'étude la plus récente de Butkovskaya *et al.* (2004) démontre une valeur de constante de vitesse globale de  $6,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 25°C en accord avec la valeur recommandée.

En prenant une concentration typique en radicaux OH dans la troposphère égale à  $2 \cdot 10^6 \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$  (Heard et Pilling, 2003), la durée de vie (cf. § III.1.4 chapitre I) de l'acide acétique dans la troposphère estimée en ne tenant compte que de sa réaction avec les radicaux OH est supérieure à une semaine.

### *1.1.3. Impact*

Les acides carboxyliques de faibles masses moléculaires présentent un danger pour l'environnement puisqu'ils contribuent au phénomène d'acidification des différents compartiments naturels (Galloway *et al.*, 1982 ; Lee *et al.*, 2002) et ils présentent également, du fait de leur toxicité un danger pour la santé humaine (NTP<sup>1</sup>, 2003).

La chaîne de réaction de photo-oxydation de l'acide acétique peut engendrer la production de photo-oxydants et donc avoir une influence sur le bilan des concentrations en radicaux HO<sub>x</sub> (Atkinson et Arey, 2003). Cependant, d'une façon générale les modèles prédictifs de photochimie atmosphérique ne prennent pas en compte ces effets car les connaissances concernant le comportement de l'acide acétique en phase gazeuse dans l'atmosphère sont faibles.

## I.2. État des connaissances concernant la réactivité de CH<sub>3</sub>C(O)OH dans l'atmosphère

La principale réaction de l'acide acétique en phase gazeuse est sa réaction avec les radicaux hydroxyles, l'oxydation par l'ozone de la troposphère est négligeable (cf. Figure I-11 p. 58), celle par radicaux NO<sub>3</sub> n'a, à notre connaissance pas été déterminée.

---

<sup>1</sup> NTP : National Toxicology Program. Données disponibles sur <http://ntp.niehs.nih.gov>.

La réaction d'oxydation par les radicaux OH se produit par arrachement d'un atome d'hydrogène de la molécule d'acide acétique et peut donc se produire selon deux voies différentes :



Les constantes de vitesse déterminées par Singleton *et al.* (1989) pour les réactions des radicaux OH avec  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  montrent, qu'à température ambiante, la principale voie réactionnelle implique l'arrachement d'un atome d'hydrogène ou de deutérium (réaction 1a) du groupement carboxylique  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (ou  $-\text{C}(\text{O})\text{OD}$ ). Ceci est confirmé par l'étude de Butkovskaya *et al.* (2004) qui ont déterminé un rapport de branchement ( $k_{1a} / k_1$ ) pour la voie (1a) égal à  $(64 \pm 17) \%$  sur la gamme de température comprise entre 249 K et 300 K, à une pression totale de 200 Torr et en utilisant un réacteur à écoulement haute-pression. Plus récemment, De Smedt *et al.* (2005) ont établi un rapport de branchement pour la voie (1a) de  $(64 \pm 14) \%$  à une température de 290 K, une pression totale de 2 Torr et en utilisant un réacteur à écoulement multiétages.

### I.3. Objectifs de l'étude

Afin d'estimer la réactivité de l'acide acétique dans l'atmosphère, il est nécessaire de déterminer la distribution des produits d'oxydation de ce composé.

Dans le but d'avoir un aperçu du mécanisme de la réaction  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et d'étendre le niveau de connaissance du rapport de branchement de cette réaction dans les conditions de la basse troposphère, nous allons effectuer une série d'expériences dans la chambre de simulation atmosphérique de l'Ecole des Mines de Douai. Celles-ci nous permettront d'une part, en mesurant la formation de dioxyde de carbone au cours de la réaction par la technique de cw-CRDS de déterminer la part de chacune des voies réactionnelles escomptées et, d'autres part, en analysant le milieu réactionnel en fin de réaction par CPG-IRTF et par chromatographie ionique de déterminer les produits finaux de réaction.

De plus, pour accroître le niveau de connaissance du mécanisme, des expériences complémentaires concernant l'oxydation de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  seront réalisées. Elles vont permettre d'effectuer une comparaison entre le rapport de branchement obtenu pour l'oxydation de l'acide acétique partiellement deutéré et celui obtenu pour l'acide acétique non-deutéré dans des conditions identiques et ainsi de déduire l'effet induit par la substitution de

l'atome d'hydrogène du groupement carboxylique par un atome de deutérium, sur le mécanisme réactionnel.

## II. Étude mécanistique de la réaction entre $\text{CH}_3\text{COOH}$ et les radicaux OH

### II.1. Études préliminaires

#### II.1.1. Détermination des concentrations

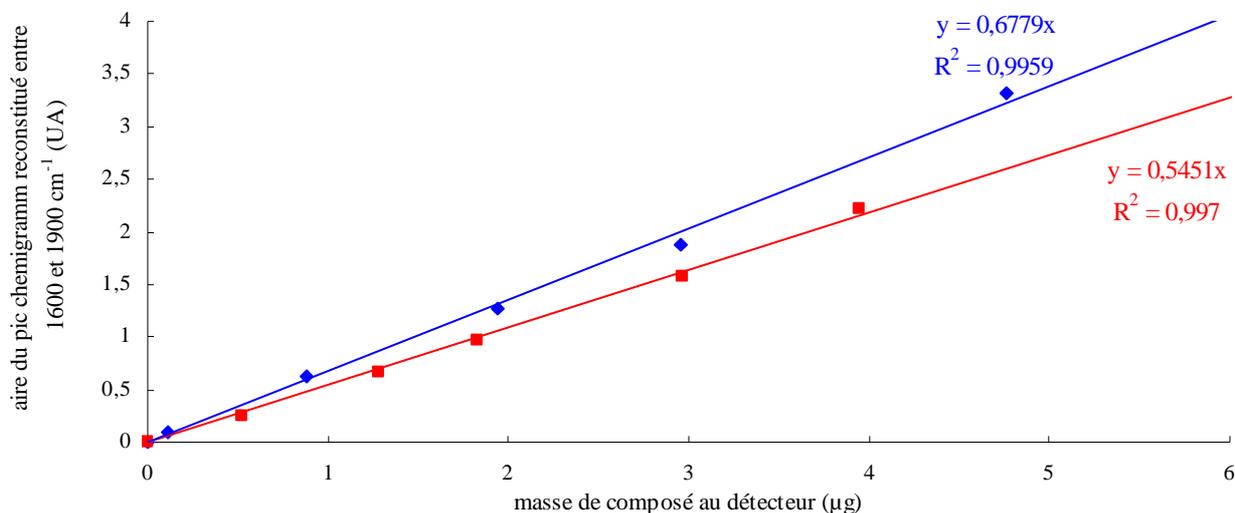
La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie IRTF a été utilisée pour déterminer les concentrations en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  ou en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  et la spectroscopie cw-CRDS pour mesurer le  $\text{CO}_2$  ou le HOD formé suivant le chemin réactionnel (1a ou 7a, voir partie III) lors de l'oxydation de l'acide acétique ou de son isotopomère partiellement deutéré.

#### i. Acide acétique

Pour déterminer les concentrations en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$ , il est nécessaire de réaliser, au préalable, une courbe d'étalonnage du détecteur infrarouge. Elle est obtenue par l'analyse de solutions étalons de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (ou de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$ ). Ces solutions sont préparées par gravimétrie en diluant ces deux composés dans du méthanol et de façon à obtenir une gamme de concentrations cohérentes avec celles mesurées en chambre de simulation atmosphérique. Pour une gamme de concentrations allant de 1 à 100 ppm dans l'enceinte réactionnelle et un prélèvement d'un volume de 20 mL de gaz, la masse de composé, atteignant le détecteur, est comprise entre 0,05 et 5  $\mu\text{g}$ . Les conditions opératoires du chromatographe et du spectromètre IRTF sont identiques à ceux qui seront utilisés pour les études d'oxydation.

L'acquisition des spectres infrarouges se fait à raison d'un spectre toutes les 2 secondes environ pendant toute la durée de l'élution. A la fin de l'acquisition, grâce au logiciel OMNIC (Nicolet), tous les spectres seront retraités de façon à réaliser une intégration de la bande d'absorption la plus intense des composés à identifier, en l'occurrence ici pour le  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et le  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$ , la bande 1600-1900  $\text{cm}^{-1}$  (vibration fondamentale d'élongation de la liaison C=O du groupement carbonyle). Le graphique ainsi obtenu, appelé chemigramme 1600-1900  $\text{cm}^{-1}$ , est semblable à un chromatogramme classique mais il présente un rapport signal sur

bruit nettement meilleur que le chromatogramme de Gram-Schmidt (intégration des spectres sur le domaine complet de l'acquisition), il est de fait plus précis. La Figure V-1 représente les courbes d'étalonnage de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$ , réalisées en utilisant la méthode décrite précédemment.



*Figure V-1* : Courbes d'étalonnage de l'acide acétique (courbe bleue) et de l'acide acétique deutéré-d<sub>1</sub> (courbe rouge) réalisées par analyse chromatographique de solutions diluées.

N.B. : la différence de pente des deux courbes d'étalonnage ne peut s'expliquer par les différences moléculaires des composés mis en jeu mais, elle peut s'expliquer par une perte de sensibilité du spectromètre IRTF au cours du temps (altération du revêtement du "light-pipe", désalignement du faisceau infrarouge dans la cellule de mesure, etc.)

La détermination des concentrations en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  ou  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  présentes dans l'enceinte se fait par le prélèvement, via une boucle à gaz d'un volume de 20 mL. La programmation en température du four (50°C pendant 2 minutes ; montée en température à 15°C/min jusqu'à 200°C puis palier à 200°C pendant 2 minutes) permet d'obtenir un temps de rétention pour l'acide acétique et son isotopomère de l'ordre de 5 minutes. Néanmoins, la température du four est poussée jusqu'à 200°C pour éviter que d'autres composés (produits de réaction en particulier) ne restent dans la colonne. En prenant compte des durées de prélèvement, de préconcentration, d'analyse chromatographique et de retour aux conditions initiales (refroidissement du four, etc.), le temps séparant deux analyses est au minimum de 15 minutes.

Les limites de détection ont été déterminées en utilisant une solution liquide de concentration égale à environ cinq fois la limite de détection estimée. Sept injections identiques de cette solution ont été effectuées. La limite de détection LD est calculée à partir de l'écart type ( $\sigma$ ) des aires mesurées selon la formule suivante (McClenny *et al.*, 1991) :

$$LD = t \cdot \sigma \quad [V-1]$$

avec  $t$  la valeur du coefficient de Student. Pour un intervalle de confiance de 99 %,  $t = 3,14$ .

Les limites de détection obtenues pour  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  sont égales respectivement à 213 ng et 288 ng au détecteur ce qui correspond à  $1,0 \cdot 10^{14}$  molécule. $\text{cm}^{-3}$  et  $1,3 \cdot 10^{14}$  molécule. $\text{cm}^{-3}$  dans la chambre de simulation et pour des prélèvements de 20 mL d'échantillon (soit une fois le volume de la boucle à gaz).

De plus, la précision de la concentration mesurée est déterminée à partir de l'incertitude statistique sur les droites d'étalonnage.

Cette incertitude statistique correspond à deux fois l'erreur type sur la pente de la régression linéaire des couples de points (masse réelle au détecteur – aire pic chromatographique) pour un intervalle de confiance de 99 % :

$$\text{erreur stat.} = \frac{2 \cdot \text{erreur type à 99 \%}}{\text{coef. de la pente de la droite de régression}} \times 100 \quad [V-2]$$

Elle est égale à 1,2 % pour  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et à 2,1 % pour  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$ .

## ii. Dioxyde de carbone et HDO

Pour une détermination quantitative des concentrations en  $\text{CO}_2$  et en HDO dans le photoréacteur, le mélange réactionnel est pompé à un débit constant de 70 mL/min depuis la chambre de simulation jusqu'à la cellule de mesure cw-CRDS, à travers un tube en Téflon (diamètre :  $\frac{1}{4}$  pouce ; longueur : un mètre ; cf. § III chapitre IV).

Pour notre étude, la raie d'absorption du  $\text{CO}_2$  qui a été utilisée pour évaluer la formation de  $\text{CO}_2$  est celle présentant une intensité de  $1,771 \cdot 10^{-23}$   $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$  à la fréquence de  $6359,96 \text{ cm}^{-1}$  (HITRAN 2004<sup>2</sup>, Rothman *et al.*, 2005). Pour les concentrations en HDO, nous avons utilisé la raie à  $6831,39 \text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité est égale à  $7,870 \cdot 10^{-23}$   $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})$  (HITRAN 2004<sup>2</sup>, Rothman *et al.*, 2005).

Comme les forces de raie sont données avec des incertitudes maximales de 5 % et de 10 % respectivement pour  $\text{CO}_2$  et HDO (HITRAN 2004<sup>2</sup>, Rothman *et al.*, 2005), dans un premier temps des incertitudes similaires ont été associées aux mesures de concentrations de ces molécules.

<sup>2</sup> HITRAN 2004. HIgh-resolution TRANsmission molecular absorption database. Données disponibles sur : <http://www.hitran.com>.

Les limites de détection de CO<sub>2</sub> et de HDO ont été calculées à partir du bruit de fond sur la ligne de base respectivement autour de 6360 cm<sup>-1</sup> pour CO<sub>2</sub> et autour de 6831,2 cm<sup>-1</sup> pour HDO. En prenant un signal d'absorption égal à trois fois l'amplitude du bruit de fond, des limites de détection de 6,6.10<sup>13</sup> et de 9,2.10<sup>13</sup> molécule.cm<sup>-3</sup> ont été déterminées respectivement pour CO<sub>2</sub> (6359,96 cm<sup>-1</sup>) et HDO (6831,39 cm<sup>-1</sup>).

Afin d'évaluer la capacité de notre dispositif CRDS à détecter de faibles changements dans les concentrations en CO<sub>2</sub> et en HDO, il est également nécessaire d'estimer la répétabilité des mesures puisque ces deux composés sont présents dès le début des expériences. La répétabilité a été calculée à partir d'une série de 7 mesures successives de CO<sub>2</sub> et de HDO. Des coefficients respectifs de variation par rapport à la valeur moyenne égaux à 0,3 % et 0,9 % pour CO<sub>2</sub> et HDO ont été calculés.

En prenant en compte les incertitudes sur les forces de raie et les coefficients de variation estimés précédemment, les incertitudes globales sur les concentrations sont estimées à 10 % et 15 % pour CO<sub>2</sub> et HDO respectivement.

### II.1.2. Préparation d'une expérience et expériences de contrôle

Les expériences ont été menées dans l'enceinte réactionnelle en Téflon d'un volume 300 litres (voir Figure II-3 p. 69).

L'acide acétique CH<sub>3</sub>C(O)OH est introduit dans l'enceinte réactionnelle après avoir été vaporisé (cf. § II.2 Chapitre II). Les concentrations initiales totales qui ont été utilisées pour les différentes expériences sont comprises entre 3,2.10<sup>15</sup> et 6,9.10<sup>15</sup> molécule.cm<sup>-3</sup>. Dans nos conditions expérimentales, ces concentrations correspondent à la contribution des concentrations en dimère et en monomère de l'acide acétique :

$$[\text{CH}_3\text{C(O)OH}]_{\text{Totale}} = [\text{monomère}] + 2 \cdot [\text{dimère}] \quad [\text{V-3}]$$

La dimérisation de l'acide acétique est un processus qui est maintenant bien connu. La valeur recommandée de la constante d'équilibre  $K_{\text{eq}}$  monomère – dimère est la suivante (Crawford *et al.*, 1999 ; Singleton *et al.*, 1989 ; Chao et Zwolinski, 1978) :

$$K_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{D}}}{p_{\text{M}}^2} = 7,1 \cdot 10^{-9} \cdot \exp \frac{7705}{T} \quad [\text{V-4}]$$

avec  $p_{\text{D}}$  et  $p_{\text{M}}$  les pressions partielles (en atm) respectives de dimère et de monomère et T la température (K).

Les concentrations en monomère dans le milieu réactionnel peuvent donc être calculées, à partir de la concentration totale mesurée, grâce à la formule suivante :

$$[\text{monomère}] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 2K_{\text{eq}} \cdot [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{Totale}}}}{2 \cdot 2K_{\text{eq}}} \quad [\text{V-5}]$$

Si les concentrations sont en molécule.cm<sup>-3</sup>,  $K_{\text{eq}} = 5,8 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup> à 296 K.

D'après Singleton *et al.* (1989), à température ambiante la constante de vitesse de la réaction d'oxydation par les radicaux OH du monomère de l'acide acétique est approximativement 100 fois grande que celle de la réaction impliquant le dimère. Cette dernière réaction peut, par conséquent, être négligée.

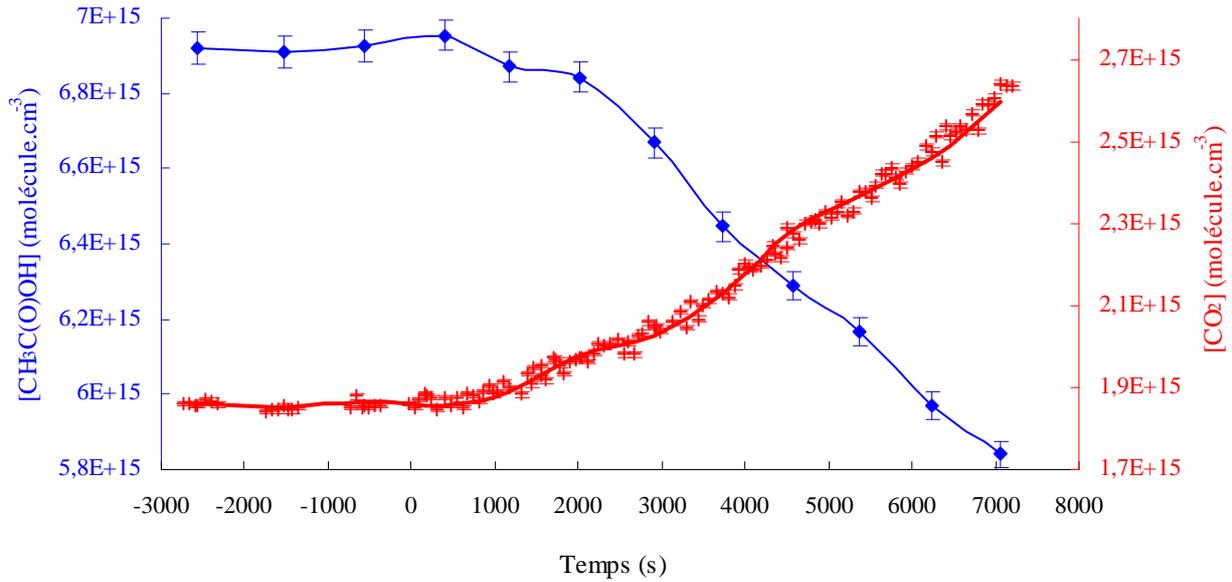
Les radicaux OH ont été générés par photolyse du nitrite de méthyle gazeux par un rayonnement de longueur d'onde maximale 365 nm. Le nitrite de méthyle a été introduit dans des quantités différentes et en utilisant les différents procédés d'introduction suivants :

- en une seule fois au début de la réaction
- par 2 ou 3 injections en cours de réaction
- de façon continue tout au long de la réaction

Avant que la réaction ne soit initiée par allumage des lampes, les composants gazeux primaires sont laissés au repos pendant environ une heure pour que les concentrations s'homogénéisent et que les interactions avec les parois de l'enceinte en Téflon s'équilibrent. Puis, plusieurs échantillons du milieu réactionnel sont prélevés et analysés dans le but de déterminer avec précision la concentration initiale de réactif et de vérifier si des réactions parasites se produisent dans l'obscurité.

Une perte négligeable (< 2 %) d'acide acétique (cf. Figure V-2) a pu être observée au cours des différentes expériences que nous avons pu mener.

L'enceinte réactionnelle est alors irradiée pendant une durée variant de une à quatre heures et des échantillonnages du mélange réactionnel sont réalisés régulièrement toutes les 15 à 30 minutes pour les analyses en CPG-IRTF et un échantillonnage en continue est effectué pour les analyses en cw-CRDS. Un exemple de graphique présentant les évolutions des concentrations en acide acétique et en CO<sub>2</sub> est présenté sur la Figure V-2.



*Figure V-2* : Évolution des concentrations en acide acétique (courbe bleue ; axe des ordonnées de gauche) et en CO<sub>2</sub> (courbe rouge ; axe des ordonnées de droite) au cours d'une réaction en chambre de simulation. Le temps t = 0 correspond à l'introduction du CH<sub>3</sub>ONO (précurseur de radicaux OH) dans l'enceinte réactionnelle. Les barres d'erreur sur les concentrations en acide acétique correspondent à la précision de 1,2 % calculée dans le paragraphe II.1.1.i et les barres d'erreurs sur les concentrations en CO<sub>2</sub> correspondent à la précision de 0,3 % estimées dans le paragraphe II.1.1.ii.

A la fin de chaque expérience, le mélange réactionnel restant est évacué et l'enceinte est nettoyée en suivant la procédure présentée dans le chapitre II (cf. p. 70).

## II.2. Résultats expérimentaux : Détermination du rapport de branchement

Le rapport de branchement R<sub>1</sub> de la réaction (1a) est défini comme le rapport entre le CO<sub>2</sub> formé et l'acide acétique qui a été consommé au cours de la réaction. Il est calculé de la façon suivante :

$$R_1 = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{formé}}}{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{consommé}}} = \frac{k_{1a}}{k_{1a} + k_{1b}} \quad [\text{V-6}]$$

où k<sub>1a</sub> et k<sub>1b</sub> sont les constantes de vitesse de réaction respectives des voies (1a) et (1b).

La vitesse globale de la réaction s'écrit de la façon suivante :

$$v_1 = \frac{-d[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]}{dt} = (k_{1a} + k_{1b}) \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] \times [\text{OH}] \quad [\text{V-7}]$$

$$\Rightarrow k_{1a} + k_{1b} = \frac{-d[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}] \times [\text{OH}] \times dt} \quad [\text{V-8}]$$

La vitesse de réaction de la voie (1a) s'écrit de la façon suivante :

$$v_{1a} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{1a} \times [\text{CH}_3\text{C(O)OH}] \times [\text{OH}] \quad [\text{V-9}]$$

$$\Rightarrow k_{1a} = \frac{d[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_3\text{C(O)OH}] \times [\text{OH}] \times dt} \quad [\text{V-10}]$$

En écrivant  $R_1$  avec les expressions obtenues pour  $(k_{1a} + k_{1b})$  et pour  $k_{1a}$ , une nouvelle expression est formulée:

$$R_1 = \frac{k_{1a}}{k_{1a} + k_{1b}} = \frac{k_{1a}}{k_1} = \frac{d[\text{CO}_2]}{-d[\text{CH}_3\text{C(O)OH}]} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{formé}}}{[\text{CH}_3\text{C(O)OH}]_{\text{consommé}}} \quad [\text{V-11}]$$

En traçant les couples de points ( $[\text{CH}_3\text{C(O)OH}]_{\text{consommé}}$  ;  $[\text{CO}_2]_{\text{formé}}$ ) et en déterminant la pente de la droite reliant ces points, la valeur du rapport de branchement peut être déduite directement.

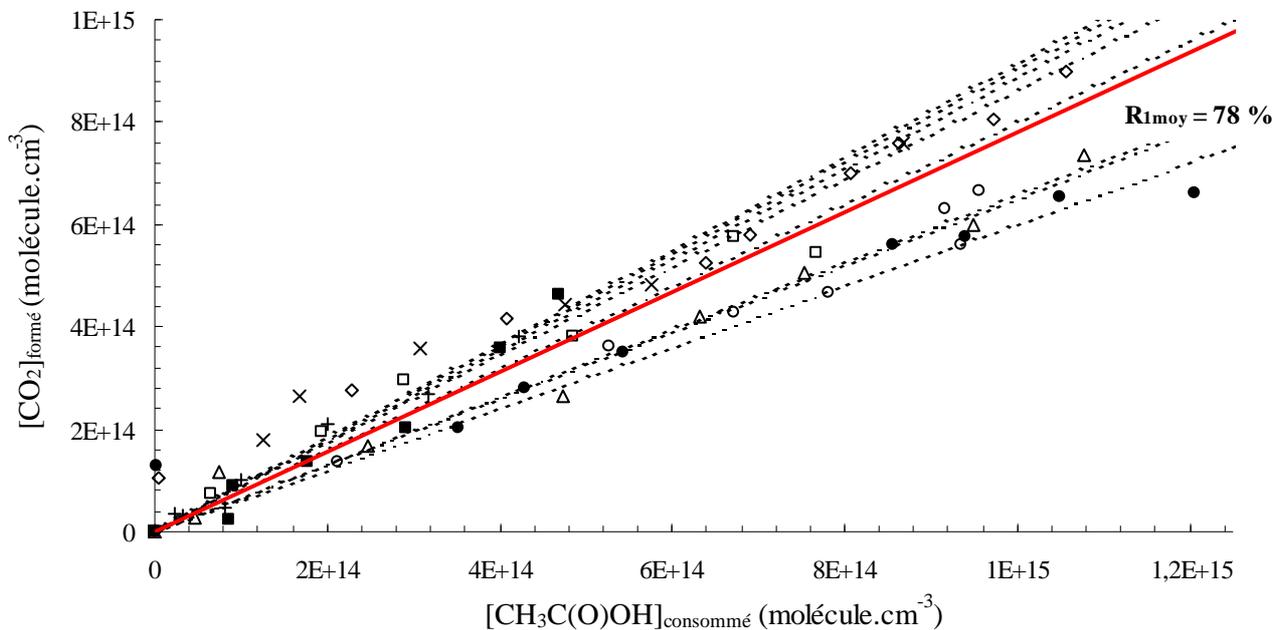
La détermination du rapport de branchement par la méthode présentée ci-dessus suppose que la disparition d'acide acétique est uniquement due à sa réaction avec les radicaux OH et que le  $\text{CO}_2$  est uniquement formé par le chemin réactionnel (1a). Nous statuerons sur la véracité de ces suppositions plus loin dans le chapitre V (cf. § II.3).

Le Tableau V-1 répertorie l'ensemble des conditions initiales des huit expériences composant la série de mesure.

*Tableau V-1* : Conditions expérimentales initiales pour l'oxydation de l'acide acétique par les radicaux OH en chambre de simulation atmosphérique

	$[\text{CH}_3\text{C(O)OH}]_{\text{initiale, totale}}$ (x $10^{15}$ molécule.cm <sup>-3</sup> )	$[\text{CH}_3\text{ONO}]_0$ (x $10^{14}$ molécule.cm <sup>-3</sup> )	Manière d'introduire le précurseur de radicaux OH	Rapport de branchement de la voie réactionnelle (1a)
●	6,9	24,1	3 injections de 20 mL à une heure d'intervalle	60
○	5,4	99,6	Une injection de 80 mL en début de réaction	65
□	5,3	57,6	Une injection de 50 mL puis deux injections de 25 mL à 30 minutes d'intervalle	80
■	3,2	1,3	Injection en continue à un débit de 1 mL.min <sup>-1</sup>	89
◇	6,9	73,4	Une injection de 60 mL en début de réaction	86
△	6,9	1,4	Injection en continue à un débit de 1 mL.min <sup>-1</sup>	66
+	6,2	12,2	3 injections de 10 mL à une heure d'intervalle	90
×	5,2	1,2	Injection en continue à un débit de 1 mL.min <sup>-1</sup>	91
<b>Valeur moyenne de <math>R_1</math></b>				<b>78</b>
<b>Écart type (<math>1\sigma</math>)</b>				<b>13</b>

Les résultats qui nous ont permis de calculer les différents rapports de branchement présentés dans le Tableau V-1 sont représentés sur la Figure V-3.



*Figure V-3* : Tracé de la quantité de CO<sub>2</sub> formé en fonction de la quantité d'acide acétique ayant réagi pour une série de 8 expériences. Les droites pointillées représentent les différents rapports de branchement déterminés pour chacune des expériences individuelles et la droite en trait plein rouge représente le rapport de branchement moyen pour la série des 8 expériences. Voir le Tableau V-1 pour la correspondance des différents signes utilisés.

En effectuant la moyenne des rapports de branchement obtenus pour chacune des 8 expériences, nous trouvons un rapport de branchement moyen pour la voie (1a) égal à  $(78 \pm 13) \%$ . De plus, nous pouvons remarquer qu'il n'y a aucune relation de cause à effet entre les conditions opératoires initiales et les différents rapports de branchement obtenus.

## II.3. Discussion

### II.3.1. Comparaison avec la littérature

Le rapport de branchement moyen que nous venons de déterminer ainsi que les deux autres valeurs disponibles dans la littérature sont répertoriées dans le Tableau V-2.

*Tableau V-2* : Comparaison des différents rapports de branchement obtenus pour la réaction d'oxydation de l'acide acétique par les radicaux hydroxyles

T (K)	P (Torr)	Rapport de branchement voie (1a) (%)	Référence	Méthode
249 - 298	200	64 ± 17	Butkovskaya <i>et al.</i> , 2004	Réacteur à écoulement turbulent à haute pression – Détermination des concentrations en CO <sub>2</sub> par spectrométrie de masse à ionisation chimique
290	2	64 ± 14	De Smedt <i>et al.</i> , 2005	Réacteur à écoulement rapide multi étages – Détermination des concentrations en CO <sub>2</sub> par spectrométrie de masse avec échantillonnage par faisceau moléculaire
296 ± 2	760	78 ± 13	Ce travail	Chambre de simulation atmosphérique – Détermination des concentrations en CO <sub>2</sub> par spectrométrie cw-CRDS à 6359,96 cm <sup>-1</sup>

Notre valeur de rapport de branchement pour la voie (1a) est légèrement supérieure à celles obtenues par Butkovskaya *et al.* (2004) et par De Smedt *et al.* (2005). Cependant aux erreurs expérimentales près, la concordance entre les différentes valeurs est acceptable. Notre résultat est également en accord avec des études plus anciennes (Jolly *et al.*, 1986 ; Singleton *et al.*, 1988 ; Singleton *et al.*, 1989) qui concernaient la réactivité vis à vis des radicaux OH, du dimère d'un acide carboxylique (acide formique ou acide acétique) en comparaison de la réactivité du monomère de ce même acide. Ces études ont conclu qu'à température ambiante, les radicaux hydroxyles interagissaient principalement avec les atomes d'hydrogène du groupement acide.

### II.3.2. Interprétation de la réactivité observée

Les raisons de l'observation d'une différence entre notre valeur et les valeurs des deux études les plus récentes (Butkovskaya *et al.*, 2004 ; De Smedt *et al.*, 2005) ne sont pas clairement identifiées.

Tout d'abord rappelons que les deux études en question ont été réalisées à basses pressions (200 Torr d'azote et 2 Torr d'hélium respectivement) si bien que nous pouvons suspecter un léger effet de la pression de travail sur le rapport de branchement. Les éventuelles réactions secondaires pouvant produire du CO<sub>2</sub> dans notre système réactionnel doivent également être prises en compte. En particulier, selon Olkhov *et al.* (2001) et Peeters *et al.* (2004), la voie réactionnelle (1b) de la réaction d'oxydation pourrait aussi former du CO<sub>2</sub> en présence de NO selon le schéma réactionnel suivant :



Au cours des expériences, le NO est formé par la photolyse du précurseur de radicaux : CH<sub>3</sub>ONO (cf. § II.3 Chapitre II) donc, en théorie, la voie réactionnelle (1b) pourrait conduire à la formation de CO<sub>2</sub>.

Cependant, plusieurs raisons nous laissent penser que le radical  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , produit lors de la réaction (3), pourrait réagir avec l'oxygène moléculaire plutôt que de se décomposer. Tout d'abord, Tyndall (2005) a calculé l'enthalpie de la réaction de décomposition (4) à partir de l'enthalpie de formation de chacun des composés mis en jeu dans la réaction :  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  :  $\Delta H_f^0 = - (376 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Tyndall, 2005) ; CH<sub>2</sub>O :  $\Delta H_f^0 = - 117 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Chase, 1998) et  $\bullet\text{C}(\text{O})\text{OH}$  :  $\Delta H_f^0 = - (192 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$  (He et Fang, 2003). L'enthalpie de la réaction de décomposition (4) est donc égale à  $\Delta H_{R4}^0 = 51-83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ce résultat implique que selon la thermodynamique la réaction (4) ne serait possible qu'à des températures supérieures à 296 K.

De plus, Tyndall *et al.* (2004) ont également étudié la réaction d'oxydation de l'acétate de méthyle. Elle conduit à la formation de radicaux  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ . Ils ont trouvé que ce radical ne se décomposait pas mais réagissait avec l'oxygène moléculaire présent dans le milieu pour former du glyoxylate de méthyle. Une autre évidence directe provient des études de Cavalli *et al.* (2000) qui ont produit les mêmes radicaux  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  par photolyse du bromoacétate de méthyle et ont également reporté dans leurs travaux une réaction préférentielle de ces radicaux avec O<sub>2</sub>.

D'un point de vue thermodynamique et en prenant en compte les études mentionnées ci-dessus nous pouvons supposer que le radical  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  formé par la réaction (3) présentera une réactivité similaire à celle du radical  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  et qu'il réagira donc plutôt avec O<sub>2</sub> pour former de l'acide glyoxylique selon la réaction suivante :



Afin de tester cette hypothèse, nous avons entrepris des expériences complémentaires visant à détecter l'éventuelle formation d'acide glyoxylique au cours du processus d'oxydation de l'acide acétique par les radicaux OH dans nos conditions expérimentales.

### II.3.3. Expériences complémentaires

Pour ces expériences complémentaires, nous avons laissé  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et les radicaux OH réagir dans la chambre de simulation pendant deux heures. Puis, nous avons stoppé l'irradiation du mélange et nous avons prélevé une partie du mélange réactionnel au moyen d'un piège liquide. Ce piège est constitué de 50 mL d'une solution aqueuse enrichie à 10 % en volume de méthanol. Il est placé dans un bulleur en verre muni d'un fritté et connecté directement à l'enceinte réactionnelle au moyen d'une ligne de prélèvement en Téflon (diamètre :  $\frac{1}{4}$  de pouce, longueur : 50 cm). Le mélange réactionnel traverse la solution de prélèvement à un débit de  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  qui est contrôlé au moyen d'un régulateur de débit massique. Pour minimiser les pertes de composé par évaporation, le bulleur est placé dans un bain d'eau réfrigérée (entre 2 et 5 °C). Le schéma complet du montage est présenté en annexe J.

A la fin du prélèvement, la solution contenue dans le bulleur est analysée par chromatographie ionique.

Le chromatographe utilisé est de marque Dionex, il est équipé d'une colonne AS11-HC (diamètre 4 mm, marque Dionex) et est couplé à un détecteur par mesure de la conductimétrie avec suppression chimique (module ASRS-Ultra 4 mm, Dionex avec une solution d'acide sulfurique 0,025 N). Les conditions de séparation optimales pour une série de 20 anions différents dont 17 anions de type  $\text{RC}(\text{O})\text{O}^-$ , ont été obtenues par Briand (2005) pour un gradient de concentration de deux solutions de NaOH dans le méthanol :

- solution A :  $[\text{NaOH}] = 1.10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (2 % méthanol)

- solution B :  $[\text{NaOH}] = 60.10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (10 % méthanol)

gradient : de 0 à 8 minutes d'élution, 100 % de solution A ; de 8 à 28 minutes d'élution, jusqu'à 48 % de solution B ; de 28 à 38 minutes d'élution, jusqu'à 100% de solution B puis de 38 à 50 minutes d'élution, retour à 100 % de solution A.

Le débit de la colonne est fixé à  $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et la régénération est obtenue par une solution d'acide sulfurique à  $25.10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'injection est réalisée manuellement avec une boucle de 500  $\mu\text{L}$ .

La Figure V-4 présente un chromatogramme ionique typique. Il résulte de l'analyse de la solution piège après deux heures de réaction entre l'acide acétique et les radicaux OH. Les concentrations initiales en acide acétique et en précurseur de radicaux OH sont les suivantes :  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_0 = 4,3.10^{15} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $[\text{CH}_3\text{ONO}]_0 = 8,9.10^{15} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

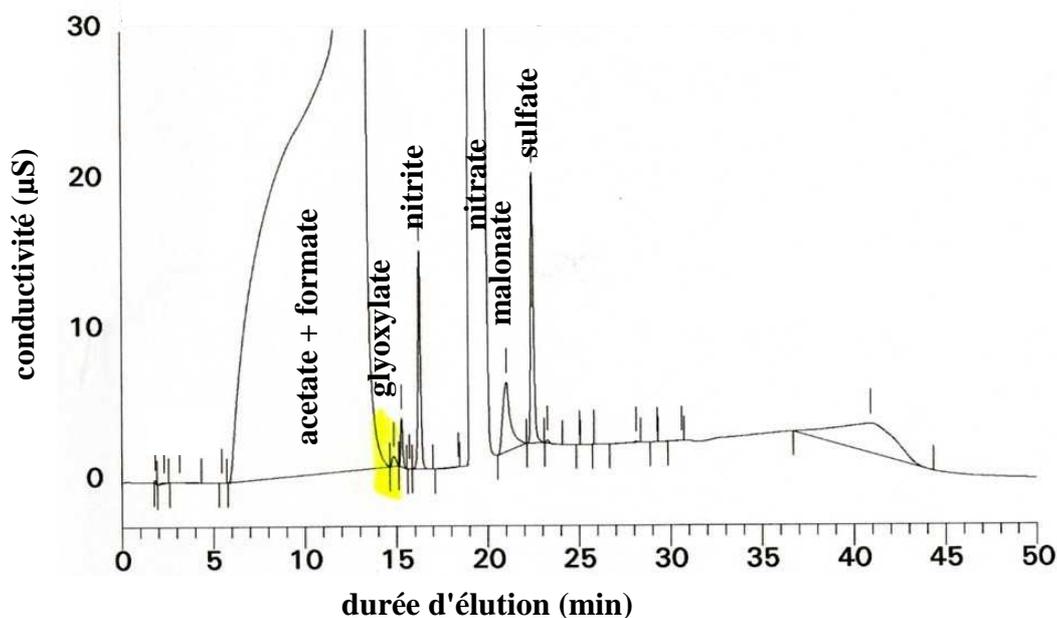


Figure V-4 : Chromatogramme ionique obtenu par l'analyse de la solution ayant piégé 148 litres du mélange réactionnel après 2 heures de réaction en chambre de simulation de l'acide acétique avec les radicaux hydroxyles.

Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure V-4, l'acide glyoxylique est identifié par la comparaison de son temps de rétention avec celui obtenu par injection de la solution standard contenant 20 anions (Briand, 2005) et sa présence dans la solution analysée a également été confirmée par la méthode des ajouts dosés. Les interférences possibles avec d'autres ions présents dans la solution ont été examinées : l'ion glyoxylate n'interfère pas avec les ions acétates, formates, nitrates, carbonates ou nitrites.

Si on considère une efficacité totale du piégeage et une bonne linéarité de la réponse du détecteur à une augmentation de concentration, la quantité d'acide glyoxylique formé au cours de la réaction en chambre de simulation correspond approximativement à 10 % de la quantité d'acide acétique qui a réagi. Ce taux de formation est en bon accord avec le rapport de branchement moyen ( $R_{1\text{moy}} = 78 \%$ ) que nous avons obtenu précédemment. D'autant plus que nous n'avons pas tenu compte dans notre estimation des pertes possibles d'acide glyoxylique par adsorption aux parois de l'enceinte réactionnelle en Téflon, par réaction avec les radicaux hydroxyles ou encore par formation d'aérosols organiques secondaires.

Nous pouvons donc conclure que dans notre système réactionnel, le radical  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  formé par la réaction (3) ne se décompose pas et qu'il réagit avec  $\text{O}_2$  pour former de l'acide glyoxylique.

### III. Étude complémentaire : la réaction $\text{CH}_3\text{COOD} + \text{OH}$

Comme nous l'avons montré précédemment, l'abstraction d'un atome d'hydrogène du groupement  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$  de l'acide acétique est la voie principale d'oxydation de ce composé par les radicaux OH.

L'isotopomère  $d_1$  de l'acide acétique :  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$ , a la même structure que l'acide acétique non-deutéié. Par conséquent, le processus d'oxydation de ce composé par les radicaux OH est susceptible d'être analogue à celui de l'oxydation de l'acide acétique par ces mêmes radicaux. Le schéma réactionnel de la réaction entre  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  et les radicaux hydroxyles est donné ci-dessous :



Cependant, pour ce processus et à cause d'un éventuel effet isotopique de l'atome de deutérium sur la constante de vitesse globale de la réaction, nous pouvons nous attendre à observer une différence significative de la valeur du rapport de branchement de la voie réactionnelle (7a) par rapport à la valeur obtenue pour la réaction avec  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (voie (1a)).

Puisque le système cw-CRDS que nous avons développé nous permet de mesurer les concentrations en HDO et en  $\text{CO}_2$  (cf. Chapitre IV), nous avons entrepris de vérifier cette supposition de deux façons différentes mais complémentaires. La première, par détermination du rapport de branchement de la réaction entre  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  et les radicaux hydroxyles grâce à la mesure du  $\text{CO}_2$  formé et la par détermination du même rapport de branchement grâce à la mesure du HOD formé au cours de la réaction.

#### III.1. Résultats expérimentaux

Le rapport de branchement  $R_7$  du chemin réactionnel (7a) peut être déterminé en utilisant la formule suivante (cf. § II.2 pour le développement du calcul) :

$$R_7 = \frac{k_{7a}}{k_{7a} + k_{7b}} = \frac{k_{7a}}{k_7} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{formé}}}{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}]_{\text{consommé}}} = \frac{[\text{HDO}]_{\text{formé}}}{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}]_{\text{consommé}}} \quad [\text{V-12}]$$

L'ensemble des conditions expérimentales est regroupé dans le Tableau V-3. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure V-5 en reportant respectivement, les concentrations en  $\text{CO}_2$  et en HDO formées en fonction de l'acide acétique qui a réagi.

Tableau V-3 : Conditions expérimentales des deux séries de trois expériences ayant servies à déterminer le rapport de branchement moyen de la réaction d'oxydation de l'acide acétique partiellement deutéré (d<sub>1</sub>) par les radicaux hydroxyles en chambre de simulation atmosphérique.

	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}]_0$ (x 10 <sup>15</sup> molécule.cm <sup>-3</sup> )	$[\text{CH}_3\text{ONO}]_0$ (x 10 <sup>14</sup> molécule.cm <sup>-3</sup> )	Manière d'introduire le précurseur de radicaux OH	Rapport de branchement de la voie réactionnelle (2a)
○	5,4	57,6	Une injection de 50 mL puis deux injections de 25 mL à 30 minutes d'intervalle	31
■	3,2	57,6		28
×	5,2	57,6		42
<b>Valeur moyenne de R<sub>7</sub> (CO<sub>2</sub>)</b>				<b>33</b>
<b>Écart type (1σ)</b>				<b>8</b>
+	3,6	46,1	Une injection de 40 mL puis deux injections de 20 mL à 30 minutes d'intervalle	36
△	2,9	46,1		43
◇	2,4	46,1		12
<b>Valeur moyenne de R<sub>7</sub> (HDO)</b>				<b>31</b>
<b>Écart type (1σ)</b>				<b>16</b>

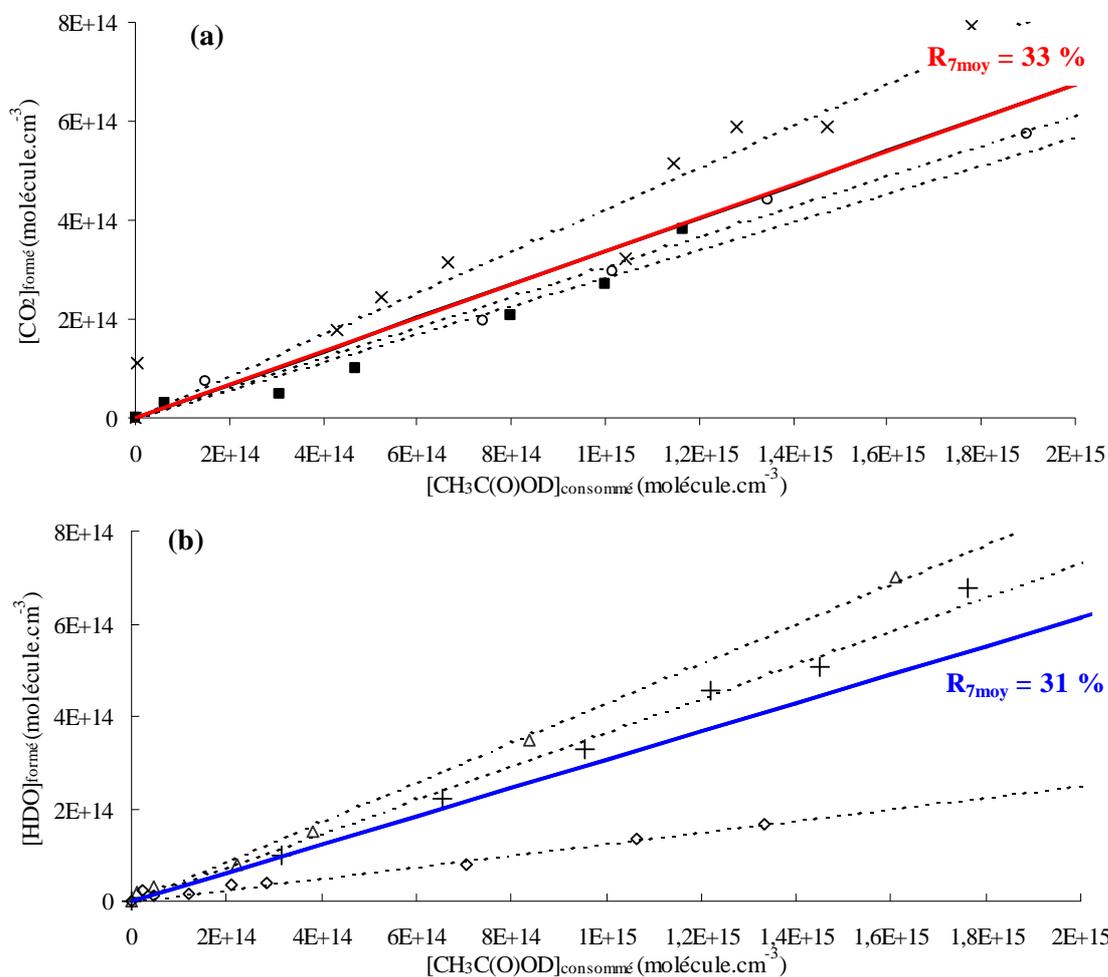


Figure V-5 : (a) Tracé de la quantité de CO<sub>2</sub> formé en fonction de la quantité d'acide acétique ayant réagi pour une série de 3 expériences. Les droites pointillées représentent les différents rapports de branchement déterminés pour chacune des expériences individuelles et la droite en trait plein rouge représente le rapport de branchement moyen pour la série des 3 expériences. (b) Même graphique pour la formation de HDO. Les différents signes utilisés sont expliqués dans le Tableau V-3.

A partir de la série de mesures concernant le CO<sub>2</sub>, un rapport de branchement moyen de (33 ± 8) % a pu être déterminé, alors qu'un rapport moyen de (31 ± 16) % a été obtenu à partir des mesures concernant le HDO. A notre connaissance, cette étude représente la première détermination du rapport de branchement de la voie produisant du HDO et du CO<sub>2</sub> lors de la réaction impliquant simultanément l'acide acétique et les radicaux OH. Ces résultats indiquent que dans le cas de CH<sub>3</sub>C(O)OD, la voie réactionnelle d'oxydation (7a, arrachement de l'atome de deutérium) serait une voie minoritaire par rapport à la voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène du groupement -CH<sub>3</sub>.

### III.2. Discussion

Comme nous l'avions suspecté, le rapport de branchement de la voie réactionnelle (7a) est plus faible que celui obtenu dans le cas de l'oxydation de l'acide acétique non-deutéié et conforte donc notre hypothèse concernant le fort effet isotopique sur la réaction entre l'acide acétique et les radicaux OH lorsque l'atome d'hydrogène du groupement carboxylique est remplacé par un atome de deutérium.

L'excellent accord que nous avons obtenu entre les rapports de branchement déterminés par mesure de la formation de HDO et par mesure de la formation de CO<sub>2</sub> nous donne une confiance supplémentaire dans nos résultats. Singleton *et al.* (1989) ont entrepris la mesure des constantes de vitesse de réaction des radicaux OH avec CH<sub>3</sub>C(O)OH, CD<sub>3</sub>C(O)OH et CD<sub>3</sub>C(O)OD entre 297 et 444 K. Ils ont observé que les constantes de vitesse impliquant l'acide acétique et son isotopomère-*d*<sub>3</sub> étaient quasiment identiques alors que celle impliquant l'isotopomère-*d*<sub>4</sub> était nettement inférieure ( $k_{\text{CH}_3\text{C(O)OH}+\text{OH}} = 7,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \approx k_{\text{CD}_3\text{C(O)OH}+\text{OH}} = 7,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \neq k_{\text{CD}_3\text{C(O)OD}+\text{OH}} = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ainsi, ils ont pu observer un fort effet cinétique quand l'hydrogène du groupement carboxylique est substitué par un deutérium alors que l'effet est nettement moins important lorsque la substitution se fait sur le groupement alkyle.

Nos observations peuvent également être corrélées à celles faites dans le cas de l'étude des réactions d'oxydation impliquant l'acide formique. Singleton *et al.* (1988) ont également pu dans ce cas, noter un fort effet isotopique lorsque l'atome d'hydrogène du groupement carboxylique est substitué par un atome de deutérium.

#### IV. Conclusion

L'utilisation de la spectroscopie CRDS en association avec une chambre de simulation atmosphérique pour l'étude de mécanismes de réactions photo-induites a été démontrée pour la première fois. Le rapport de branchement de la réaction des radicaux hydroxyles avec  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  a été déterminé à une température de  $296 \pm 2$  K et à pression atmosphérique dans une chambre en Téflon de 300 litres couplée à deux systèmes de détection complémentaires: (i) la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier utilisée pour la détermination des concentrations en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$ , (ii) la spectroscopie par mesure des pertes d'une cavité optique haute finesse utilisant une diode laser (type diode télécoms) comme source optique est utilisée pour déterminer les concentrations en  $\text{CO}_2$  formées au cours des expériences. Les résultats indiquent que la voie d'abstraction de l'atome d'hydrogène du groupement carboxylique est la voie dominante de la réaction entre  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  et  $\text{OH}$  : rapport de branchement de  $78 \pm 13$  % ( $1\sigma$ ) alors que la voie d'abstraction correspondante d'un atome de deutérium dans la réaction  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD} + \text{OH}$  représente seulement  $33 \pm 8$  % ( $1\sigma$ ) et  $31 \pm 16$  % ( $1\sigma$ ) respectivement lorsque la formation de  $\text{CO}_2$  ou la formation de HDO est mesurée. Cette perte de réactivité peut être attribuée à un fort effet isotopique sur la cinétique de la réaction. Ces résultats, en bon accord avec les études précédentes, illustrent l'intérêt indéniable de la très récente technique CRDS pour le suivi rapide de l'évolution des concentrations d'une espèce au cours du temps et donc pour la compréhension des processus atmosphériques.

Pour la suite des études en chambre de simulation, les composés isotopiques semblent être les plus appropriés. Ils permettent de remonter plus facilement aux mécanismes et de s'affranchir plus aisément des nombreuses réactions compétitives.

# Conclusion générale et Perspectives



A l'heure actuelle, pour une meilleure connaissance des phénomènes de pollution atmosphérique, il reste à franchir des étapes déterminantes dans le domaine de l'élucidation des mécanismes photochimiques de dégradation des composés organiques.

Afin de contribuer à la réalisation de ces objectifs, il est nécessaire de mener, complémentairement aux approches théoriques, des études expérimentales permettant de déterminer les constantes de vitesse et les mécanismes chimiques des réactions d'intérêt troposphérique.

Dans le cadre d'une collaboration entre l'Université des Sciences et Technologies de Lille et l'Ecole des Mines de Douai, des expériences visant à mieux appréhender les phénomènes de dégradation des composés organiques volatils, sont réalisées en utilisant différents types de réacteur (tube à écoulement rapide, photolyse laser, chambre de simulation atmosphérique). Notre travail a été mené avec un double objectif : d'une part, mettre au point un dispositif analytique sensible et rapide et, d'autre part, coupler ce dispositif à la chambre de simulation atmosphérique de l'Ecole des Mines de Douai pour permettre le suivi des concentrations d'une espèce en continu pendant les études mécanistiques.

Nous avons présenté dans ce mémoire le développement d'un spectromètre proche infrarouge par mesure des pertes d'une cavité optique ou spectromètre cw-CRDS.

Les conclusions qui peuvent être tirées des tests de caractérisation et de validation de cet instrument sont les suivantes :

- La mesure de la structure modale de la cavité haute finesse a montré que la cavité était stable optiquement et mécaniquement à pression atmosphérique et à basse pression. Ceci a été rendu possible grâce à un système composé par des barres d'Invar<sup>®</sup> qui a permis de rigidifier la structure.
- La mesure de la sensibilité de la mesure du temps de déclin peut être estimée à 0,05 % après le moyennage de 25 signaux ce qui devrait permettre la détection d'absorption aussi faibles que  $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  en moins d'une seconde. Cependant, des mesures complémentaires réalisées sur le spectre de l'acétylène ont montré que si aucun moyennage des spectres n'est réalisé, cette limite était plutôt de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  ce qui équivaut par exemple, à une limite de détection de 100 ppb pour l'acétylène.
- La réponse du détecteur à une augmentation de concentration est parfaitement linéaire à condition que les mesures soient faites en régime Doppler. Les deux méthodes de mesure qui ont été étudiées (méthode du point fixe et méthode de balayage) présentent des sensibilités, rapportées à la durée d'analyse, équivalentes. Nous avons choisi

d'utiliser une méthode intermédiaire basée sur l'enregistrement du sommet de la raie d'absorption. Cette méthode permet d'obtenir une précision de la mesure de concentration meilleure que 1 % en une minute d'acquisition et permet, en outre, de s'affranchir des problèmes de déviation de la fréquence d'émission de la diode laser.

- Les trois sources laser dont nous disposons permettent de détecter les molécules stables suivantes : CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, HD<sup>16</sup>O, HC(O)OH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH avec des limites de détection, en fonction de l'intensité des raies étudiées, comprises entre approximativement 100 ppb (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, HD<sup>16</sup>O) et plusieurs ppm (HC(O)OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH). Selon les bases de données existantes à l'heure actuelle, d'autres molécules ou radicaux, qui n'ont pas été testées pendant notre travail, peuvent également être quantifiées. Il s'agit en particulier de : <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, HF, etc.

A la fin de ces étapes de conception et de validation, un premier aboutissement a été atteint puisque nous disposons d'un outil d'analyse opérationnel et fiable.

Nous avons ensuite réalisé un couplage innovant entre la chambre de simulation atmosphérique et le dispositif cw-CRDS pour l'étude de réactions d'oxydation ou de dégradation de composés organiques volatils en atmosphère simulée.

Le couplage s'est fait au moyen d'une cellule de prélèvement extérieure à la chambre de simulation. Cette méthode, en comparaison à celle qui serait d'installer directement la cavité optique dans l'enceinte réactionnelle, est plus simple d'utilisation, plus rapide à mettre en place et permet de s'affranchir plus facilement des interférences entre les composés (pas d'élargissement des raies d'absorption à basse pression).

Pour la validation de ce couplage, nous nous sommes penchés sur l'étude de l'oxydation de l'acide acétique par les radicaux hydroxyles et plus particulièrement sur la détermination du rapport de branchement de la voie d'arrachement de l'atome d'hydrogène du groupement carboxylique. Nous avons déterminé une valeur de ce rapport de branchement égale à (78 ± 13) % à température ambiante et pression atmosphérique. Cette valeur est en bon accord avec les études récentes de la littérature (Butkovskaya *et al.*, 2004 ; De Smedt *et al.*, 2005). En complément, nous avons déterminé que le rapport de branchement de la seconde voie d'oxydation (arrachement d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle) était d'au moins 10 % et que cette voie produisait *in fine* de l'acide glyoxylique. C'est, à notre

connaissance, la première observation de ce composé comme produit de la réaction  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{OH}$ .

Enfin, nous avons entrepris la détermination du rapport de branchement de la voie d'arrachement de l'atome de deutérium de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$ , par les radicaux hydroxyles dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'acide acétique. Le rapport de branchement a été déterminé de deux façons différentes : par le suivi de la formation de  $\text{CO}_2$  comme précédemment pour la réaction avec l'acide acétique et, par le suivi de la formation de HDO. Les deux rapports obtenus sont en excellent accord :  $R_{\text{formation}_{\text{CO}_2}} = (33 \pm 8) \%$  et  $R_{\text{formation}_{\text{HDO}}} = (31 \pm 16) \%$ . Ce rapport tend à prouver que la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de deutérium sur le groupement carboxylique, produit un fort effet isotopique sur le mécanisme de la réaction.

Cette réaction n'avait, à notre connaissance, jamais été étudiée auparavant et nous a permis de démontrer la possibilité de pouvoir détecter de façon précise, des composés isotopiques. Cette possibilité s'avère très intéressante pour l'élucidation, sans ambiguïté, d'un mécanisme de réaction.

Au terme de ces deux études, nous avons montré que le couplage entre la chambre de simulation atmosphérique et le spectromètre cw-CRDS répond avec succès au double objectif proposé au début de la thèse : développer un dispositif analytique complémentaire des approches chromatographiques et, l'appliquer à la résolution de mécanismes chimiques d'intérêt atmosphérique.

Pour la poursuite des études, il serait intéressant de pouvoir suivre l'évolution d'un intermédiaire réactionnel tel que le radical  $\text{HO}_2$ . Dans cette optique, il sera nécessaire de placer la cavité optique directement dans le milieu réactionnel, ce qui posera de nouveaux problèmes : stabilité, absorptions importantes à pression atmosphérique des composés comme la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone, présents dans des quantités non négligeables dans l'enceinte réactionnelle.

# Références bibliographiques



**-A-**

- Alicke B., A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H. W. Pätz, J. Schäfer, J. Stutz, A. Volz-Thomas, and U. Platt "OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment", *Journal of Geophysical Research*, vol. 108, pp. 8247-8264, 2003.
- Anderson D. Z., J. C. Frish, and C. S. Maser "Mirror reflectometer based on optical cavity decay time", *Applied Optics*, vol. 23, pp. 1238-1245, 1984.
- Atkinson D. B. and J. L. Spillman "Alkyl peroxy radical kinetics measured using near-infrared CW-cavity ring-down spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, pp. 8891-8902, 2002.
- Atkinson R. "Product studies of gas-phase reactions of organic compounds", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 70, pp. 1335-1343, 1998.
- Atkinson R. "Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>", *Atmospheric Environment*, vol. 34, pp. 2063-2101, 2000.
- Atkinson R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species", *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, pp. 1461-1738, 2004.
- Atkinson R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – reactions of organic species", *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, vol. 5, pp. 6295-7168, 2005.
- Atkinson R. and J. Arey "Atmospheric degradation of volatile organic compounds", *Chemical Review*, vol. 103, pp. 4605-4638, 2003.
- Awtry A. R. and J. H. Miller "Development of a cw-laser-based cavity-ringdown sensor aboard a supercraft for trace air constituents", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 75, pp. 255-260, 2002.

**-B-**

- Baboukas E. D., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos "Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean", *Journal of Geophysical Research*, vol. 105, pp. 14459-14471, 2000.
- Badol C., A. Borbon, N. Locoge, T. Leonardis, and J. C. Galloo "An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 378, pp. 1815-1824, 2004.

- Badol C. "Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources", Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille – Lille I, 375 p., 2005.
- Baer D. S., J. B. Paul, M. Gupta, and A. O'Keefe "Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 75, pp. 261-265, 2002.
- Bakhirkin Y. A., A. A. Kosterev, C. Roller, R. F. Curl, and F. K. Tittel "Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection", *Applied Optics*, vol. 43, pp. 2257-2266, 2004.
- Bakowski B., L. Corner, G. Hancock, R. Kotchie, R. Peverall, and G. A. D. Richie "Cavity-enhanced absorption spectroscopy with a rapidly swept diode laser", *Applied Physics B : Lasers and Optics*, vol. 75, pp. 745-750, 2002.
- Ball S. M., I. M. Povey, E. G. Norton, and R. L. Jones "Broadband cavity ringdown spectroscopy of the NO<sub>3</sub> radical", *Chemical Physics Letters*, vol. 342, pp. 113-120, 2001.
- Banwell C.N. and E. M. McCash "Fundamentals of molecular spectroscopy", 4<sup>th</sup> ed., New-York: McGraw-Hill, 308 p., 1994.
- Barnes I. and K. J. Brockmann "The european photoreactor EUPHORE", *Second report 1998-1999*, 2001.
- Barry H. R., L. Corner, G. Hancock, R. Peverall, and G. A. D. Richie "Cavity-enhanced absorption spectroscopy of methane at 1,73 μm", *Chemical Physics Letters*, vol. 333, pp. 285-289, 2001.
- Barry H., L. Corner, G. Hancock, R. Peverall, and G. A. D. Richie "Cross sections in the 2ν<sub>5</sub> band of formaldehyde studied by cavity enhanced absorption spectroscopy near 1,76 μm", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, pp. 445-450, 2002.
- Becker K. H. "The european photoreactor EUPHORE – Design and technical development of the european photoreactor and first experimental results", *Final report*, n° EV5V-CT92-0059, 1996.
- Berden G., R. Peeters, and G. Meijer "Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications", *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 19, pp. 565-607, 2000.
- Berger V. "Principes physiques des lasers à semiconducteurs" dans *Les lasers : applications aux technologies de l'information et au traitement des matériaux*, EDP Sciences – Collection de la Société Française d'Optique, 2002.
- Borbon A., H. Fontaine, N. Locoge, M. Veillerot, and J.C. Galloo "Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air - Part I: source identification", *Atmospheric Environment*, vol. 37, pp. 4051-4064, 2003.

- Borbon A., P. Coddeville, N. Locoge, and J. C. Galloo "Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France", *Chemosphere*, vol. 57, pp. 931-942, 2004.
- Bousquet P., D. A. Hauglustaine, P. Peylin, C. Carouge, and P. Ciais "Two decades of OH variability as inferred by an inversion of atmospheric transport and chemistry of methyl chloroform", *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 5, pp. 2635-2656, 2005.
- Briand O. "Analyse des acides carboxyliques dans la fraction organique des aerosols particulaires de l'atmosphère", Rapport interne au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, 2005.
- Brown S. S., H. Stark, and A. R. Ravishankara "Cavity ring-down spectroscopy for atmospheric trace gas detection: application to the nitrate radical ( $\text{NO}_3$ )", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 75, pp. 173-182, 2002a.
- Brown S. S., H. Stark, S. J. Ciciora, R. J. McLaughlin, and A. R. Ravishankara "Simultaneous in situ detection of atmospheric  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  via cavity ring-down spectroscopy", *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, pp. 3291-3301, 2002b.
- Brown S. S. "Absorption spectroscopy in high-finesse cavities for atmospheric studies", *Chemical Review*, vol. 103, pp. 5219-5238, 2003.
- Bulatov V., M. Fisher, and I. Schechter "Aerosol analysis by cavity-ring-down spectroscopy", *Analytica Chimica Acta*, vol. 466, pp. 1-9, 2002.
- Bulatov V., A. Khalmanov, and I. Schechter "Study of the morphology of a laser-produced aerosol plume by cavity ringdown laser absorption spectroscopy", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 375, pp. 1282-1286, 2003.
- Butkovskaya N. I., A. Kukui, N. Pouvesle, and G. Le Bras "Rate constant and mechanism of the reaction of OH radicals with acetic acid in the temperature range of 229-300 K", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, pp. 7021-7026, 2004.

## -C-

- Cape J. N. "Effects of airborne volatile organic compounds on plants", *Environmental Pollution*, vol. 122, pp. 145-157, 2003.
- Cavalli F., I. Barnes, K. H. Becker, and T. J. Wallington "Atmospheric oxidation mechanism of methyl propionate", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, pp. 11310-11317, 2000.
- Chameides, W. L. and A. Tan "The two-dimensional diagnostic model for tropospheric OH: An uncertainty analysis", *Journal of Geophysical Research*, vol. 86, pp. 5209-5223, 1981.
- Chao J. and B. J. Zwolinski "Ideal gas thermodynamic properties of methanoic and ethanoic acids", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 7, pp. 363-377, 1978.

- Chase M. W. Jr. "NIST-JANAF thermochemical tables", 4<sup>th</sup> ed., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 9, pp. 1-1951, 1998.
- Chebbi A. and P. Carlier "Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review", *Atmospheric Environment*, vol. 30, pp. 4233-4249, 1996.
- Cheung A. S.-C., T. Ma, and H. Chen "High-resolution cavity enhanced absorption spectroscopy using an optical cavity with ultra-high reflectivity mirrors", *Chemical Physics Letters*, vol. 353, pp. 275-280, 2002.
- Christoffersen T. S., J. Hjorth, O. Horie, N. R. Jensen, D. Kotzias, L. L. Molander, P. Neeb, L. Ruppert, R. Winterhalter, A. Virkkula, K. Wirtz, and B. R. Larsen "cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of a-pinene", *Atmospheric Environment*, vol. 32, pp. 1657-1661, 1998.
- Corner L., H. R. Barry, and G. Hancock "Comparison of cross-section measurements of the  $2\nu_5$  overtone band of formaldehyde determined by cavity ringdown and cavity enhanced spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, vol. 374, pp. 28-32, 2003.
- Crawford M. A., T. J. Wallington, J. J. Szente, M. M. Maricq, and J. S. Francisco "Kinetics and mechanism of the acetylperoxy + HO<sub>2</sub> reaction", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, pp. 365-378, 1999.
- Crosson E. R., K. N. Ricci, B. A. Richman, F. C. Chilese, T. G. Owano, R. A. Provencal, M. W. Todd, J. Glasser, A. A. Kachanov, B. A. Paldus, T. G. Spence, and R. N. Zare "Stable isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy: determination of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C for carbon dioxide in human breath", *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 2003-2007, 2002.
- Czyzewski A., S. Chudzynski, K. Ernst, G. Karasinski, L. Kilianek, A. Pietruczuk, W. Skubiszak, T. Stacewicz, K. Stelmaszczyk, B. Koch, and P. Rairoux "Cavity ring-down spectrography", *Optics Communications*, vol. 191, pp. 271-275, 2001.

## -D-

- Dahnke H., D. Kleine, W. Urban, P. Hering, and M. Mürtz "Isotopic ratio measurement of methane in ambient air using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 72, pp. 121-125, 2001.
- Dahnke H., G. Von Basum, K. Kleinermanns, P. Hering, and M. Mürtz "Rapid formaldehyde monitoring in ambient air by means of mid-infrared cavity leak-out spectroscopy", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 75, pp. 311-316, 2002.
- Dalibart M. and L. Servant "Spectroscopie dans l'infrarouge", *Techniques de l'Ingénieur*, vol. P 2845, 2000.
- Dana G. "Constantes des spectres infrarouges", *Techniques de l'Ingénieur*, vol. K 1010, 1999.
- De Cremoux B. "Les diodes lasers : des principes aux développements récents" dans *Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, EDP Sciences – Collection de la Société Française d'Optique, 555 p., 2002.

Demtröder W. "Laser spectroscopy: basics concepts and instrumentation", Berlin, Springer-Verlag, 924 p., 1996.

DeSain J. D., A. D. Ho, and C. A. Taatjes "High resolution diode laser absorption spectroscopy of the O-H stretch overtone band (2,0,0)  $\rightarrow$  (0,0,0) of the HO<sub>2</sub> radical", *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 219, pp. 163-169, 2003.

De Smedt F., X. V. Bui, T. L. Nguyen, J. Peeters, and L. Vereecken "Theoretical and experimental study of the product branching in the reaction of acetic acid with OH radicals", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, pp. 2401-2409, 2005.

Dodge M. C. "Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone precursor relationships", *Proceedings of the International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control*, vol. 2, pp. 881-889, 1977.

Doussin J. F., D. Ritz, R. Durand-Jolibois, A. Monod, and P. Carlier "Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry: new developments in the analytical device", *Analisis*, vol. 25, pp. 236-242, 1997.

Doussin J. F. "Études cinétiques et mécanistiques des processus d'oxydation des composés organiques volatils d'importance atmosphérique induits par le radical nitrate en atmosphères simulées", Thèse, Université Denis Diderot - Paris VII, 233 p., 1998.

Dusanter S. "Application des diodes laser infrarouge accordables à deux problématiques : (i) la métrologie de polluants (ii) la cinétique de réactions élémentaires", Thèse, Université des Sciences Et Technologies de Lille - Lille I, 174 p., 2002.

Dusanter S., B. Lemoine, B. Hanoune, and P. Devolder "Variable pressure infrared diode laser spectroscopy: a new method for trace-gas monitoring", *Applied Optics*, vol. 41, pp. 5142-5147, 2002.

## -E-

Eiceman G. A. "Ion-mobility spectrometry as a fast monitor of chemical composition", *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21, pp. 259-275, 2002.

Engeln R., G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer "Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy", *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, pp. 3763-3769, 1998.

Evertsen R., A. Staicu, N. Dam, A. Van Vliet, and J. J. Ter Meulen "Pused cavity ring-down spectroscopy of NO and NO<sub>2</sub> in the exhaust of a diesel engine", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 74, pp. 465-468, 2002.

## -F-

Farman J. C., B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin "Large losses of the total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction", *Nature*, vol. 315, pp. 207-210, 1985.

- Fateley W. G., R. M. Hammaker, M. D. Tucker, M. R. Witkowski, C. T. Chaffin, T. L. Marshall, M. Davis, M. J. Thomas, J. Arellano, J. L. Hudson, and B. J. Fairless "Observing industrial atmospheric environments by FT-IR", *Journal of Molecular Structure*, vol. 347, pp. 153-168, 1995.
- Fawcett B. L., A. M. Parkes, D. E. Shallcross, and A. J. Orr-Ewing "Trace detection of methane using continuous wave cavity ring-down spectroscopy at 1,65  $\mu\text{m}$ ", *Physical Chemistry and Chemical Physics*, vol. 4, pp. 5960-5965, 2002.
- Feltham E. J., M. J. Almond, G. Marston, V. P. Ly, K. S. Wiltshire "Reactions of alkenes with ozone in the gas phase: a matrix-isolation study of secondary ozonides and carbonyl-containing reaction products", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 56, pp. 2605-2616, 2000.
- Fletcher K. A., S. Pandey, I. K. Storey, A. E. Hendricks, and S. Pandey "Selective fluorescence quenching of polycyclic aromatic hydrocarbons by nitromethane within room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate", *Analytica Chimica Acta*, vol. 453, pp. 89-96, 2002.
- Frejafon E., and A. Fievet "Synthèse annuelle sur les instruments « à long trajet optique » LIDAR-DOAS", étude LCSQA-INERIS, 2003.

**-G-**

- Galloway J. N., G. E. Liens, W. C. Keene, and J. M. Miller "The composition of precipitation in remote areas of the world", *Journal of Geophysical Research*, vol. 87, pp. 8771-8786, 1982.
- GEISA "Banque de données", en ligne, <http://ara.lmd.polytechnique.fr/htdocs-public/products/GEISA/HTML-GEISA>, 2003.
- Gery M. G., D. L. Fox, R. M. Kamens, and L. Stockburger "Investigation of hydroxyl radical reactions with o-, p-xylene in a continuous stirred tank reactor", *Environmental Science and Technology*, vol. 21, pp. 339-348, 1987.
- Glasius M., M. Lahaniati, A. Calogirou, D. Di Bella, N. R. Jensen, J. Hjorth, M. J. Duane, D. Kotzias, and B. R. Larsen "Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone", *Environmental Science and Technology*, vol. 34, pp. 1001-1010, 2000.
- Granby K., C. S. Christensen, and C. Lohse "Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls", *Atmospheric Environment*, vol. 31, pp. 1403-1415, 1997a.
- Granby K., A. H. Egeløv, T. Nielsen, and C. Lohse "Carboxylic acids: Seasonal variation and relation to chemical and meteorological parameters", *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 28, pp. 195-207, 1997b.
- Grojean D. "Atmospheric reactions of ortho-cresol: gas phase and aerosol products", *Atmospheric Environment*, vol. 18, pp. 1641-1652, 1984.

Grojean D. "Organic acids in southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes", *Environmental Science and Technology*, vol. 23, pp. 1506-1514, 1989.

Grosjean D. "Formic acid and acetic acid: Emissions, atmospheric formation and dry deposition at two southern California locations", *Atmospheric Environment – Part A*, vol. 26, pp. 3279-3286, 1992.

Grosjean E. and D. Grosjean "The reaction of unsaturated aliphatic oxygenates with ozone", *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 32, pp. 205-232, 1999.

Gueguen C. "Conception et réalisation d'une enceinte pour l'étude chimique de la troposphère", Mémoire de DEA, Institut Technologique de Compiègne, 1999.

Guenther A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman "A global model of natural volatile organic compound emissions", *Journal of Geophysical Research*, vol. 100, pp. 8873-8892, 1995.

## -H-

Hahn J. W., Y. S. Yoo, J. Y. Lee, J. W. Kim, and H.-W. Lee "Cavity ringdown spectroscopy with a continuous-wave laser: calculation of coupling efficiency and a new spectrometer design", *Applied Optics*, vol. 38, pp. 1859-1866, 1999.

Halmer D., G. Von Basum, P. Hering, and M. Mürtz "Fast exponential fitting algorithm for real-time instrumental use", *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, pp. 2187-2191, 2004.

He Y. and B. J. Orr "Ringdown and cavity-enhanced absorption spectroscopy using a continuous-wave tunable diode laser and a rapidly swept optical cavity", *Chemical Physics Letters*, vol. 319, pp. 131-137, 2000.

He H.-Y. and W.-H. Fang "A CASSCF/MR-CI study toward the understanding of wavelength-dependent and geometrically memorized photodissociation of formic acid", *Journal of American Chemical Society*, vol. 125, pp. 16139-16147, 2003.

Heard D. E. and M. J. Pilling "Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the troposphere", *Chemical Reviews*, vol. 103, pp. 5163-5198, 2003.

Hemerik M. "Design of a mid-infrared cavity ring down spectrometer", Thèse, Université d'Eindhoven, 96 p., 2001.

Herbelin J. M., J. A. McKay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer, and D. J. Benard "Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase shift method", *Applied Optics*, vol. 19, pp. 144-147, 1980.

HITRAN "Banque de données", en ligne, <http://www.hitran.com>, 2004.

Hoffmann T., J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld "Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons", *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 26, pp. 189-222, 1997.

Houweling S., F. Dentener, and J. Lelieveld "The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric chemistry", *Journal of Geophysical Research*, vol. 103, pp. 673-696, 1998.

## -I et J-

Jenkin M. E., S. M. Saunders, and M. J. Pilling "The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development", *Atmospheric Environment*, vol. 31, pp. 81-104, 1997.

Jenkin M. E. and K. C. Clemitshaw "Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer", *Atmospheric Environment*, vol. 34, pp. 2499-2527, 2000.

Johnson T. J., F. G. Wienhold, J. P. Burrows, G. W. Harris, and H. Burkhard "Measurements of line strengths in the HO<sub>2</sub>  $\nu_1$  overtone band at 1,5  $\mu\text{m}$  using an InGaAsP laser", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, pp. 6499-6502, 1991.

Jolly G. S., D. J. McKenney, D. L. Singleton, G. Paraskevopoulos, and A. R. Bossard "Rate constant and mechanism for the reaction of hydroxyl radical with formic acid", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, pp. 6557-6562, 1986.

## -K-

Kalberer M., D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A.S.H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi, and U. Baltensperger "Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols", *Science*, vol. 303, pp. 1659-1662, 2004.

Karl M., T. Brauers, H.-P. Dorn, F. Holland, M. Komenda, D. Poppe, F. Rohrer, L. Rupp, A. Schaub, and A. Wahner "Kinetic Study of the OH-isoprene and O<sub>3</sub>-isoprene reaction in the atmosphere simulation chamber, SAPHIR", *Geophysical Research Letters*, vol. 31, pp. 5117-5121, 2004.

Kastler A. "Atomes à l'intérieur d'un interféromètre Pérot-Fabry", *Applied Optics*, vol. 1, pp. 17-24, 1962.

Kasyutich V. L., C. E. Canosa-Mas, C. Pfrang, S. Vaughan, and R. P. Wayne "Off-axis continuous-wave cavity-enhanced absorption spectroscopy of narrow-band and broadband absorbers using red diode lasers", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 75, pp. 755-761, 2002.

- Kavouras, I.G., N. Mihalopoulos, and E.G. Stephanou "Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: in situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests", *Environmental Science and Technology*, vol. 33, pp. 1028-1037, 1999.
- Khare P., N. Kumar, K. M. Kumari, and S. S. Srivastava "Atmospheric formic and acetic acids: an overview", *Reviews of Geophysics*, vol. 37, pp. 227-248, 1999.
- King M. D., E. M. Dick, and W. R. Simpson "A new method for the atmospheric detection of the nitrate radical ( $\text{NO}_3$ )", *Atmospheric Environment*, vol. 34, pp. 685-688, 2000.
- Kleine D., S. Stry, J. Lauterbach, K. Kleinermanns, and P. Hering "Measurement of the absolute intensity of the fifth CH stretching overtone of benzene using cavity ring-down spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, vol. 312, pp. 185-190, 1999.
- Klotz B., S. Sorensen, I. Barnes, K. H. Becker, T. Eitzkorn, R. Volkamer, U. Platt, K. Wirtz, and M. Martin-Reviejo "Atmospheric oxydation of toluene in a large-volume outdoor photoreactor: in situ determination of ring-retaining product yields", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, pp. 10289-10299, 1998.
- Koch B. "Atmospheric traces monitoring using cavity ringdown spectroscopy", Thesis, Faculté des sciences de l'environnement et technologie des processus - Université technique de Brandebourg, 142 p., 2003.
- Kogelnik H. and T. Li "Laser beams and resonators", *Applied Optics*, vol. 5, pp. 1550-1567, 1966.
- Kosterev A. A., A. L. Malinovsky, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho "Cavity ringdown spectroscopic detection of nitic oxide with a continuous-wave quantum-cascade laser", *Applied Optics*, vol. 40, pp. 5522-5529, 2001.
- L-
- Lauterbach J., D. Kleine, K. Kleinermanns, and P. Hering "Cavity-ring-down spectroscopic studies of  $\text{NO}_2$  in the region around 613 nm", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 71, pp. 873-876, 2000.
- Laval-Szopa S. "Développement d'une chaîne automatique d'écriture de schémas chimiques explicites et réduits adaptés à l'étude de la pollution photooxydante aux différentes échelles", Thèse, Université de Paris Val de Marne - Paris XII, 248 p., 2003.
- Le Bras G., K. H. Becker, R. A. Cox, G. K. Moortgat, H. W. Sidebottom, R. Zellner, I. Barnes, and R. P. Wayne "Chemical processes in atmospheric oxidation. Laboratory studies of chemistry related to tropospheric ozone", Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- Le Cloirec P. "Les Composés Organiques Volatils (COV) dans l'environnement", ed. Tec & Doc - Lavoisier, 734 p., 1998.

- Lee D. S., I. Kohler, E. Grobler, F. Rohrer, R. Sausen, L. Gallardo-Klenner, J. G. J. Olivier, F. J. Dentener, and A. F. Bouwman "Estimations of global NO<sub>x</sub> emissions and their uncertainties", *Atmospheric Environment*, vol. 31, pp. 1735-1749, 1997.
- Lee X., D. Qin, G. Jiang, and H. Zhou "Determination of light carboxylic acids in snow and ice from mountain glaciers", *Cold Regions Science and Technology*, vol. 34, pp. 127-134, 2002.
- Lefson A. S., J. D. Husar, and R. B. Husar "Estimating historical anthropogenic global sulfur emission patterns for the period 1850-1990", *Atmospheric Environment*, vol. 33, pp. 3435-3444, 1999.
- Lehmann K. K. "Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection", *U. S. Patent N° 5 528 040*, p. 11, 1996.
- Littman M. G. and H. J. Metcalf "Spectrally narrow pulsed dye laser without beam expander", *Applied Optics*, vol. 17, pp. 2224-2227, 1978.
- Liu D. H. F., B. G Liptak, and P. A. Bovis "Environmental engineers' handbook", Second edition, Lewis, Boca Raton (USA), 1435 p., 1997.

## -M-

- Magneron I. "Cinétiques et mécanismes de photooxydation atmosphérique de composés oxygénés (aldéhyde insaturés, hydroxyaldéhyde, diol, hydroxycétone et alcool aromatique)", Thèse, Université d'Orléans, 180 p., 2001.
- Mann M. E., R. S. Bradley, and M. K. Hughes "Northern hemisphere temperatures during the past millennium: inferences, uncertainties, and limitations", *Geophysical Research Letters*, vol. 26, pp. 759-762, 1999.
- Maurer T., H. Hass, I. Barnes, and K. H. Becker "Kinetic and product study of the atmospheric photooxydation of 1,4-dioxane ethylene glycol diformate", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, pp. 5032-5039, 1999.
- Mauzerall D. L. and X. Wang "Protecting agricultural crops from the effects of tropospheric ozone exposure-reconciling science and standard setting in the United States, Europe and Asia", *Annual Review of Energy and Environment*, vol. 26, pp. 237-268, 2001.
- Mazurenka M. I., B. L. Fawcett, J. M. F. Elks, D. E. Shallcross, and A. J. Orr-Ewing "410-nm diode laser cavity ring-down spectroscopy for trace detection of NO<sub>2</sub>", *Chemical Physics Letters*, vol. 367, pp. 1-9, 2003.
- McClenny W. A., J. D. Pleil, G. F. Evans, K. D. Oliver, M. W. Holdren, and W. T. Winberry "Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air", *Journal of the Air and Waste Management Association*, vol. 41, pp. 1308-1318, 1991.

- Meier R. R., G. P. Anderson, C. A. Cantrell, L. A. Hall, J. Lean, K. Minschwaner, R. E. Shetter, E. P. Shettle, and K. Stamnes "Actinic radiation in the terrestrial atmosphere", *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, vol. 59, pp. 2111-2157, 1997.
- Mellouki A., G. Le Bras, and H. Sidebottom "Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase", *Chemical Reviews*, vol. 103, pp. 5077-5099, 2003.
- Menzel L., A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, and W. Urban "Spectroscopic detection of biological NO with a quantum cascade laser", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 72, pp. 859-863, 2001.
- Mercier X. "Mesure de concentrations absolues d'espèces réactives minoritaires dans les flammes par la technique d'absorption cavity ring-down spectroscopy (CRDS)", Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille I, 210 p., 2000.
- Mes J., M. Leblans, and W. Hogervorst "Single-longitudinal-mode optical parametric oscillator for spectroscopic applications", *Optics Letters*, vol. 27, pp. 1442-1444, 2002.
- Metsälä M., S. Yang, O. Vahtien, D. Permogorov, and L. Halonen "High-resolution cavity ring-down study of acetylene between 12260 and 12380  $\text{cm}^{-1}$ ", *Chemical Physics Letters*, vol. 346, pp. 373-378, 2001.
- Moortgat G. K. "Important photochemical processes in the atmosphere", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 73, pp. 487-490, 2001.
- Morville J. "Injection des cavités optiques de haute finesse par laser à diode – Application à la CW-CRDS et à la détection de traces atmosphériques", Thèse, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 302 p., 2001.
- Mürtz M., T. Kayser, D. Kleine, S. Stry, P. Hering, and W. Urban "Recent developments on cavity ring-down spectroscopy with tunable cw lasers in the mid-infrared", *Proceedings of SPIE*, vol. 3758, pp. 53-61, 1999.
- Mürtz M., D. Kleine, S. Stry, H. Dahnke, P. Hering, J. Lauterbach, K. Kleinermanns, W. Urban, H. Ehlers, and D. Ristau "Ultra-sensitive trace gas monitoring with a CW ring-down spectrometer", *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 4, pp. 61-67, 2002.
- N-
- Narukawa M., K. Kawamura, S. M. Li, and J. W. Bottenheim "Dicarboxylic acids in the Arctic aerosols and snowpacks collected during ALERT 2000", *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 2491-2499, 2002.
- Naus H. "Cavity ring-down spectroscopy on atmospheric molecules", Thèse, Université d'Amsterdam, 96 p., 2001.

Naus H., I. H. M. Van Stokkum, W. Hogervorst, and W. Ubachs "Quantitative analysis of decay transients applied to a multimode pulsed cavity ringdown experiment", *Applied Optics*, vol. 40, pp. 4416-4426, 2001.

Ninomiya Y., S. Hashimoto, M. Kawasaki, and T. J. Wallington "Cavity ring-down study of BrO radicals: kinetics of the Br + O<sub>3</sub> reaction and rate of relaxation of vibrationally excited BrO by collisions with N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>", *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 32, pp. 125-130, 2000.

NIST National Institute of Standards and Technology "SRM 2517a data files", <https://srms.nist.gov/certificates/documents>, site visité le 11 décembre 2003.

## -O-

Oh D. B. and D. C. Hovde "Wavelength-modulation detection of acetylene with a near-infrared external-cavity diode laser", *Applied Optics*, vol. 34, pp. 7002-7005, 1995.

O'Keefe A. and D. A. G. Deacon "Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources", *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, pp. 2544-2551, 1988.

O'Keefe A. "Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption", *Chemical Physics Letters*, vol. 293, pp. 331-336, 1998.

O'Keefe A., J. J. Scherer, and J. B. Paul "Cw integrated cavity output spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, vol. 307, pp. 343-349, 1999.

Olivier J. G. J., A. F. Bouwman, K. W. Van der Hock, and J. J. M. Berdowski "Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in 1990", *Environmental Pollution*, vol. 102 - Supplement 1, pp. 135-148, 1998.

Olkhov R. V., Q. Li, M. C. Osborne, and I. W. M. Smith "Branching ratios for competing channels in the reaction of HO<sub>2</sub> radicals with NO", *Physical Chemistry and Chemical Physics*, vol. 3, pp. 4522-4528, 2001.

## -P-

Paldus B. A., C. C. Harb, T. G. Spence, B. Wilke, J. Xie, J. S. Harris, and R. N. Zare "Cavity-locked ring-down spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 3991-3997, 1998.

Pankow J. F., J. H. Seinfeld, W. E. Asher, and G. B. Erdaos "Modeling the formation of secondary organic aerosol: 1. The application of theoretical principles to measurements obtained in the  $\alpha$ -pinene-,  $\beta$ -pinene-, sabinene-,  $\Delta^3$ -carene-, and cyclohexene-ozone systems, *Environmental Science and Technology*, vol. 35, pp. 1164-1172, 2001.

- Parkes A. M., B. L. Fawcett, R. E. Austin, S. Nakamichi, D. E. Shallcross, and A. J. Orr-Ewing "Trace detection of volatile organic compounds by diode laser cavity ring-down spectroscopy", *The Analyst*, vol. 128, pp. 960-965, 2003.
- Paul J. B., L. Lapson, and J. G. Anderson "Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment", *Applied Optics*, vol. 40, pp. 4904-4910, 2001.
- Paulsen D., J. Dommen, M. Kalberer, A. S. H. Prevot, R. Richter, M. Sax, M. Steinbacher, E. Weingartner, and U. Baltensperger "Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5 trimethylbenzene-NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics", *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp. 2668-2678, 2005.
- Paulson S. E. and J. J. Orlando "The reactions of ozone with alkenes: An important source of HO<sub>x</sub> in the boundary layer", *Geophysical Research Letters*, vol. 23, pp. 3727-3730, 1996.
- Peeters J., G. Fantechi, and L. Vereecken "A generalized structure-activity relationship for the decomposition of (substituted) alkoxy radicals", *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 48, pp. 59-80, 2004.
- Pennequin-Cardinal A. " Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les Composés Organiques Volatils dans l'air intérieur", Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille – Lille I, 390 p., 2005.
- Petit J. R., J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Berkov, J. -M. Bernola, I. Basile, M. Benders, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delayque, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pépin, C. Ritz, E. Saltzman, and M. Stienenard "Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica", *Nature*, vol. 399, pp. 429-436, 1999.
- Picquet B., B. Chebbi, J.F. Doussin, A. Monod, R. Durand-Jolibois, H. Loirat, and P. Carlier "Kinetic and mecanistic study of the reactions of OH radicals with some oxygenated VOC under simulated atmospheric conditions", *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 30, pp. 839-847, 1998.
- Picquet B. "Etude cinétique et mécanistiques de la photooxydation des acétates en atmosphère simulée", Thèse, Université Denis Diderot - Paris VII, 238 p., 2000.
- Picquet-Varrault B., J. F. Doussin, R. Durand-Jolibois, and P. Carlier "FTIR spectroscopic study of the OH-induced oxidation of two linear acetates: ethyl and n-propyl acetates", *Physical Chemistry and Chemical Physics*, vol. 3, pp. 2595-2606, 2001.
- Pillier L. "Formation du monoxyde d'azote dans des flammes prémélangées CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> - Étude expérimentale par diagnostics laser et modélisation", Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille I, 2003.

- Podola B., E. C. M. Nowack, and M. Melkonian "The use of multiple-strain algal sensor chips for the detection and identification of volatile organic compounds", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 19, pp. 1253-1260, 2004.
- Popp A., F. Müller, F. Kühnemann, S. Schiller, G. Von Basum, H. Dahnke, P. Hering, and M. Mürtz "Ultra-sensitive mid-infrared cavity leak-out spectroscopy using a cw optical parametric oscillator", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 75, pp. 751-754, 2002.
- Pratt G. C., K. Palmer, C. Y. Wu, F. Oliaei, C. Hollerbach, and M. J. Fenske "An assessment of air toxics in Minnesota", *Environmental Health Perspectives*, vol. 108, pp. 815-825, 2000.

## -Q et R-

- Rafson H. J. "Odor and VOC control handbook", New York, McGraw-Hill, 800 p., 1998.
- Ricci L., M. Weidemüller, T. Esslinger, A. Hemmerich, C. Zimmermann, V. Vuletic, W. König, and T. W. Hänsch "A compact grating-stabilized diode laser system for atomic physics", *Optics Communications*, vol. 117, pp. 541-549, 1995.
- Richman B., C. Rella, E. Crosson, and B. Paldus "CRDS measures atmospheric CO<sub>2</sub>", *Laser Focus World*, vol. 40, pp. S5-S7, 2004.
- Robinson A. G., P. R. Winter, and T. S. Zwier "The singulet-triplet spectroscopy of 1,3-butadiene using cavity ring-down spectroscopy", *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, pp. 7918-7925, 2002.
- Romanini D. and K. K. Lehmann "Ringdown-cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with 6, 7, and 8 stretching quanta", *Journal of Chemical Physics*, vol. 99, pp. 6287-6301, 1993.
- Romanini D., A. A. Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel "CW cavity ring down spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, vol. 264, pp. 316-322, 1997a.
- Romanini D., A. A. Kachanov, and F. Stoeckel "Diode laser cavity ring down spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, vol. 270, pp. 538-545, 1997b.
- Romanini D., M. Chenevier, and S. Kassi "Cavités à haute finesse et diodes Telecom : haute sensibilité pour les mesures embarquées", *Colloque : Interface spectroscopie-chimie atmosphériques*, 56 p., Villeneuve d'Ascq (France), 7-8 avril 2005.
- Rothman L.S., D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner "The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 96, pp. 139-204, 2005.

Rudolph J., B. Ramacher, C. Plass-Dlmer, K. P. Mller, and R. Koppmann "The indirect determination of chlorine atom concentration in the troposphere from changes in the patterns of the non-methane hydrocarbons", *Tellus B*, vol. 49, pp. 592-601, 1997.

Ryhl-Svendsen M. and J. Glastrup "Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS", *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 3909-3916, 2002.

## -S-

Sakai K., D. Norba, Y. Mi, E. Shibata, M. Kamijima, T. Yamada, and Y. Takeuchid " A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds", *Environmental Research*, vol. 94, pp. 75-85, 2004.

Sander S. P., R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, R. E. Huie, V. L. Orkin, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, and B. J. Finlayson-Pitts "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric studies", Evaluation No. 14, *JPL Publication 02-25*; JPL Pasadena, CA, 2003.

Sappey A. D., E. S. Hill, T. Settersten, and M. A. Linne "Fixed-frequency cavity ringdown diagnostic for atmospheric particulate matter", *Optics Letters*, vol. 23, pp. 954-956, 1998.

Scherer J. J., D. Voelkel, D. J. Rakestraw, J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, and A. O'Keefe "Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS)", *Chemical Physics Letters*, vol. 245, pp. 273-280, 1995.

Scherer J. J., J. B. Paul, A. O'Keefe, and R. J. Saykally "Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: history, development, and application to pulsed molecular beams", *Chemical Review*, vol. 97, pp. 25-51, 1997.

Schoemaeker-Moreau C. "Diagnostics laser dans une flamme de diffusion : imagerie quantitative de nanoparticules de suies et d'espèces majoritaires et minoritaires", Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille I, 244 p., 2002.

Schulz K. J. and W. R. Simpson "Frequency-matched cavity ring-down spectroscopy", *Chemical Physics Letters*, vol. 297, pp. 523-529, 1998.

Seinfeld J. H. and S. N. Pandis "Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change", John Wiley and Sons, 1380 p., 1997.

Seinfeld J. H., G. B. Erdakos, W. E. Asher, and J. F. Pankow "Modeling the formation of Secondary Organic Aerosol (SOA). 2. The predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the  $\alpha$ -pinene-,  $\beta$ -pinene-, sabinene-,  $\Delta^3$ -carene-, and cyclohexene-ozone systems", *Environmental Science and Technology*, vol. 35, pp. 1806-1817, 2001.

- Shorten R. A., Y. B. He, and B. J. Orr "Swept-cavity ringdown absorption spectroscopy: Put your laser light in and shake it all about", *Australian Journal of Chemistry*, vol. 56, pp. 219-231, 2003.
- Sicard P., Coddeville P., S. Sauvage, and J. C. Galloo "Trends surface ozone background levels at rural stations in France over the 1995-2003 period", *The changing chemical climate of the European atmosphere, first ACCENT Symposium*, 283 p., Urbino (Italy), 12-16 september 2005.
- Siegman A. E. "Lasers", University Science Books, Mill Valley, Californie, 1283 p., 1986.
- Singh H. B., M. Kanakidou, P. J. Crutzen, and D. J. Jacob "High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere", *Nature*, vol. 378, pp. 50-54, 1995.
- Singleton D. L., G. Paraskevopoulos, R. S. Irwin, G. S. Jolly, and D. J. McKenney "Rate and mechanism of the reactions of hydroxyl radicals with formic and deuteriated formic acids", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, pp. 7786-7790, 1988.
- Singleton D. L., G. Paraskevopoulos, and R. S. Irwin "Rates and mechanism of the reactions of hydroxyl radicals with acetic, deuterated acetic, and propionic acids in the gas phase", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, pp. 5248-5251, 1989.
- Sirju A. P., and P. B. Shepson, P.B. "Laboratory and field investigation of the DNPH cartridge technique for the measurement of atmospheric carbonyl compounds", *Environmental Science and Technology*, vol. 29, pp. 384-392, 1995.
- Smith D. F., T. E. Kleindienst, and C. D. McIver "Primary product distributions from the reaction of OH with m-, p-xylene and 1,3,5-trimethylbenzene", *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 34, pp. 339-364, 1999.
- Smith J. D. and D. B. Atkinson "A portable pulsed cavity ring-down transmissometer for measurement of the optical extinction of the atmospheric aerosol", *The Analyst*, vol. 126, pp. 1216-1220, 2001.
- Sneep M., S. Hannemann, E. J. van Duijn, and W. Ubachs "Deep-ultraviolet cavity ringdown spectroscopy", *Optics Letters*, vol. 29, pp. 1378-1380, 2004.
- Spuler S., M. Linne, A. Sappey, and S. Snyder "Development of a cavity ringdown laser absorption spectrometer for trace levels of mercury", *Applied Optics*, vol. 39, pp. 2480-2486, 2000.
- Srivastava A. K. "Detection of volatile organic compounds (VOCs) using SnO<sub>2</sub> gas-sensor array and artificial neural network", *Sensors and Actuators B*, vol. 96, pp. 24-37, 2003.
- Staak M., E. W. Gash, D.S. Venables, and A.A. Ruth "The rotationally-resolved absorption spectrum of formaldehyde from 6547 to 6804 cm<sup>-1</sup>", *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 229, pp. 115-121, 2005.

Stacewicz T., S. Chudzynski, A. Czyzewski, K. Ernst, G. Karasinski, A. Pietruczuk, W. Skubiszak, and K. Stelmasczyk "Studies of physical processes in the Earth's atmosphere", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 68, pp. 57-63, 2003.

Strawa A. W., R. Castaneda, T. Owano, D. S. Bear, and B. A. Paldus "The measurement of aerosol optical properties using continuous wave cavity ring-down techniques", *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, vol. 20, pp. 454-465, 2003.

Stull R. B. "An introduction to boundary layer meteorology", *Kluwer Academic Publishers*, p. 666, 1994.

## -T-

Taylor W. D., T. D. Allston, M. J. Moscato, G. B. Fazekas, R. Kozlowski, and G. A. Takacs "Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methyl nitrite and methyl nitrate", *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 12, pp. 231-240, 1980.

Tertois S. "Réduction des effets des non-linéarités dans une modulation multiporteuse à l'aide de réseaux de neurones", Thèse, Université de Rennes I, 174 p., 2003.

Thompson J. E., B. W. Smith, and J. D. Winefordner "Monitoring atmospheric particulate matter through cavity ring-down spectroscopy", *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 1962-1967, 2002.

Tomas A., F. Troussier, and N. Locoge "Mise au point de la mesure en continu de COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air", étude LCSQA-EMD n°8, 2004.

Totschnig G., D. S. Baer, J. Wang, F. Winter, H. Hofbauer, and R. K. Hanson "Multiplexed continuous-wave diode-laser cavity ringdown measurements of multiple species", *Applied Optics*, vol. 39, pp. 2009-2016, 2000.

Tranchant J. "Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse", Paris - France, Edition Masson, 3<sup>ème</sup> édition, 504 p., 1982.

Troussier F. and N. Locoge "Caractérisation du comportement spatio-temporel des composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine", étude LCSQA-EMD n°9, 2004.

Tukey J. W. "Exploratory Data Analysis", Massachusetts - Etats-Unis, Edition Addison-Wesley, 688 p., 1977.

Turpin E. "Cinétique et mécanisme de dégradation de trois composés organiques volatils : l'acétone, le phénol et le catéchol", Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille I, 228 p., 2004.

Tyndall G. S., R. A. Cox, C. Granier, R. Lescaux, G. K. Moortgat, M. J. Pilling, A. R. Ravishankara, and T. J. Wallington "Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals", *Journal of Geophysical Research*, vol. 106, pp. 12157-12182, 2001.

Tyndall G. S., A. S. Pimentel, and J. J. Orlando "Temperature dependence of the alpha-ester rearrangement reaction", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, pp. 6850-6856, 2004.

Tyndall G. S., Personal communication, 2005.

## -U et V-

Van Der Veken B. J., R. Maas, G. A. Guirgis, H. D. Stidham, T. G. Sheehan, and J. R. Durig "Infrared spectrum, ab initio calculations, barriers to internal rotation, and structural parameters for methyl nitrite", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, pp. 4029-4039, 1990.

Vasudev R., A. Usachev, and W. R. Dunsford "Detection of toxic compounds by cavity ring-down spectroscopy", *Environmental Science and Technology*, vol. 33, pp. 1936-1939, 1999.

## -W-

Wächter H., Vogler D. E., and M. W. Sigrist "Near-infrared cavity ringdown spectroscopy for industrial process monitoring applications", *4th Cavity Ring Down User Meeting*, Heeze (Nederland), 7-8 october 2004.

Wang L. and J. Zhang "Detection of nitrous acid by cavity ring-down spectroscopy", *Environmental Science and Technology*, vol. 34, pp. 4221-4227, 2000.

Wang X. and D. L. Mauzerall "Characterizing distributions of surface ozone and its impact on grain production in China, Japan and South Korea: 1990 and 2020", *Atmospheric Environment*, vol. 38, pp. 4383-4402, 2004.

Warneke C., C. van der Veen, S. Luxembourg, J. A. de Gouw, and A. Kok "Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison", *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 207, pp. 167-182, 2001.

Wayne R. P., I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. LeBras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, and H. Sidebottom "The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere", *Atmospheric Environment part A*, vol. 25, pp. 1-203, 1991.

Wheeler M. D., S. M. Newman, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold "Cavity ring-down spectroscopy", *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 94, pp. 337-351, 1998.

## -X à Z-

Yao X., M. Fang, C. K. Chan, K. F. Ho, and S. C. Lee "Characterization of dicarboxylic acids in PM2.5 in Hong-Kong", *Atmospheric Environment*, vol. 38, pp. 963-970, 2004.

Zalicki P. and R. N. Zare "Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements", *Journal of Chemical Physics*, vol. 102, pp. 2708-2717, 1995.

Zhu L. and T. J. Cronin "Photodissociation of benzaldehyde in the 280-308 nm region", *Chemical Physics Letters*, vol. 317, pp. 227-231, 2000.

# Annexes

# Sommaire des Annexes

	<b>Page</b>
<b>Annexe A</b> : Tableau comparatif des réactivités et durées de vie de certains COV dans l'atmosphère vis-à-vis de OH, NO <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> et de la photolyse	211
<b>Annexe B</b> : Réaction de synthèse du nitrite de méthyle (CH <sub>3</sub> ONO)	213
<b>Annexe C</b> : Différentes variantes de la technique CRDS	215
<b>Annexe D</b> : Critère de stabilité d'une cavité optique	219
<b>Annexe E</b> : Plan des logements pour les miroirs de la cavité (d'après Romanini) et pièces de stabilisation de la cavité	221
<b>Annexe F</b> : Plans de la cellule de mesure en Pyrex et des pièces de jonction cellule-logement miroir	225
<b>Annexe G</b> : Détermination expérimentale de la divergence d'un faisceau laser	227
<b>Annexe H</b> : Détail des calculs permettant de déterminer la position des lentilles pour le mode-matching	229
<b>Annexe I</b> : Analyse des données par la méthode des boîtes à moustaches	233
<b>Annexe J</b> : Schéma de montage pour le prélèvement du mélange réactionnel gazeux et principe de l'analyse en chromatographie ionique	235
<b>Annexe K</b> : Acte de congrès, résumés et publication soumise à Applied Physics B	239

## Annexe A : Tableau comparatif des réactivités et durées de vie de certains COV dans l'atmosphère vis-à-vis de OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> et de la photolyse

Composés	k <sub>OH</sub> (cm <sup>3</sup> /molec.s)	k <sub>NO<sub>3</sub></sub> (cm <sup>3</sup> /molec.s)	k <sub>O<sub>3</sub></sub> (cm <sup>3</sup> /molec.s)	k <sub>photolyse</sub> (s <sup>-1</sup> )	τ <sub>OH</sub>	τ <sub>NO<sub>3</sub></sub>	τ <sub>O<sub>3</sub></sub>	τ <sub>phot</sub>
<b>ALCANES</b>								
Méthane	6,40.10 <sup>-15</sup>	1,00.10 <sup>-18</sup>	<1,00.10 <sup>-23</sup>	-	2,5 ans	63,4 ans	>4500 ans	-
Ethane	2,48.10 <sup>-13</sup>	1,00.10 <sup>-17</sup>	<1,00.10 <sup>-23</sup>	-	23,3 jrs	6,3 ans	>4500 ans	-
Propane	1,09.10 <sup>-12</sup>	7,00.10 <sup>-17</sup>	<1,00.10 <sup>-23</sup>	-	5,3 jrs	330,7 jrs	>4500 ans	-
Butane	2,36.10 <sup>-12</sup>	4,59.10 <sup>-17</sup>	<1,00.10 <sup>-23</sup>	-	2,5 jrs	1,4 ans	>4500 ans	-
2-methylpropane	2,12.10 <sup>-12</sup>	1,06.10 <sup>-16</sup>	<1,00.10 <sup>-23</sup>	-	2,7 jrs	218,4 jrs	>4500 ans	-
Hexane	5,20.10 <sup>-12</sup>	1,10.10 <sup>-16</sup>	<1,00.10 <sup>-23</sup>	-	1,1 jrs	210,4 jrs	>4500 ans	-
Cyclohexane	6,97.10 <sup>-12</sup>	1,40.10 <sup>-16</sup>	<1,00.10 <sup>-23</sup>	-	19,9 hrs	165,3 jrs	>4500 ans	-
<b>ALCENES</b>								
Ethylène	8,52.10 <sup>-12</sup>	2,05.10 <sup>-16</sup>	1,59.10 <sup>-18</sup>	-	16,3 hrs	112,9 jrs	10,4 jrs	-
Propène	2,63.10 <sup>-11</sup>	9,49.10 <sup>-15</sup>	1,01.10 <sup>-17</sup>	-	5,3 hrs	2,4 jrs	1,6 jrs	-
1-butène	3,14.10 <sup>-11</sup>	1,35.10 <sup>-14</sup>	9,64.10 <sup>-18</sup>	-	4,4 hrs	1,7 jrs	1,7 jrs	-
cis-2-butène	5,64.10 <sup>-11</sup>	3,52.10 <sup>-13</sup>	1,25.10 <sup>-16</sup>	-	2,5 hrs	1,6 hrs	3,2 hrs	-
trans-2-butène	6,40.10 <sup>-11</sup>	3,90.10 <sup>-13</sup>	1,90.10 <sup>-16</sup>	-	2,2 hrs	1,4 hrs	2,1 hrs	-
1-hexène	3,70.10 <sup>-11</sup>	1,80.10 <sup>-14</sup>	1,13.10 <sup>-17</sup>	-	3,8 hrs	1,3 jrs	1,5 jrs	-
1,3-butadiène	6,66.10 <sup>-11</sup>	1,00.10 <sup>-13</sup>	6,30.10 <sup>-18</sup>	-	2,1 hrs	5,6 hrs	2,6 jrs	-
Cyclohexène	6,77.10 <sup>-11</sup>	5,10.10 <sup>-13</sup>	8,10.10 <sup>-17</sup>	-	2,1 hrs	1,1 hrs	4,9 hrs	-
<b>ALCENES Biogéniques</b>								
Isoprène	1,00.10 <sup>-10</sup>	1,00.10 <sup>-12</sup>	1,20.10 <sup>-17</sup>	-	1,4 hrs	33,3 min	1,4 jrs	-
α-pinène	5,23.10 <sup>-11</sup>	6,16.10 <sup>-12</sup>	8,40.10 <sup>-17</sup>	-	2,7 hrs	5,4 min	4,7 hrs	-
β-pinène	7,43.10 <sup>-11</sup>	2,51.10 <sup>-12</sup>	1,50.10 <sup>-17</sup>	-	1,9 hrs	13,3 min	1,1 jrs	-
Sabinène	1,17.10 <sup>-10</sup>	1,00.10 <sup>-11</sup>	8,30.10 <sup>-17</sup>	-	1,2 hrs	3,3 min	4,8 hrs	-
<b>AROMATIQUES</b>								
Benzène	1,22.10 <sup>-12</sup>	3,00.10 <sup>-17</sup>	1,70.10 <sup>-22</sup>	-	4,7 jrs	2,1 ans	266,3 ans	-
Toluène	5,63.10 <sup>-12</sup>	7,00.10 <sup>-17</sup>	4,10.10 <sup>-22</sup>	-	24,7 hrs	330,7 jrs	110,4 ans	-
Ethylbenzène	7,00.10 <sup>-12</sup>	6,00.10 <sup>-16</sup>	-	-	19,8 hrs	38,6 jrs	-	-
o-xylène	1,36.10 <sup>-11</sup>	4,10.10 <sup>-16</sup>	1,70.10 <sup>-21</sup>	-	10,2 hrs	56,5 jrs	26,6 ans	-
m-xylène	2,31.10 <sup>-11</sup>	2,60.10 <sup>-16</sup>	8,50.10 <sup>-22</sup>	-	6,0 hrs	89,0 jrs	53,3 ans	-
p-xylène	1,43.10 <sup>-11</sup>	5,00.10 <sup>-16</sup>	1,40.10 <sup>-21</sup>	-	9,7 hrs	46,3 jrs	32,3 ans	-
<b>AROMATIQUES Oxygénés</b>								
Phénol	2,63.10 <sup>-11</sup>	3,78.10 <sup>-12</sup>	-	-	5,3 hrs	8,8 min	-	-
o-crésol	4,20.10 <sup>-11</sup>	1,37.10 <sup>-11</sup>	2,60.10 <sup>-19</sup>	-	3,3 hrs	2,4 min	63,6 jrs	-
m-crésol	6,40.10 <sup>-11</sup>	9,74.10 <sup>-12</sup>	1,90.10 <sup>-18</sup>	-	2,2 hrs	3,4 min	8,7 jrs	-
p-crésol	4,70.10 <sup>-11</sup>	1,07.10 <sup>-11</sup>	4,70.10 <sup>-19</sup>	-	3,0 hrs	3,1 min	35,2 jrs	-

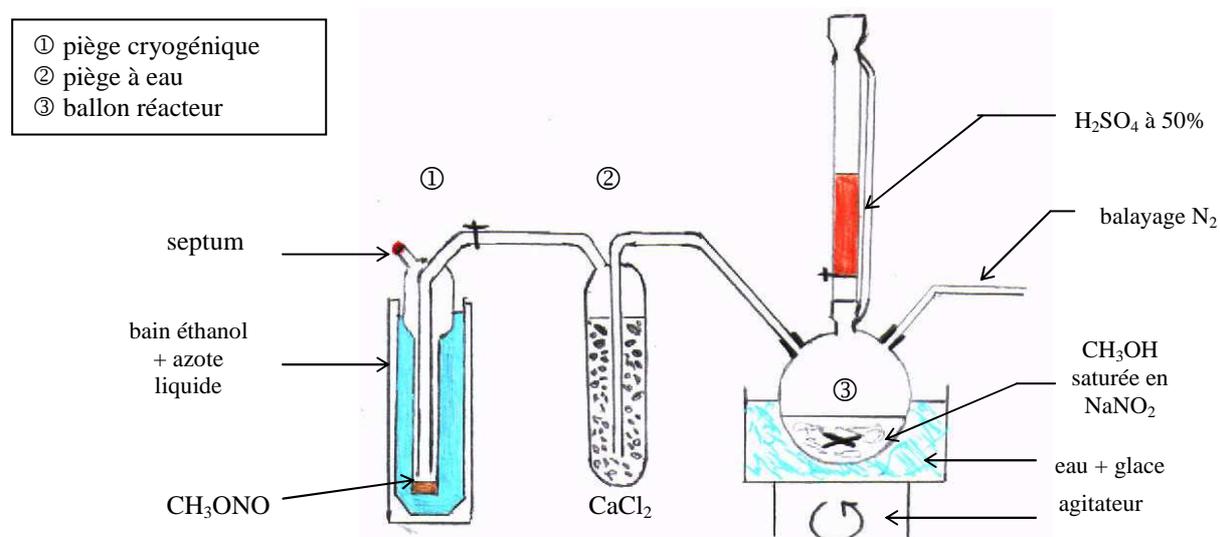
Composés	$k_{OH}$ ( $cm^3/molec.s$ )	$k_{NO_3}$ ( $cm^3/molec.s$ )	$k_{O_3}$ ( $cm^3/molec.s$ )	$k_{photolyse}$ ( $s^{-1}$ )	$\tau_{OH}$	$\tau_{NO_3}$	$\tau_{O_3}$	$\tau_{phot}$
<b>ALDEHYDES</b>								
Formaldehyde	$9,37.10^{-12}$	$5,60.10^{-16}$	$<1,00.10^{-20}$	$6,90.10^{-5}$	14,8 hrs	41,3 jrs	>4,5 ans	4,0 hrs
Acétaldéhyde	$1,50.10^{-11}$	$2,70.10^{-15}$	$<1,00.10^{-20}$	$2,90.10^{-6}$	9,3 hrs	8,6 jrs	>4,5 ans	4,0 jrs
Propanal	$2,00.10^{-11}$	$6,50.10^{-15}$	$<1,00.10^{-20}$	$1,10.10^{-5}$	6,9 hrs	3,6 jrs	>4,5 ans	1,1 jrs
Butanal	$2,40.10^{-11}$	$1,10.10^{-14}$	$<1,00.10^{-20}$	$1,00.10^{-5}$	5,8 hrs	2,1 jrs	>4,5 ans	1,2 jrs
2-méthylpropanal	$2,60.10^{-11}$	$1,10.10^{-14}$	$<1,00.10^{-20}$	$3,70.10^{-5}$	5,3 hrs	2,1 jrs	>4,5 ans	7,5 hrs
Hexanal	$3,00.10^{-11}$	$1,60.10^{-14}$	$<1,00.10^{-20}$	$1,65.10^{-5}$	4,6 hrs	1,4 jrs	>4,5 ans	16,8 hrs
Benzaldehyde	$1,20.10^{-11}$	$2,40.10^{-15}$	$<1,00.10^{-20}$	$1,93.10^{-7}$	11,6 hrs	9,6 jrs	>4,5 ans	60,0 jrs
<b>CETONES</b>								
Acétone	$1,70.10^{-13}$	$3,00.10^{-17}$	$<1,00.10^{-20}$	$1,50.10^{-5}$	34,0 jrs	2,1 ans	>4,5 ans	18,5 hrs
2-butanone	$1,22.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	4,7 jrs	-	>4,5 ans	-
2-pentanone	$4,40.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	$8,60.10^{-6}$	1,3 jrs	-	>4,5 ans	-
3-pentanone	$2,00.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	2,9 jrs	-	>4,5 ans	-
Cyclohexanone	$6,40.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	21,7 hrs	-	>4,5 ans	-
<b>ESTERS</b>								
Acétate de méthyle	$3,45.10^{-13}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	16,8 jrs	-	>4,5 ans	-
Acétate d'éthyle	$1,60.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	3,6 jrs	-	>4,5 ans	-
Propanoate de méthyle	$1,03.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	5,6 jrs	-	>4,5 ans	-
Propanoate d'éthyle	$2,14.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	2,7 jrs	-	>4,5 ans	-
<b>ACIDES CARBOXYLIQUES</b>								
Acide formique	$4,50.10^{-13}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	12,9 jrs	-	>4,5 ans	-
Acide acétique	$8,00.10^{-13}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	7,2 jrs	-	>4,5 ans	-
Acide propanoïque	$1,20.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	4,8 jrs	-	>4,5 ans	-
<b>ALCOOLS</b>								
Méthanol	$9,40.10^{-13}$	$1,30.10^{-16}$	$<1,00.10^{-20}$	-	6,2 jrs	178,1 jrs	>4,5 ans	-
Ethanol	$3,20.10^{-12}$	$2,00.10^{-15}$	$<1,00.10^{-20}$	-	1,8 jrs	11,6 jrs	>4,5 ans	-
1-propanol	$5,80.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	23,9 hrs	-	>4,5 ans	-
2-propanol	$5,10.10^{-12}$	$1,40.10^{-15}$	$<1,00.10^{-20}$	-	27,2 hrs	16,5 jrs	>4,5 ans	-
1-hexanol	$1,50.10^{-11}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	9,3 hrs	-	>4,5 ans	-
Cyclohexanol	$1,90.10^{-11}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	7,3 hrs	-	>4,5 ans	-
<b>ETHERS</b>								
Diméthyléther	$2,80.10^{-12}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	2,1 jrs	-	>4,5 ans	-
Diéthyléther	$1,31.10^{-11}$	-	$<1,00.10^{-20}$	-	10,6 hrs	-	>4,5 ans	-

Les constantes de vitesse sont issues de Doussin (1998), de Atkinson et Arey (2003) et de Laval-Szopa (2003). Les durées de vie sont calculées en utilisant les concentrations suivantes :  $[OH] = 2.10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup>,  $[NO_3] = 5.10^8$  molécule.cm<sup>-3</sup>,  $[O_3] = 7.10^{11}$  molécule.cm<sup>-3</sup>. Les constantes de vitesse de photodissociation ont été mesurées dans la chambre de simulation atmosphérique de Valence et sont issues de Atkinson (2000) et de Moortgat (2001).

## Annexe B : Réaction de synthèse du nitrite de méthyle ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ )

Le nitrite de méthyle  $\text{CH}_3\text{ONO}$  est préparé comme décrit par Taylor *et al.* (1980) par réaction de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 50% sur du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  saturé par du nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$ . Un courant d'azote pur entraîne le gaz issu de la réaction, le  $\text{CH}_3\text{ONO}$ , vers un barboteur contenant du chlorure de calcium anhydre  $\text{CaCl}_2$ . Le nitrite de méthyle est ensuite cryopiégé dans un bain éthanol-azote liquide à  $-70^\circ\text{C}$  environ (cf. Figure B.1). Le piège est recouvert de papier aluminium et stocké au congélateur à  $-20^\circ\text{C}$  dans le noir jusqu'à utilisation.

N. B. : On obtient un liquide de couleur jaune le  $\text{CH}_3\text{ONO}$  synthétisé n'est probablement pas pur étant donné qu'il reste liquide en dessous de sa température de fusion. Turpin (2004) a notamment noté que le liquide synthétisé contenait des traces de méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  résiduelles.



*Figure B.1* : Schéma du dispositif de synthèse du nitrite de méthyle

Nous avons acquis le spectre infrarouge du nitrite de méthyle synthétisé précédemment pour le comparer à celui donné par la littérature (Van Der Veker *et al.*, 1990). La procédure d'acquisition du spectre infrarouge d'un composé gazeux est la suivante : une cellule à gaz est placée sur le banc principal de l'IRTF et un peu du produit y est injecté. Le spectre que l'on a obtenu est présenté sur la Figure B.2.

L'identification des raies d'absorption principales confirme la structure moléculaire du nitrite de méthyle.

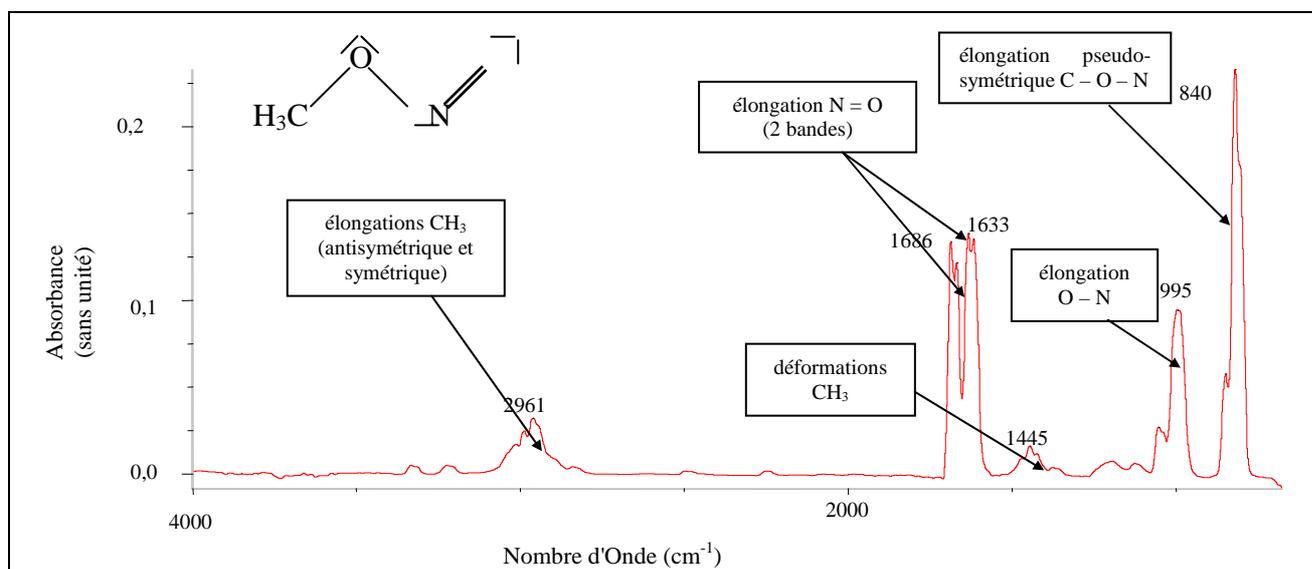


Figure B.2 : Spectre d'absorption IR du CH<sub>3</sub>ONO synthétisé au laboratoire et attribution des bandes principales

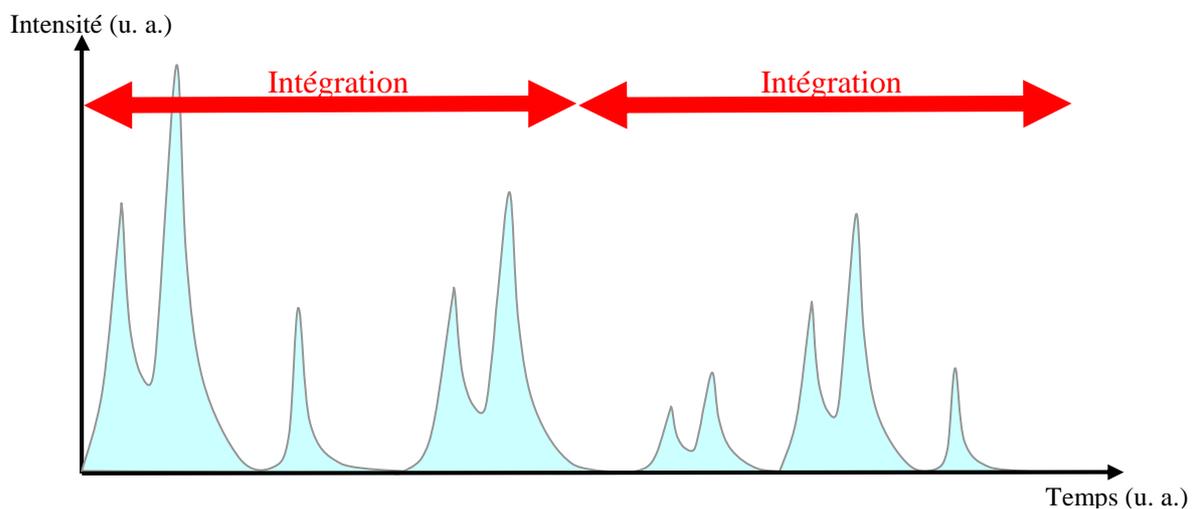
## Annexe C: Différentes variantes de la technique CRDS

Il existe des techniques dérivées de la technique CRDS qui sont aussi basées sur une cavité optique. Ces techniques présentent soit l'avantage d'être moins sensibles aux vibrations extérieures, soit d'être moins onéreuses ou plus simple à concevoir.

Dans les paragraphes qui suivent, je m'attacherai à décrire brièvement quelques unes de ces techniques et à les comparer à la CRDS.

- **CEAS ("Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy") et ICOS ("Integrated Cavity Output Spectroscopy") : des techniques d'absorption intégrée**

Cette même technique est nommée de deux façons différentes car développée simultanément par deux équipes différentes (Engeln *et al.*, 1998 ; O'Keefe, 1998 ; O'Keefe *et al.*, 1999). Il s'agit d'une évolution relativement récente de la cw-CRDS. Ici, ce n'est plus le signal de décroissance de l'intensité lumineuse qui est enregistré mais l'intensité transmise par la cavité sans jamais interrompre le faisceau laser continu et en intégrant le signal transmis sur un temps plus long correspondant à un grand nombre de coïncidences.



*Figure C.1* : Principe de mesure de la CEAS (ou ICOS)

La fréquence de balayage des modes de la cavité est choisie de façon à assurer une durée de coïncidence avec le laser suffisante pour permettre un remplissage de la cavité proche de l'équilibre.

Le signal intégré sera alors proportionnel à la valeur de l'absorption.

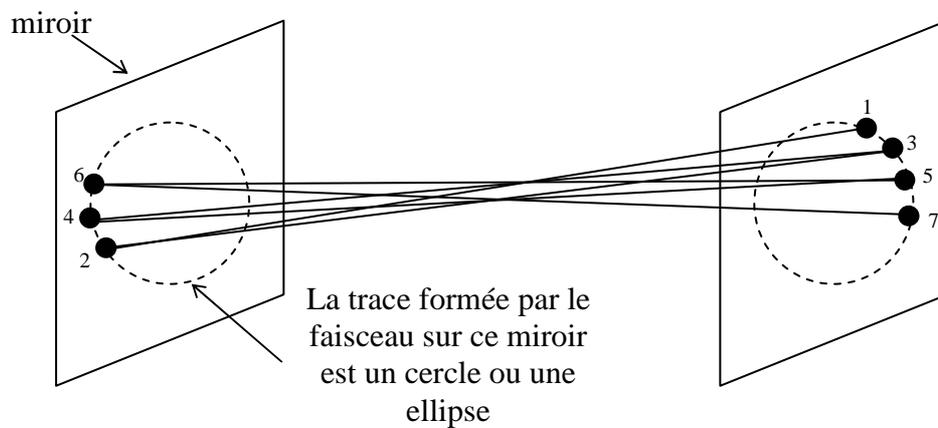
Cependant, pour remonter à cette valeur, il faut connaître le coefficient de réflectivité des miroirs qui ne peut être déterminé que par une technique comme la CRDS.

Cette technique est moins complexe à mettre en œuvre que la cw-CRDS car elle ne nécessite pas de modulateur acousto-optique ni de circuit de détection de seuil. Elle est également moins sensible aux vibrations extérieures puisque ici on se sert des coïncidences accidentelles entre le laser et les modes de la cavité.

En revanche, les sensibilités de mesures escomptées seront inférieures à celles de la CRDS puisque ici les fluctuations d'intensité du laser auront un effet direct sur les mesures.

- **CEAS avec un alignement en dehors de l'axe optique de la cavité : CEAS "off-axis"**

Cette technique très récente, introduite par Paul *et al.* (2001), combine les avantages de la spectroscopie en cellule multipassage (cellule de White ou de Herriott) et de la CEAS. Elle est basée sur un désalignement du faisceau dans la cavité (de l'ordre de 1 degré) de sorte qu'il ne revienne sur lui-même qu'après un grand nombre d'allers-retours dans la cavité.



*Figure C.2* : Parcours du faisceau lumineux dans la cavité optique dans le cas d'un alignement en dehors de l'axe

Baer *et al.* (2002) ont démontré que pour une cavité de ce type, l'intervalle spectral libre est  $n$  fois plus petit que pour une cavité classique (avec  $n$  le nombre d'allers-retours effectué par la lumière avant qu'elle ne revienne sur son point d'entrée). Il s'ensuit donc que le "peigne modal" de la cavité est beaucoup plus dense ce qui facilite l'accord entre la fréquence laser et un des modes de la cavité.

En outre, Kasyutich *et al.* (2002) mentionnent que la conception avec un alignement "hors d'axe" élimine le retour optique de la cavité sur le laser. Il n'est donc plus nécessaire d'inclure

un isolateur optique dans le montage (cet isolateur est souvent aussi coûteux qu'un laser à diode).

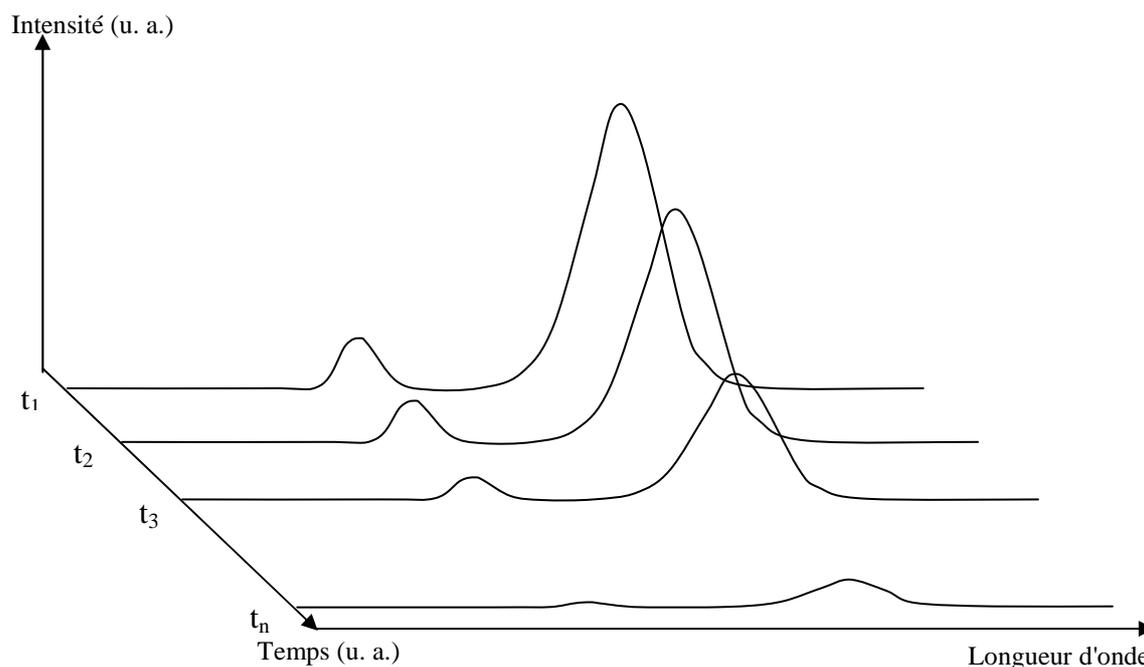
Comme en CEAS, avec cette technique, c'est l'intégrale sur un temps  $t$ , du signal en sortie de cavité qui est mesurée.

Même si cette technique n'est pas facile à mettre en œuvre (alignement du faisceau de façon à ce qu'il ne revienne sur son point d'entrée qu'après un grand nombre de traversées), lorsque la cavité est alignée, le montage est plus stable que le montage de la CEAS classique et à fortiori de la CRDS.

- **CRDS multiplexe et CRD spectrographie**

Totsching *et al.* (2000) ont développé une variante à la CW-CRDS qui leur permet de mesurer deux gaz (ou plus) quasi simultanément. Pour cela, ils utilisent deux lasers à diodes (de longueurs d'onde d'émission différentes mais permettant de garder des coefficients de réflectivité des miroirs convenables), deux modulateurs acousto-optique et un multiplexeur. Les faisceaux sont envoyés à tour de rôle vers la cavité pendant 50 ms environ. Dès lors, tout se déroule comme dans une expérience de CW-CRDS classique (remplissage de la cavité, détection d'un seuil, coupure du faisceau et enregistrement des données).

En 2001, les équipes de Ball *et al.* (2001) et de Czyzewski *et al.* (2001 ; Stacewicz *et al.*, 2003) vont même plus loin en développant un appareil permettant d'enregistrer un spectre d'absorption de 30 nm de large sans avoir recours à l'enregistrement de signaux ringdown à différentes longueurs d'onde. Pour cela, ils envoient un faisceau laser large bande (laser pulsé du type laser à colorant pompé par un laser Nd-YAG), en direction de la cavité. En sortie de cavité, un spectromètre sépare la radiation en ses différentes composantes spectrales et une caméra CCD enregistre l'intensité lumineuse de chacune de ces composantes. Cette dernière opération est répétée toutes les 50 ns. On obtient ainsi un graphique comme celui présenté figure B.3.



*Figure C.3* : Exemple de spectre dépendant du temps obtenu en CRD spectrographie

En traçant uniquement les graphes  $I=f(t)$ , les constantes de temps pour chacune des longueurs d'onde peuvent être déterminées. Enfin, connaissant ces valeurs pour la cellule vide et pour la cellule contenant un absorbant, le spectre d'absorption peut être tracé.

Cette technique présente l'avantage de permettre un enregistrement rapide d'une ou plusieurs bandes d'absorption et peut donc trouver une application dans le suivi en temps réel de la concentration d'une espèce ou de plusieurs à condition que leurs bandes d'absorption soient suffisamment séparées.

- **Autres méthodes**

La littérature recense encore bien d'autres variantes de la technique CRDS. Dans la majorité des cas, ces variantes reposent sur des montages optiques relativement plus simples et peuvent conduire à des mesures d'absorption sensibles.

On peut citer plus particulièrement la CEAS utilisant un laser à diodes balayée rapidement développée par le groupe de Bakowski *et al.* (2002) et par le groupe de Menzel *et al.* (2001) ou encore la CEAS de Cheung *et al.* (2002) où c'est la plus grande intensité lumineuse reçue par le détecteur sur une période de temps donnée qui est enregistrée et qui conduit à des spectres d'absorption plus intenses et moins bruités que ceux obtenus en CEAS classique.

## Annexe D : Critères de stabilité d'une cavité optique

La Figure D.1 représente le diagramme de stabilité d'un résonateur à deux miroirs. La région grisée correspond aux configurations stables :

$$0 < \left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \cdot \left(1 - \frac{L}{R_2}\right) < 1 \quad \text{soit} \quad 0 < g_1 \cdot g_2 < 1$$

avec  $L$  : longueur de la cavité et  $R_c$  le rayon de courbure des miroirs

Les configurations particulières les plus usuelles sont également indiquées.

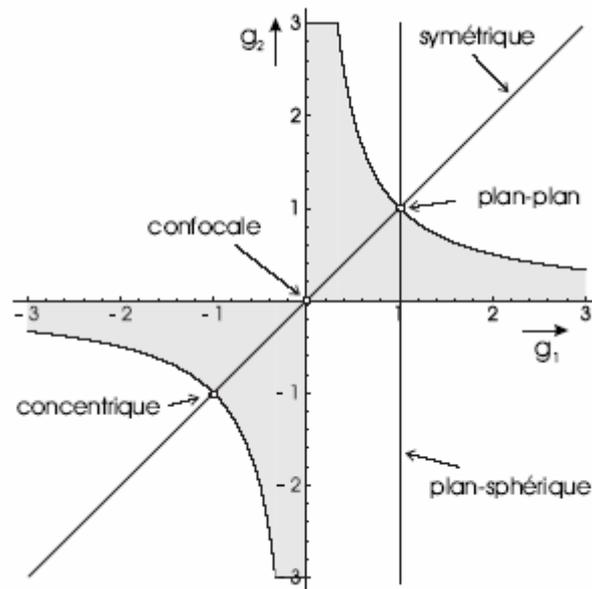
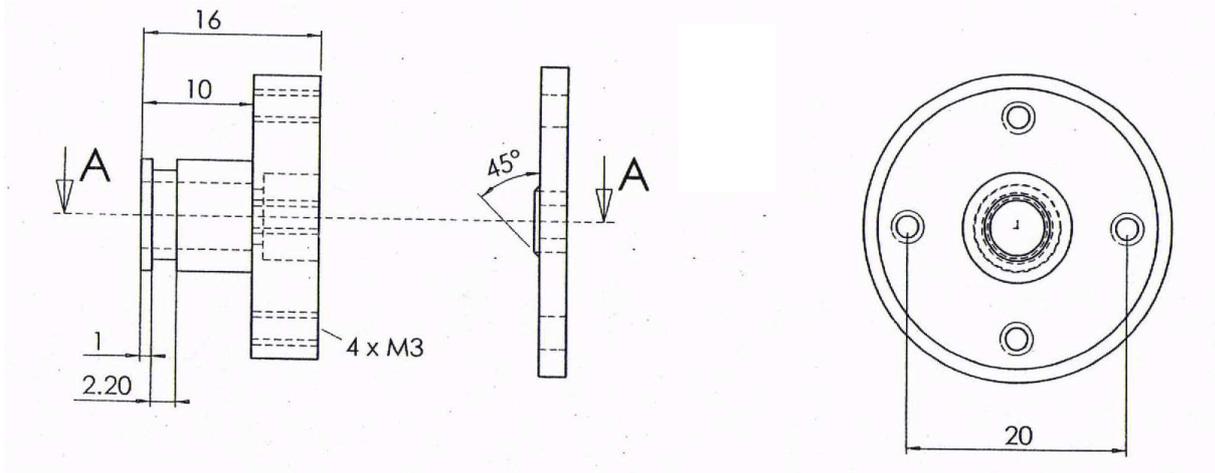
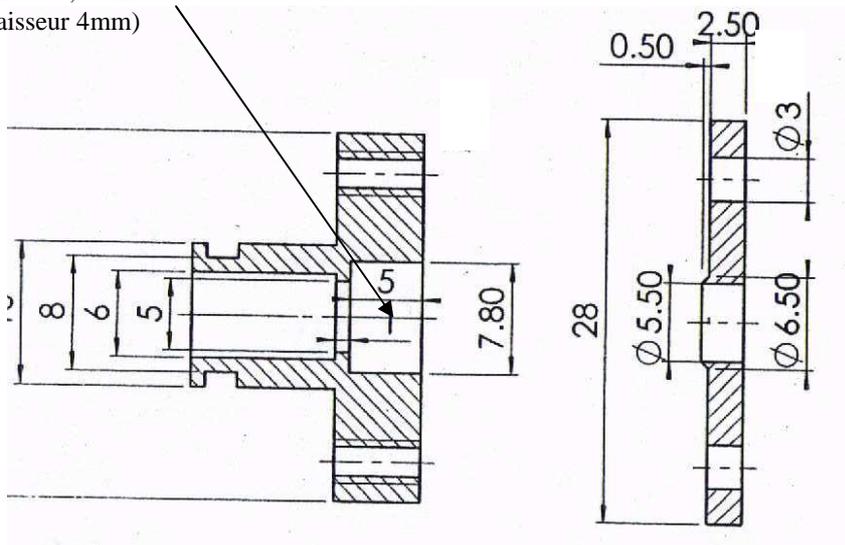


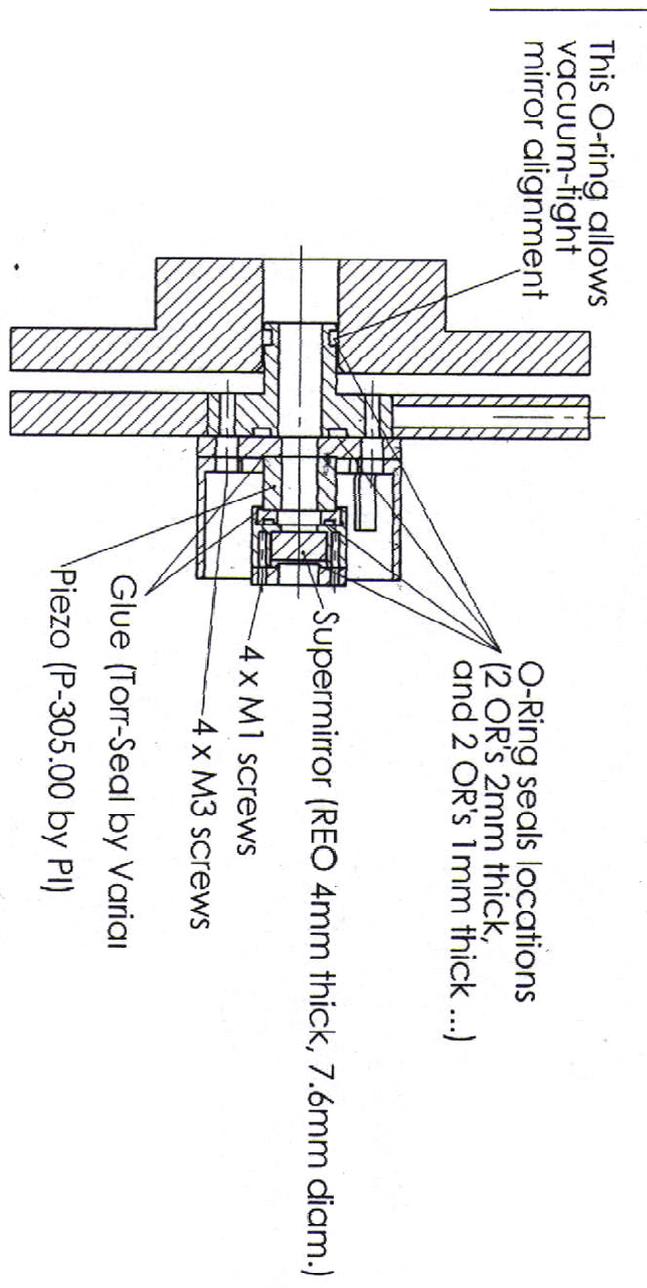
Figure D.1 : Domaine de stabilité d'un résonateur à deux miroirs.

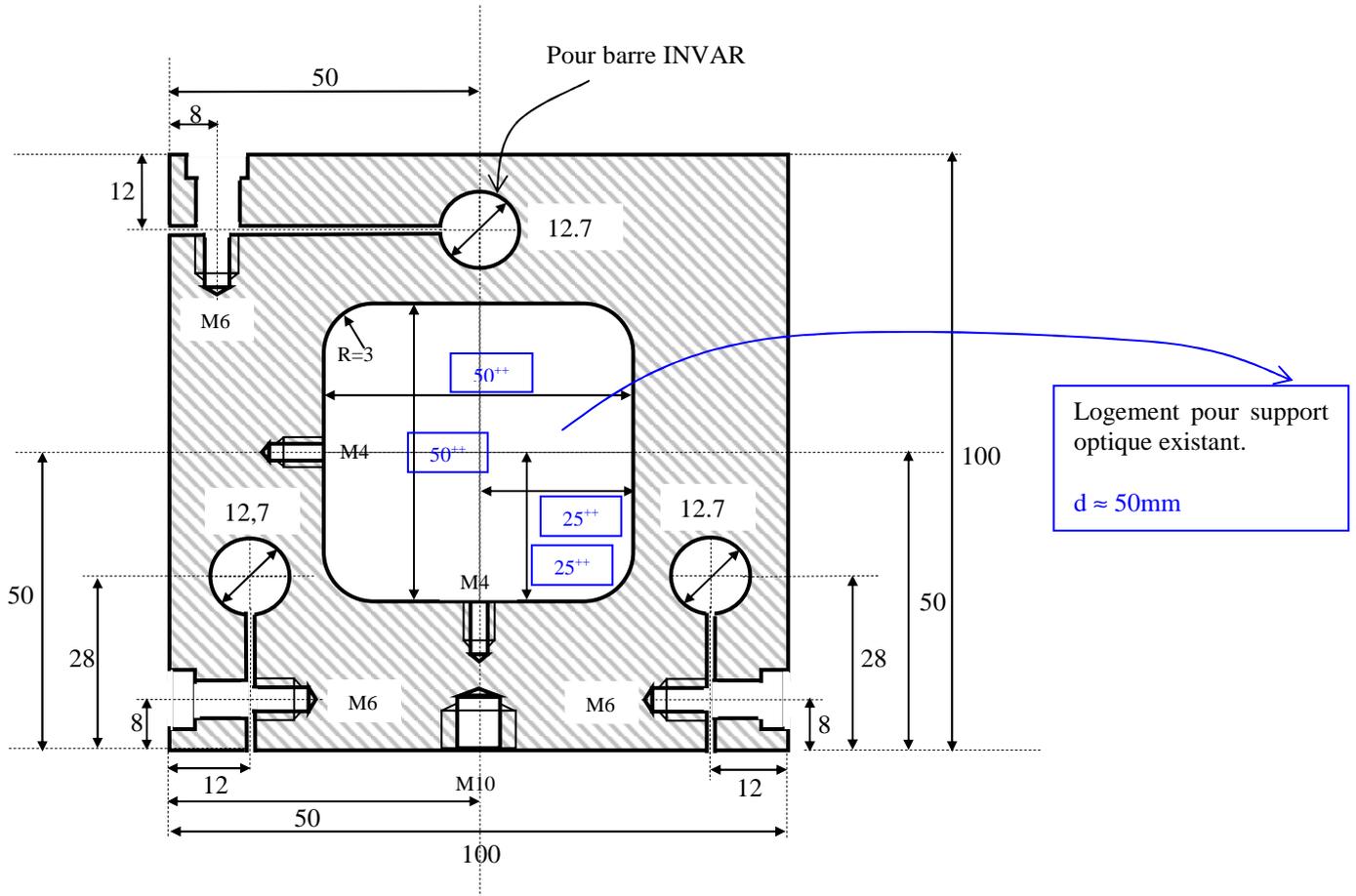
# Annexe E: Plan des logements pour les miroirs de la cavité (d'après Romanini) et pièces de stabilisation de la cavité



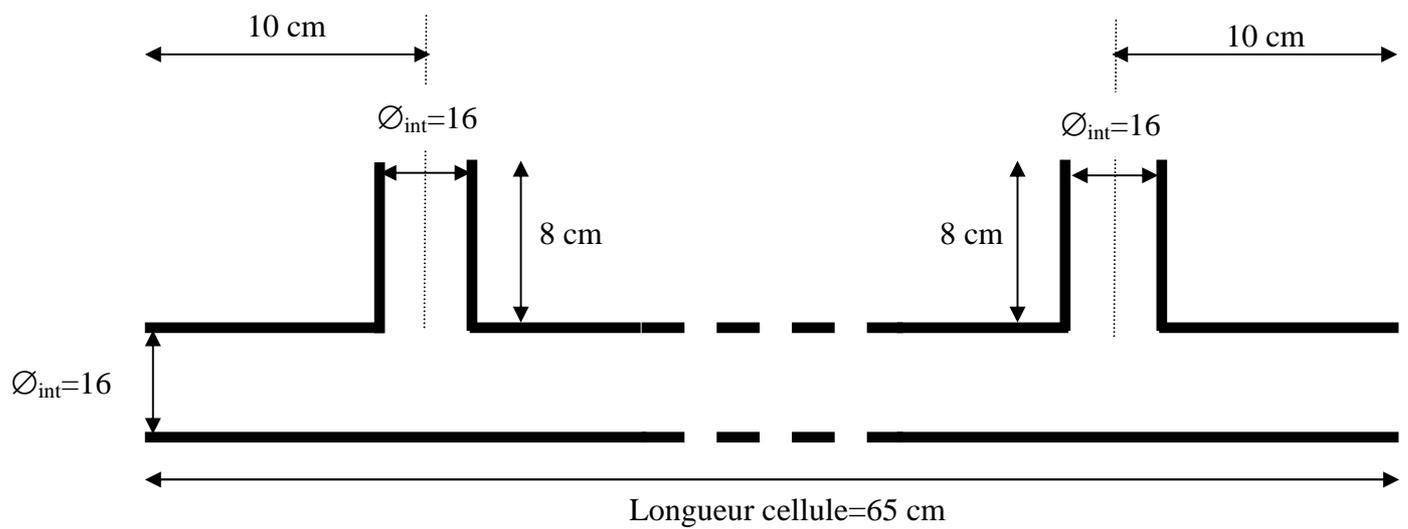
Logement pour miroir  
(diamètre 7,75mm –  
épaisseur 4mm)



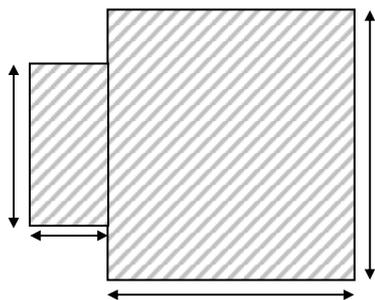




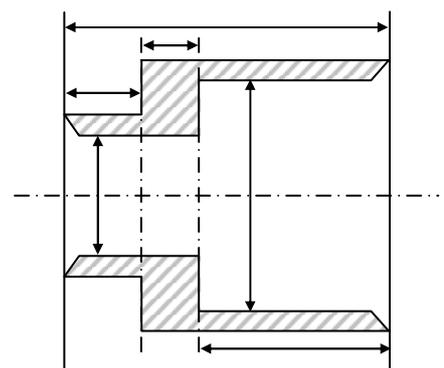
## Annexe F: Plans de la cellule de mesure en Pyrex et des pièces de jonction cellule-logement miroir



Vue de profile

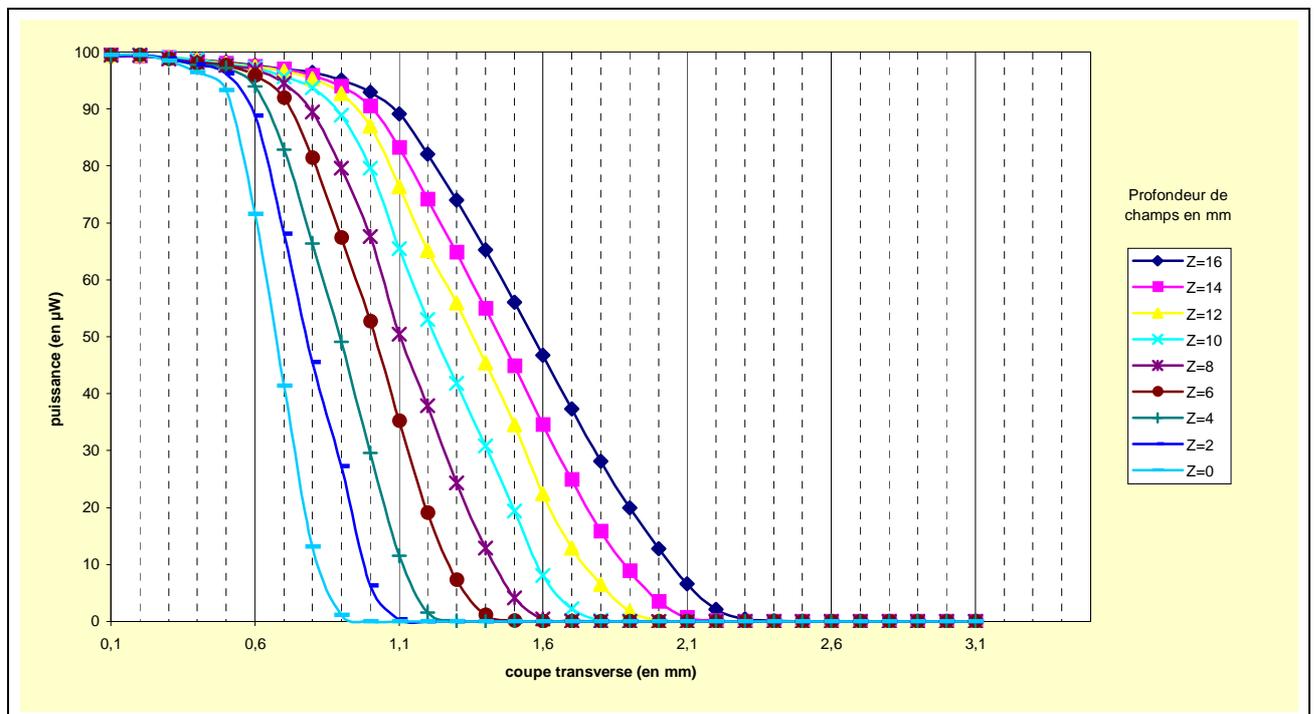


Vue en coupe



## Annexe G: Détermination expérimentale de la divergence d'un faisceau laser

A l'aide d'un "couteau" monté sur une platine micrométrique de type XYZ, le profil intégré du faisceau a pu être mesuré suivant la verticale (X) et l'horizontale (Y). Le profil dans chaque direction (dérivée du signal mesuré) correspond assez bien à un profil gaussien. Ceci confirme la bonne qualité de la fibre utilisée. En construisant les profils à des profondeurs de champs (Z) différentes (cf. Figure G.1), nous avons mesuré un angle de divergence de  $10^\circ$  ce qui correspond fort bien aux caractéristiques des fibres SMF28<sup>®</sup> dont la divergence habituelle est de  $11,6^\circ$ . Les écarts observés sont probablement dus à un défaut de planéité de la section du couteau.



*Figure G.1* : Profils de puissance intégrés du faisceau gaussien en sortie de fibre SMF28<sup>®</sup> pour différentes profondeurs de champs selon l'axe optique Z

## Annexe H: Détail des calculs permettant de déterminer la position des lentilles pour le mode-matching

Notes : toutes les distances sont exprimées en mm

la longueur d'onde du laser est :  $\lambda := 1.3 \cdot 10^{-3}$

et  $i := \sqrt{-1}$  et  $na := 1$

Commençons par décrire le faisceau dans la cavité :

Pour une cavité linéaire symétrique de longueur  $L = 500$  avec des miroirs de rayon de courbure  $R_m = 1000$ , on a pour le mode  $TEM_{00}$  (*Quantum Electronics* p.134) :

$$z_0 := \sqrt{|2 \cdot R_m - L| \cdot \frac{L}{4}} \quad \omega_0 := \sqrt{\frac{\lambda \cdot z_0}{\pi \cdot na}} \quad \omega_m := \left( \frac{\lambda \cdot L}{2 \cdot \pi \cdot na} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \frac{2 \cdot R_m^2}{L \cdot \left( R_m - \frac{L}{2} \right)} \right]^{\frac{1}{4}}$$

ce qui nous donne :

$$z_0 = 433.013 \quad \omega_0 = 0.423 \quad \omega_m = 0.489$$

Les paramètres complexes du mode TEM<sub>00</sub> sont alors donnés par :

$$a := \frac{\lambda}{\pi \cdot na} \quad qm := \left( \frac{1}{-Rm} - i \cdot \frac{a}{\omega m^2} \right)^{-1} \quad qm = -250 + 433.013i$$

( notons la valeur négative du rayon de courbure du fait d'une description dans le sens des z négatifs )

La matrice de transfert du miroir d'entrée divergeant ( d'épaisseur = 4 et d'indice nm := 1.504 )

reliant le paramètre incident au paramètre sur la face interne du miroir s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{na - nm}{na} \cdot \left( -\frac{1}{Rm} \right) & \frac{nm}{na} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{na}{nm} \end{pmatrix}$$

ou encore

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} := \begin{bmatrix} 1 & d \cdot \frac{na}{nm} \\ \frac{(-na + nm)}{(na \cdot Rm)} & \frac{(-d \cdot na + d \cdot nm + nm \cdot Rm)}{(Rm \cdot nm)} \end{bmatrix}$$

où la relation entre paramètres s'écrit :  $qm = \frac{A \cdot qinc + B}{C \cdot qinc + D}$

ce qui nous donne  $qinc := \frac{B - D \cdot qm}{C \cdot qm - A} \quad qinc = -288.482 + 329.161i$

Nous devons maintenant relier le paramètre du faisceau en sortie de fibre à ce paramètre q<sub>inc</sub> par la matrice représentant la combinaison d'une propagation en espace libre d<sub>1</sub>, suivie d'une lentille mince de focale f et d'une propagation en espace libre d<sub>2</sub>.

paramètre gaussien en sortie de fibre :

angle de divergence :  $\theta := 1.093 \cdot 10^{-3}$  ( mesure expérimentale )

waist :  $\omega l := \frac{\lambda}{\pi \cdot \theta} \quad \omega l = 0.379$

paramètre :  $q l := i \cdot \frac{\omega l^2}{a} \quad q l = 346.38i$

Matrice de transfert :  $\begin{pmatrix} 1 & d2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & d1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

$$\text{soit } \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \frac{1}{f} \begin{bmatrix} (f-d_2) & (d_1 \cdot f - d_1 \cdot d_2 + d_2 \cdot f) \\ -1 & (f-d_1) \end{bmatrix}$$

Les paramètres sont reliés par :  $q_{inc} = \frac{A \cdot q_l + B}{C \cdot q_l + D}$

Cette relation nous permet, par l'intermédiaire des coefficients A,B,C,D, d'écrire la fonction complexe  $d_2(d_1)$  en fixant le paramètre  $f$  :

$$d_2(d_1) := \frac{q_{inc} \cdot q_l - f \cdot q_{inc} + d_1 \cdot q_{inc} + d_1 \cdot f + f \cdot q_l}{d_1 + q_l - f}$$

L'existence de solutions physiques dépend des paramètres du système que l'on rappelle ici :

Longueur d'onde	Waist en bout de fibre	focale de la lentille	Rayon de courbure des miroirs
$\lambda \approx 1.3 \cdot 10^{-3}$	$\omega_l = 0.379$	$f \approx 500$	$R_m \approx 1000$

Longueur de la cavité

$$L \approx 500$$

Numériquement nous commençons avec une valeur de recherche initiale  $x := 800$

$$\text{given } \quad \text{Im}(d_2(x)) = 0 \quad \text{Re}(x) > 0 \quad \text{Re}(d_2(x)) > 0$$

si la solution existe, elle est donnée par  $d_1 := \text{minfehl}(x)$

---


$$d_1 = 878.284 \quad d_2(d_1) = 570.997 \quad d_1 + d_2(d_1) = 1.449 \cdot 10^3$$


---

Vision graphique de la solution :

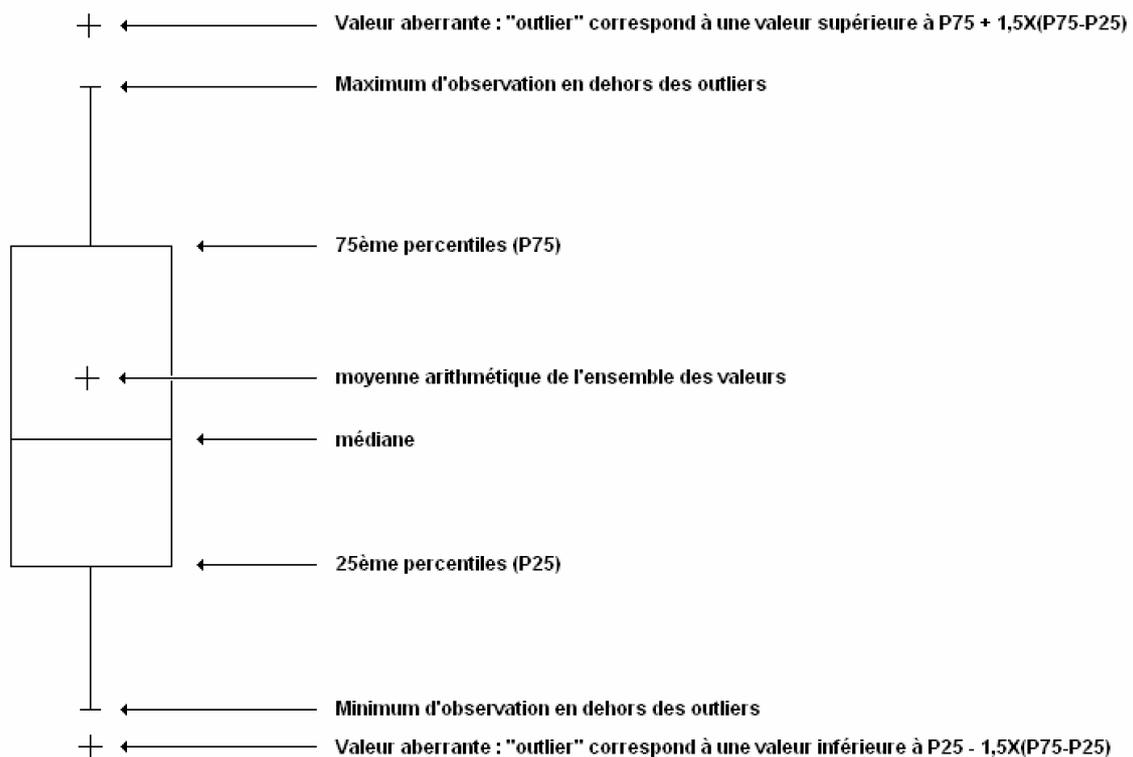
$$d_1 - d_2(d_1) = 307.287$$

$$x := 0, 1.. 1500$$

## Annexe I: Analyse des données par la méthode des boîtes à moustaches

La boîte à moustaches une traduction de *Box & Whiskers Plot*, est une invention de Tukey (1977) pour représenter schématiquement la distribution d'une variable. Cette annexe donne les informations nécessaires pour la construction, la lecture et l'interprétation d'un diagramme en boîte à moustaches.

La boîte à moustaches utilise 5 valeurs qui résument des données (voir figure I.1) : le minimum, les trois quartiles P25 (ou Q1), médiane (ou Q2), P75 (ou Q3), et le maximum. L'écart interquartile (*InterQuartile Range*) est utilisé comme indicateur de dispersion. Il correspond à 50% des effectifs situés dans la partie centrale de la distribution.



On repère sur la boîte à moustaches d'une variable :

- l'échelle des valeurs de la variable, située sur l'axe vertical ;
- la valeur du 1<sup>er</sup> quartile P25 (25% des effectifs), correspondant au trait inférieur de la boîte ;

- la valeur du 2<sup>ème</sup> quartile ou médiane (50% des effectifs), représentée par un trait horizontal à l'intérieur de la boîte ;
- la valeur du 3<sup>ème</sup> quartile P75 (75% des effectifs), correspondant au trait supérieur de la boîte ;
- la moyenne arithmétique des données : marque plus (+) au sein de la boîte, pouvant être confondue avec la médiane ;
- les 2 "moustaches" inférieure et supérieure, représentées ici par les segments verticaux se terminant par des empattements de part et d'autre de la boîte. Ces 2 moustaches, délimitent les valeurs dites adjacentes qui sont déterminées à partir de l'écart interquartile (P75-P25) ;
- les valeurs dites extrêmes, atypiques, exceptionnelles, ou aberrantes (*outliers*) situées au-delà des valeurs adjacentes sont individualisées. Elles sont représentées par des marqueurs (croix, carré, cercle, etc.).

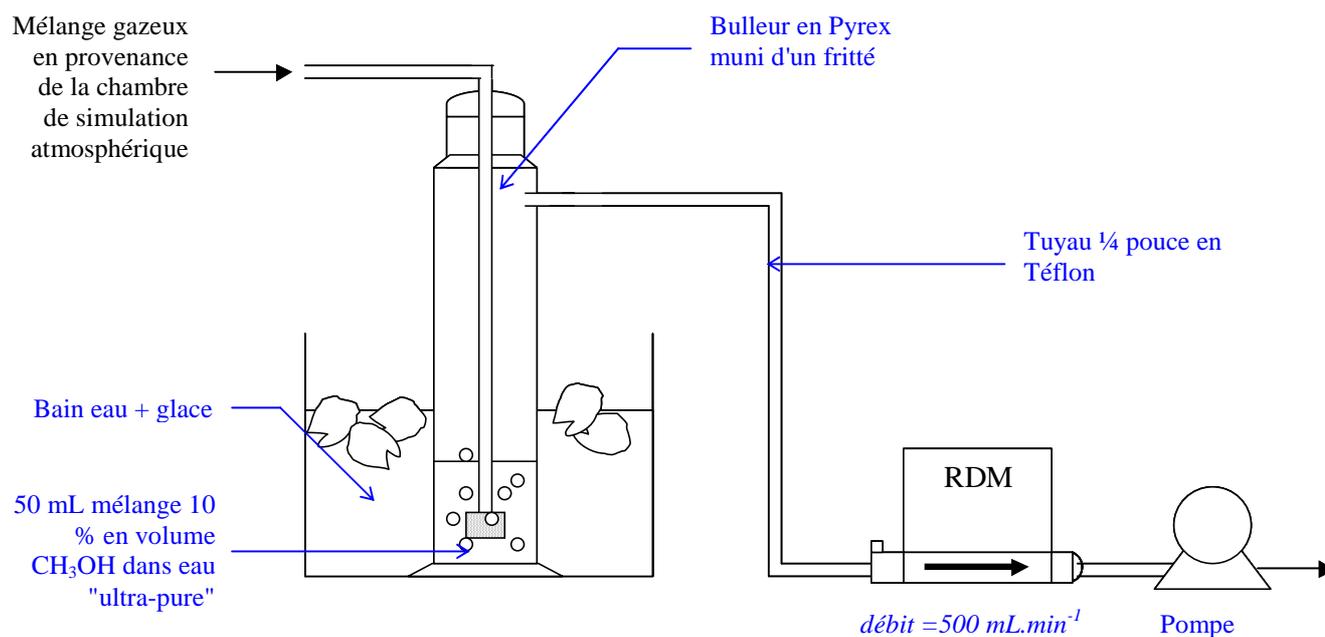
Dans la boîte à moustaches définie par Tukey (1977), une valeur est atypique si elle dépasse de 1,5 fois l'écart interquartile au dessous du 1<sup>er</sup> quartile ou au dessus du 3<sup>ème</sup> quartile. Cette valeur est une valeur pragmatique qui a une raison probabiliste.

Si une variable suit une distribution normale, alors la zone délimitée par la boîte et les moustaches devrait contenir 99,3 % des observations. On ne devrait donc trouver que 0,7 % d'observations atypiques (outliers). La valeur 1,5 est donc un compromis pour retenir comme atypiques assez d'observations mais pas trop d'observations.

Pour notre travail, cette représentation statistique est utilisée pour la visualisation des variations de temps de ringdown d'une série de mesure effectuée dans des conditions identiques et pour le traitement statistique de cette série. En effet, les points aberrants d'une série sont systématiquement écartés et un nouveau temps de déclin moyen est calculé dans ces conditions.

## Annexe J: Schéma de montage pour le prélèvement du mélange réactionnel gazeux et principe de l'analyse en chromatographie ionique

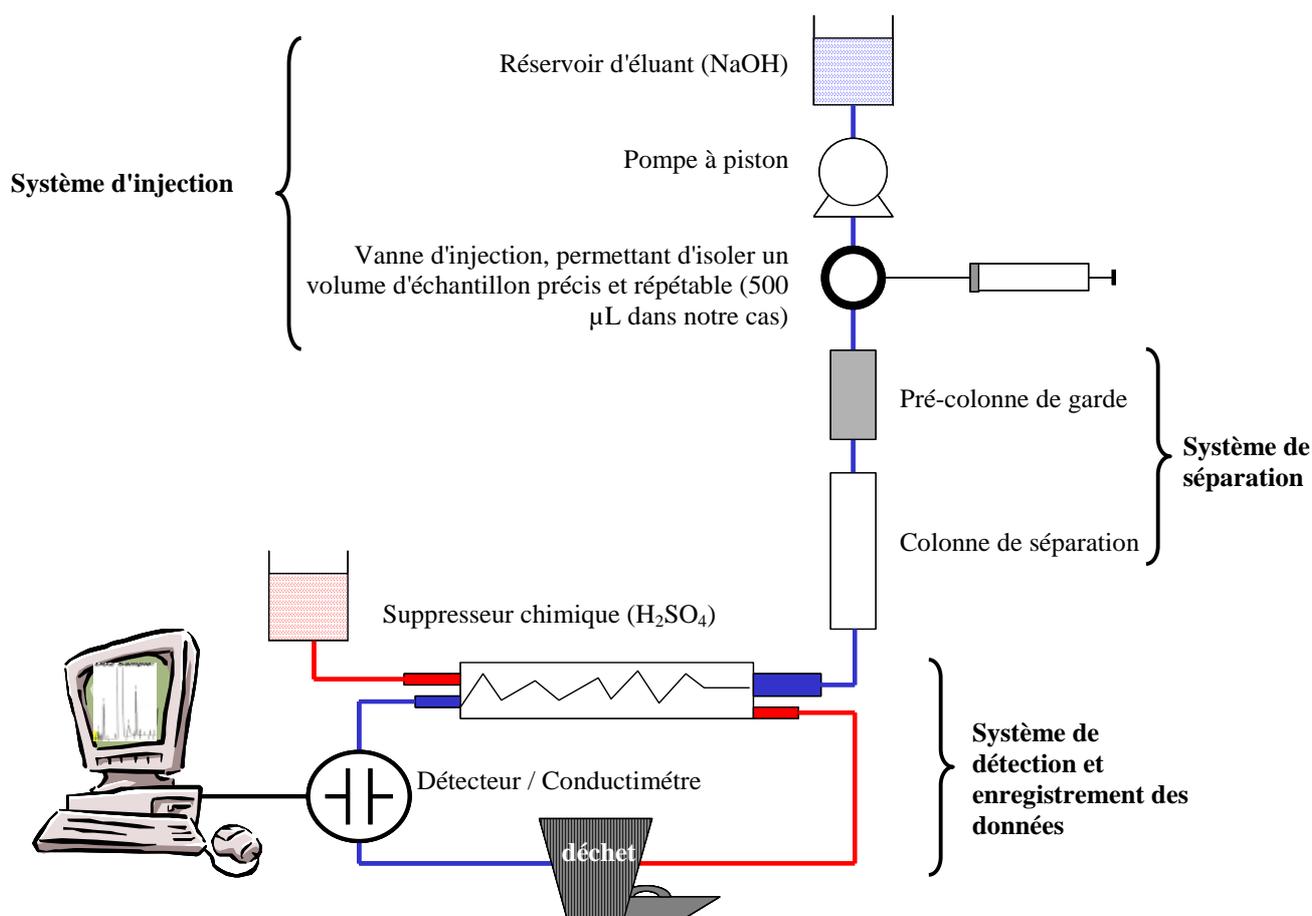
### Prélèvement gazeux au moyen d'un piège liquide :



*Figure J.1* : Schéma de principe de la chromatographie anionique utilisant un détecteur conductimétrique avec suppresser chimique. RDM : Régulateur de Débit Massique.

### Chromatographie ionique :

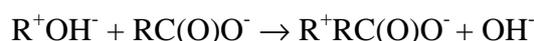
La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Pour les analyses présentées au chapitre V, nous avons utilisé la chromatographie anionique utilisant un détecteur conductimétrique avec suppresser chimique. Cette configuration permet la détermination d'anions organiques et inorganiques. Son principe est présenté sur la Figure J.2.



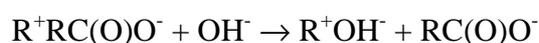
*Figure J.2* : Schéma de principe de la chromatographie anionique utilisant un détecteur conductimétrique avec suppresseur chimique.

Afin d'augmenter la rapidité de séparation des espèces, la colonne a une faible capacité. Elle est constituée par une résine échangeuse d'anions à surface agglomérée : styrène-divinylbenzène sur lequel est déposée une fine couche de latex échangeur d'anions. Ce type de colonne est très stable dans le temps et avec des éléments très basiques.

D'un point de vue pratique, considérons (et telle est notre configuration) un système élué par un mélange  $\text{Na}^+\text{OH}^-$  où on injecte un échantillon contenant des ions carboxylates  $\text{RC}(\text{O})\text{O}^-$ , nitrites  $\text{NO}_3^-$ , nitrates et éventuellement des ions chlorures  $\text{Cl}^-$ . En symbolisant la résine échangeuse d'anions par  $\text{R}^+$ , on a la réaction :



Au bout d'un certain temps, l'éluant va libérer les ions de l'échantillon, remplacés par ceux de l'éluant :



Remarque : on retrouve les mêmes réactions en les autres anions à la place des ions carboxylates.

Les différentes espèces vont ainsi être séparées car le temps de résidence des composés sur les sites est propre à chaque espèce. En sortie de colonne, on a donc les anions séparés dans une matrice d'ions  $\text{OH}^-$  (puisque l'éluant est pompé en continu). Cet éluant est gênant car il a une conductivité importante par rapport à celle des quelques anions de l'échantillon (importante différence de volume). L'unité de suppression va permettre de neutraliser son effet. Ce système est une membrane à fibre creuse en polyéthylène sur laquelle ont été greffés des groupements sulfoniques  $\text{SO}_3^-$  (voir Figure J.1). L'éluant et les espèces séparées qui proviennent de la colonne passent à l'intérieur de cette fibre alors qu'un courant d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  passe à l'extérieur. Ce dispositif est régi par la force d'équilibre, qui permet uniquement aux cations de passer à travers la membrane. On a ainsi la réaction, dans le cas commencé précédemment :

- pour l'éluant :  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- pour l'échantillon :  $\text{RC(O)O}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RC(O)OH}$   
 $\text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_3$   
 Etc.

A l'entrée du détecteur, on retrouve donc différents acides. Le Tableau J.1 donne les constantes d'ionisation  $k_A$  des principaux acides qui sont susceptibles de passer dans le détecteur. Il montre que tous ceux-ci ne sont pas au même stade de dissociation, donc n'ont pas la même conductivité :

*Tableau J.1* : Liste des différents acides (organiques et inorganiques) pouvant être séparés sur la colonne AS11-HC (Dionex) en utilisant la composition et le gradient des deux éluants présentés dans le mémoire (Chapitre V § II.3.3).

Acide	Formule	$k_A$
Formique	$\text{H-C(O)OH}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$
Acétique	$\text{CH}_3\text{-C(O)OH}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Propionique	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C(O)OH}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$
Butyrique	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-C(O)OH}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$
Valérique	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-C(O)OH}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$
Caproïque	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-C(O)OH}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$

Benzoïque	$C_6H_5-C(O)OH$	$6,46.10^{-5}$
Glyoxalique	$HC(O)-C(O)OH$	$6,61.10^{-4}$
Pyruvique	$CH_3-C(O)-C(O)OH$	$4,47.10^{-3}$
Lactique	$CH_3-CHOH-C(O)OH$	$8,32.10^{-4}$
Oxalique	$HO(O)C-C(O)OH$	$k_{A1} = 6,31.10^{-2}$ ; $k_{A2} = 6,31.10^{-5}$
Malonique	$HO(O)C-CH_2-C(O)OH$	$k_{A1} = 1,58.10^{-3}$ ; $k_{A2} = 2,00.10^{-6}$
Succinique	$HO(O)C-(CH_2)_2-C(O)OH$	$k_{A1} = 6,31.10^{-5}$ ; $k_{A2} = 2,51.10^{-6}$
Maléique	$HO(O)C-CH=CH-C(O)OH$ ( <i>cis</i> )	$k_{A1} = 1,58.10^{-2}$ ; $k_{A2} = 7,94.10^{-7}$
Fumarique	$HO(O)C-CH=CH-C(O)OH$ ( <i>trans</i> )	$k_{A1} = 9,33.10^{-4}$ ; $k_{A2} = 3,63.10^{-5}$
Chlorhydrique	HCl	Totalement ionisé
Nitrique	$HNO_3$	$5,10.10^{-5}$
Sulfurique	$H_2SO_4$	Totalement ionisé

# **Annexe K : Acte de congrès, résumés et publication soumise**

## **Acte de congrès publié :**

### **Simulation Chamber Study of the Oxidation of Acetic Acid by OH Radicals Detection of Reaction Products by CW-CRDS in the Near-Infrared Range**

Sabine Crunaire<sup>1,3</sup>, Christa Fittschen<sup>1</sup>, Bernard Lemoine<sup>2</sup>, Alexandre Tomas<sup>3</sup> and Patrice  
Coddeville<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PC2A, "Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère", UMR CNRS 8522

<sup>2</sup>PhLAM, "Physique des Lasers, Atomes et Molécules", UMR CNRS 8523

Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex France

<sup>3</sup>Département Chimie-Environnement, École des Mines de Douai, 941 Rue Charles Bourseul, 59508 Douai  
Cedex France

**Key Words:** CW-CRDS, Smog chamber, Acetic acid

#### **Abstract**

The branching ratio for the reaction of OH radicals with CH<sub>3</sub>COOD was determined at 298 ± 2 K and at atmospheric pressure using an indoor smog chamber (300 L) coupled to two different detection systems: (i) Gas Chromatograph (GC) with FTIR detection for determination of [CH<sub>3</sub>COOD], (ii) Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) using telecommunication diode laser as source for determination of [HDO] and [H<sub>2</sub>O]. The reaction CH<sub>3</sub>COOD + OH occurs via an abstraction of the D-atom with 36 ± 20 %.

#### **Introduction**

Although anthropogenic emissions of volatile organic compounds (VOCs) in France seem to decrease for several years, the part of oxygenated VOCs remains constant (CITEPA, 2000). Primary emissions of this type of compounds is mainly due to their use in the industry (as paints, solvents, etc.). Some of them are also employed in fuels as substituents of aromatics. In addition, as the atmospheric oxidation of hydrocarbons generally leads to oxygenated compounds (like carbonyls), secondary emissions are also significant.

Among these compounds, carboxylic acids have become an issue of growing interest in the past two decades. Low molecular weight carboxylic acids like acetic acid have been recognized as potentially important especially in urban polluted atmospheres where concentrations can exceed 20 µg/m<sup>3</sup> (Chebbi and Carlier, 1996).

Acetic acid is photochemically produced mainly from reactions of the peroxy acetyl radical (CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>) with other peroxy radicals. For example, the reaction of CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> with HO<sub>2</sub> is

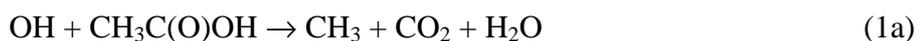
known to lead to about 20% CH<sub>3</sub>C(O)OH (Tyndall *et al.*, 2001). Acetic acid in the gas phase is also produced by reaction of ozone with various olefins like propene, butene or pentene (Atkinson and Arey, 2003). A total photochemical source strength of 120 Tg/year is reported (Baboukas *et al.*, 2000). The contribution of direct emissions from anthropogenic (biomass combustion, motor exhaust) and biogenic (bacteria metabolisms, emission from soil and vegetation) sources is evaluated to 48 Tg/year (Chebbi and Carlier, 1996).

Acetic acid is principally removed from the atmosphere by wet deposition. In the atmospheric gas phase, the main loss of CH<sub>3</sub>C(O)OH is its reaction with OH radicals.



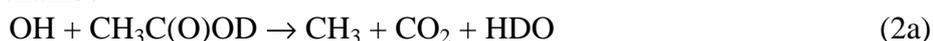
The corresponding reaction rate,  $k_1 = 7.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  at  $T = 298\text{K}$  (Singleton *et al.*, 1989), corresponds to atmospheric residence times ( $\tau = 1/k_1[\text{OH}]$ ) of more than a week (with typical tropospheric OH concentration of  $1.10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). The photooxidation chain contributes to the production of photooxidants, so that the implications in the atmospheric HO<sub>x</sub> budget are important (Atkinson and Arey, 2003). However, models usually do not take these effects into account because too little is known about the fate of CH<sub>3</sub>C(O)OH in the atmosphere. Therefore, to assess its tropospheric impact, the determination of the products distribution of the reaction is needed.

Two channels are expected to occur in the OH-initiated oxidation of acetic acid:



According to Singleton *et al.* (1989) and Butkovskaya *et al.* (2004), the channel of hydrogen atom abstraction from the carboxyl group (pathway 1a) is the preferential pathway. A branching fraction of  $(64 \pm 17) \%$  was determined between 249 and 300 K (Butkovskaya *et al.*, 2004).

Here we present the determination of the branching ratio of partly deuterated acetic acid oxidation in the presence of hydroxyl radicals at atmospheric conditions (298 K and 760 Torr) in a simulation smog chamber.



The detection of CO<sub>2</sub> was not possible at the time due to a lack of an adequate light source (study under way right now), so we have investigated the formation of HDO and H<sub>2</sub>O.

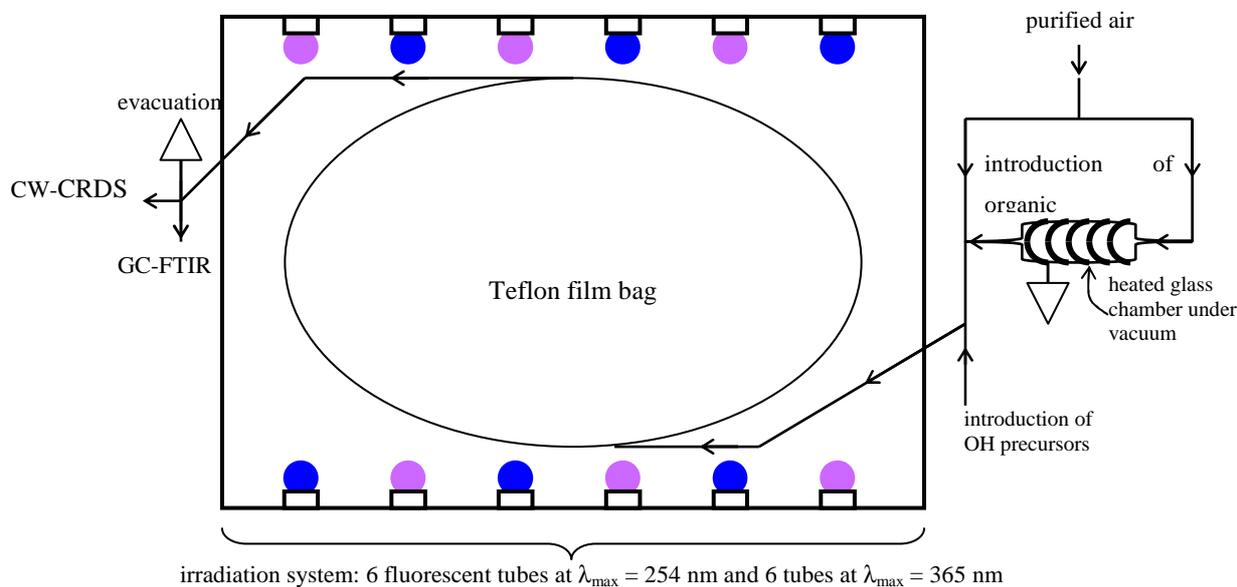
CH<sub>3</sub>COOH and CH<sub>3</sub>COOD have the same molecular structure, thus by analogy it is expected that the branching ratios will be similar. The HDO (2a) and H<sub>2</sub>O (2b) formation rate were measuring by the very recent spectroscopic technique, CW-CRDS (Continuous Wave – Cavity Ring Down Spectroscopy). The setup was developed for the purpose to be coupled to the smog chamber. This coupling is the first reported to our knowledge and will be described in details in the next sections.

## Experimental Section

### Simulation chamber (Figure 1):

Experiments were performed in a Teflon-film bag of about 300 litres placed in a dark box equipped with an irradiation system and a temperature regulation device. The latter consist of 2 fans fixed at the top of the box flushing laboratory air around the bag. The irradiation system consists of 6 fluorescent tubes Philips TMX 204 LS (30 W –  $\lambda_{\text{max}} = 254$

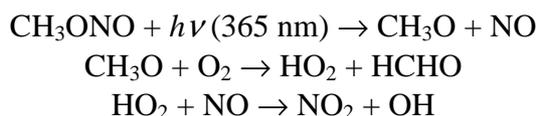
nm) and 6 tubes Philips TMX 200 LS (18 W –  $\lambda_{\max} = 365$  nm), distributed on both chamber sides. Each tube can be switch on and off separately, in order to modulate the irradiation flux. In the experiments presented below, only the fluorescent tubes at 365 nm have been used. Organic compounds are introduced in the smog chamber using a heated ( $T \sim 100^{\circ}\text{C}$ ) small glass chamber under vacuum. After vaporization, they are pushed into the bag by a flow of purified air (zero air).



**Figure 1:** Top view of the indoor simulation chamber at the Ecole des Mines

### Chemicals:

For all the experiments, hydroxyl radicals were produced by the photolysis of methyl nitrite around 365 nm:



Methyl nitrite was prepared by slowly adding a dilute solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to a mixture of  $\text{NaNO}_2$  and methanol according to the synthesis described by Taylor *et al.* (1980). Gas samples of about 20 mL of  $\text{CH}_3\text{ONO}$  were injected in the chamber through a septum.

Partly deuterated acetic acid  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  was commercially obtained (Acros Organics) with purity higher than 98 % of D-atom. Purified air was produced by flowing compressed air in a commercial air purifier system (Claind AG 2301 HC).

### Experimental procedure:

Experiments were carried out at  $298 \pm 2$  K and at atmospheric pressure.

Acetic acid was introduced in concentrations between 20 and 100 ppm and the bag was filled with purified air. Mixtures were left approximately one hour in the dark for stabilization and several sampling of gases were carried out in order to determine the accurate initial amount of reactant. Then the bag was irradiated for one to four hours and sampling was performed at short and steady time intervals (between 15 and 30 minutes).

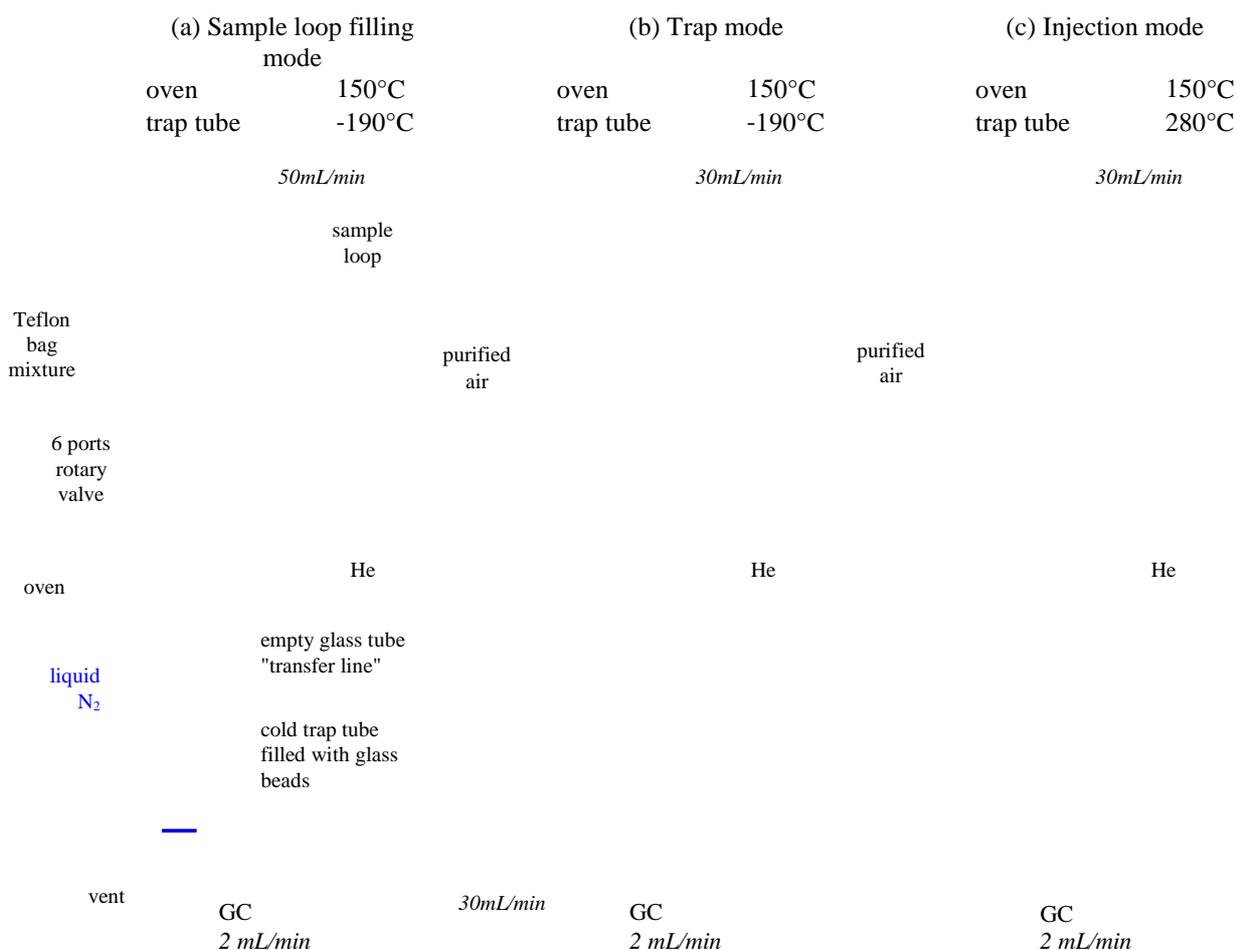
After each run, the mixture was evacuated; then the bag was cleaned by filling it with purified air and cleared out three times.

Two different techniques were used to analyse the reaction mixture. The concentrations of CH<sub>3</sub>C(O)OD were determined using a GC-FTIR analytical device. The concentrations of reaction products HDO and H<sub>2</sub>O were measured by the CW-CRDS technique recently developed in our laboratory.

Analysis apparatus 1: sample loop-TCT-GC-FTIR

*Sampling procedure and thermal desorption system (Figure 2):*

Gas samples were taken from the bag using a loop of 20 mL (4.57 mm i.d. Silcosteel tubing) and a 6-port valve (Valco). Figure 2a shows the loading position of the valve. The gas sample from the chamber is pumped through the heated (T = 100°C) sample-loop at 50 mL/min for 4 min. After switching off the pump, the 6-port valve is turned in the injection position (figure 2b) and the 20 mL gas sample is driven to the cold trap of the TCT Chrompack (Thermal desorption and Cold Trap) device by the carrier gas. It should be noted that this system allows several fillings of the sample loop to increase the sampling volume. During our experiments, according to the concentrations of reactants, injections of one or two loops have been carried out. The cryofocusing with liquid nitrogen was enhanced for the more volatile compounds by filling the trap (uncoated deactivated fused silica; i.d. = 0.53 mm; length = 40 cm) with glass beads. Finally, figure 2c shows the injection step. The trap tube underwent a fast temperature increase (approximately 10°C/s) in order to inject the compounds in the gas chromatograph in a few seconds.



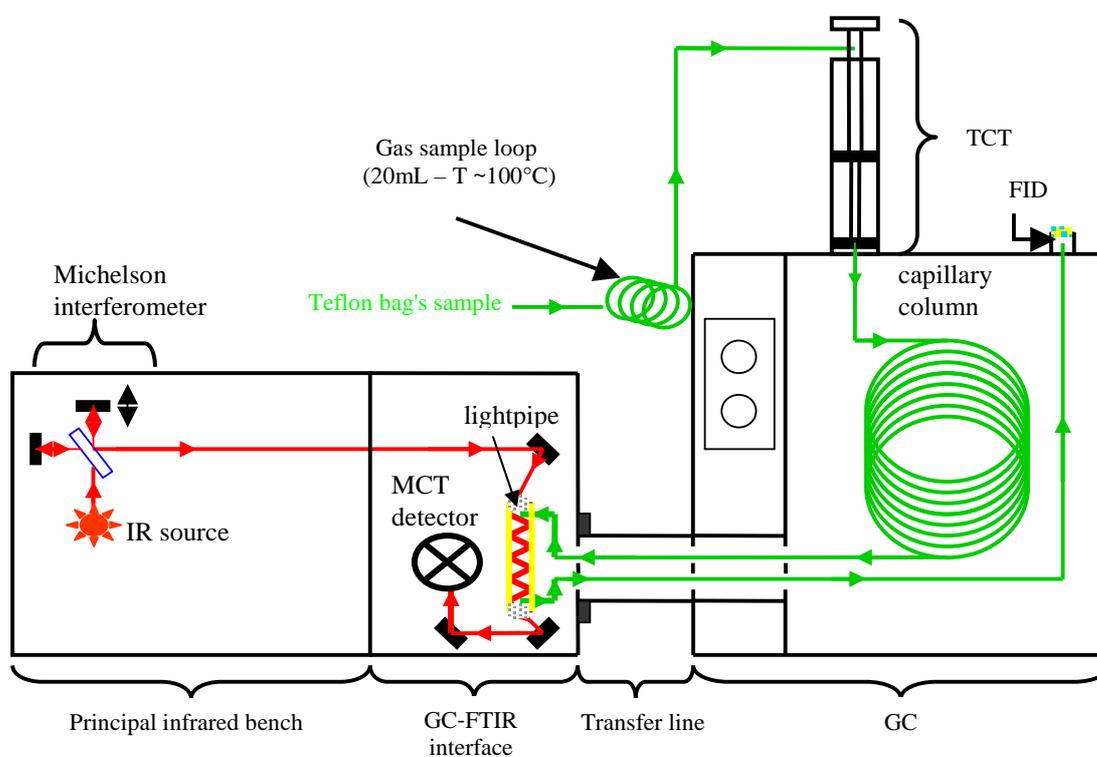
**Figure 2:** Schematic diagrams of the device for sampling and thermal desorption

*GC-FTIR analysis:*

The sample loop-TCT injection unit is coupled to a gas chromatograph (GC) Varian 3300 with detection by a FTIR spectrometer (Nicolet Magna 550) (fig. 3).

The chromatographic separation was performed using a capillary column CP SIL 5 CB (50 m x 0.32 mm i.d.). The following temperature program was used for the GC oven: isothermal at 40°C for 5 min, first temperature ramped at 8°C/min to 120°C, second temperature ramped at 15°C/min to 225°C, where it was maintained for 5 min. Helium was used as the carrier gas at an initial pressure of 15 psi (40°C).

The column effluent was passed through a fused silica transfer line (0.6m x 0.32mm i.d.) to the lightpipe, both maintained at 240°C. The lightpipe is a narrow borosilicate tube with a smooth, thin layer of gold coating on the inside surface. By reflecting the IR beam through the lightpipe via this coating, the path length of the cell is increased by a factor of ten or more with respect to the actual length of the tube (Ragunathan *et al.*, 1999). The infrared beam was focused onto a fast response MCT detector cooled with liquid nitrogen.



**Figure 3:** TCT-GC-FTIR analytical device

Data acquisition was performed using a compatible fitted Omnic software (Nicolet). The Gram-Schmitt (total spectral response) chromatogram was built from interferograms registered at different times. Spectra were taken in real time between 650 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  at a resolution of 16  $\text{cm}^{-1}$  with a scan every 2 s (average of 10 interferograms). Functional group chromatograms were extracted from the Gram-Schmitt chromatogram in the 1600-1900  $\text{cm}^{-1}$  spectral region (C=O band) to carry out the quantitative analysis of acetic acid.

## Analysis apparatus 2: CW-CRDS

### Introduction:

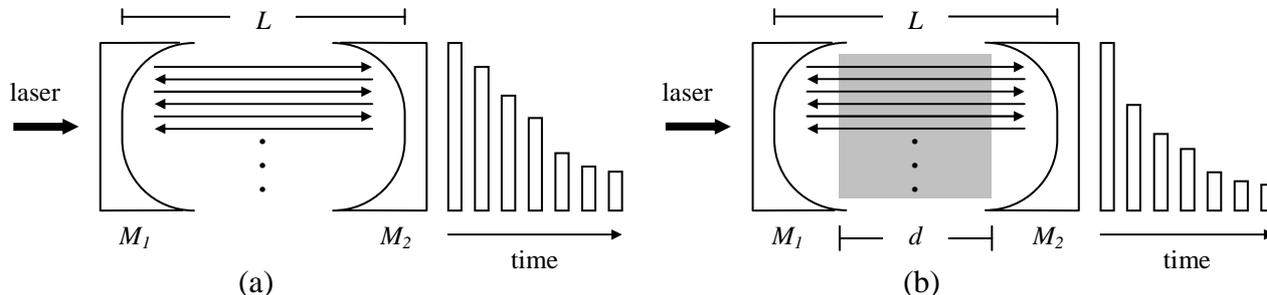
Cavity Ring-Down Spectroscopy was introduced in 1988 by O'Keefe and Deacon as a spectroscopic method for absorption measurements (O'Keefe and Deacon, 1988). It is a versatile high sensitivity absorption technique. One of the most essential advantages of CRDS in contrast to usual absorption methods is that the CRDS signal is not affected by intensity fluctuations of the laser since only the decay time of the signal, which does not depend on the laser intensity, is detected.

The setup of O'Keefe and Deacon employed a pulsed, tunable laser, and is known as a "generic pulsed CRDS setup". Since the publication of their article, the method of CRDS has been applied to different absorptions ranging from ~ 200 nm to ~ 10 μm and many variants of excitation and detection schemes have been used. Various methods and applications of CRDS are described in a number of reviews (Wheeler *et al.*, 1998; Berden *et al.*, 2000; Brown, 2003). In 1997, Romanini *et al.* adapted the use of small, continuous-wave diode lasers to CRDS (Romanini *et al.*, 1997a; Romanini *et al.*, 1997b).

In order to perform quantitative analyses of H<sub>2</sub>O and HDO during oxidation of deuterated acetic acid in the smog chamber, we have developed a similar setup.

### CRDS principle:

The principle of CRDS is based upon a measurement of the rate of decay of an optical resonator with a high quality factor, indicating a long lifetime of the photons in the cavity. The principle is schematically illustrated in figure 4.



**Figure 4:** Principle of CRD absorption measurements. (a) light decaying in an empty cavity, (b) cell is filled with an absorber

After coupling the laser light into the cavity, the light intensity decreases with every pass within the resonator because of reflection losses of the mirrors and absorption losses of the medium. Therefore an exponential decay is obtained at the detector (eq.1).

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{eq.1})$$

Without absorbing species between the mirrors (fig. 4a), the ring down time of the optically empty cavity is given by (eq.2):

$$\tau_0 = \frac{L}{c \cdot (1 - R)} \quad (\text{eq.2})$$

where  $c$  is the velocity of light and  $R$  the reflectivity of the mirrors.

The decay time of the cavity filled with an absorbing medium (fig. 4b) is (eq.3):

$$\tau_{\text{abs}} = \frac{L}{c \cdot [(1-R) + \alpha d]} \quad (\text{eq.3})$$

where  $\alpha$ , the linear absorption coefficient is inversely proportional to the measured decay time of the CRDS signal (eq.4; here  $L=d$ )

$$\alpha = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau_{\text{abs}}} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (\text{eq.4})$$

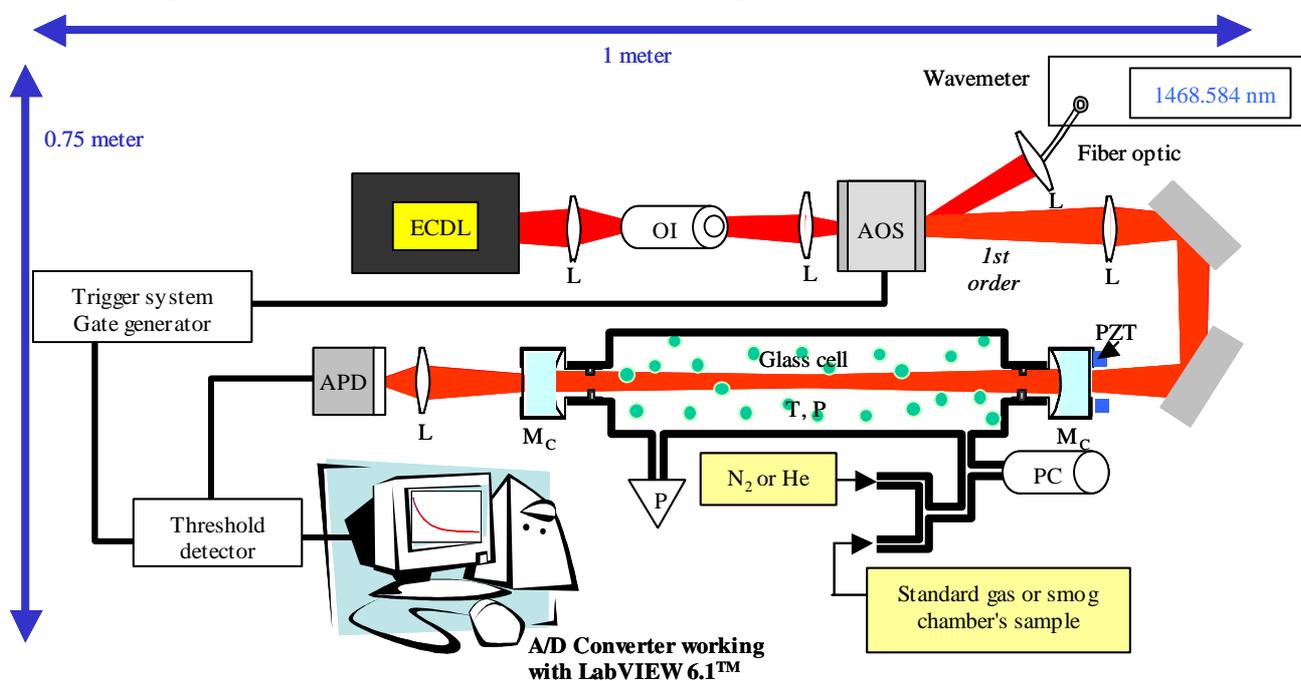
Using  $\alpha$  make possible to determine directly the concentration of a trace gas inside the cavity if the absorption cross-section  $\sigma_{\text{abs}}$  is known (eq.5).

$$\alpha = [\text{abs}] \cdot \sigma_{\text{abs}} \quad (\text{eq.5})$$

#### CW-CRDS setup and data acquisition:

Our experimental setup (fig. 5) was very similar to that described by Romanini *et al.* (1997b). It works with an external cavity diode laser (Sacher Lasertechnik) tunable from 1420 to 1480 nm with output power of 3 mW at least. For the cavity mirrors, we used 1 m radius of curvature, low-loss mirrors by Layertec, covering the range from about 1400 nm to 1550 nm. They were placed at a distance  $L$  of 70 cm and sealed the cell. One of them was mounted on a piezoelectric transducer (Physik Instrumente). This device was used to modulate the cavity length in order to let one of the cavity modes oscillate around the laser line. As the beam reflected by the input cavity mirror can strongly perturb the laser, a Faraday isolator (Isowave) was placed in the path to attenuate this effect.

The intensity of the light running out of the cavity was measured with a photodiode avalanche. When a predefined threshold was reached, an acousto-optical modulator (Gooch and Housego) turned off the laser beam and a clean ring-down decay could be measured.



**ECDL:** External Cavity Diode Laser; **OI:** Optical Isolator; **L:** Lens; **AOS:** Acousto-Optic Switch; **PZT:** Piezo-Electric actuator; **M<sub>C</sub>:** Cavity mirror; **APD:** Avalanche Photodiode; **PC:** Pressure Controller; **P:** Pump

**Figure 5:** Scheme of the CW-CRDS setup

The ring-down signals were registered by an InGaAs photodiode (EG&G) and digitised by a 12 bits PC interface card (National Instruments). Using the graphic programming language LabVIEW (National Instruments), the ring-down signals were recorded at a rate of about 100 Hz. The analyse (fit by an exponential function using nonlinear Levenberg-Marquardt algorithm) of each ring-down separately is made before averaging decay time  $\tau$ .

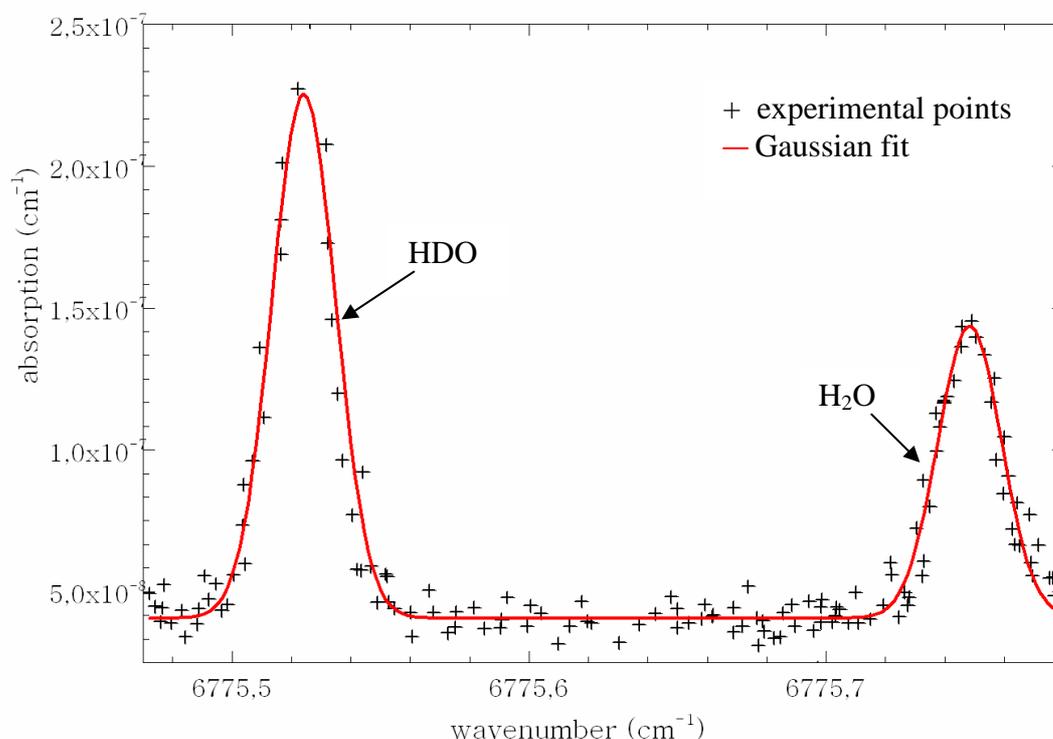
With the system described above, we have measured a part of the  $C_2H_2$  overtone spectrum around 1512 nm, using a distributed feedback diode laser. The noise equivalent absorption coefficient is in the order of  $5.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  or a detection limit of less than 100 ppb for  $C_2H_2$  in our experimental conditions. A summary of the performances of our setup is given in Table 1.

coarse tunability of the ECDL	between 1420 and 1490 nm	effective path length	$\sim 7 \text{ km}$ without absorbing species
fine tunability of the ECDL	on 1 nm using the grating piezo control input	frequency of cavity length modulation	$> 200 \text{ Hz} \rightarrow$ one ring-down event every 2.5 ms
cavity length	70 cm with actual cell	spectral resolution	$> 0.01 \text{ cm}^{-1}$
cavity mirrors	$R_c = 1 \text{ m}$ ; $R \sim 99.99 \%$ $\rightarrow \tau_0 = 25 \mu\text{s}$	sensibility of the system	$5.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$

**Table 1:** Summary of the performances of our CW-CRDS setup

*Determination of [HDO] and [H<sub>2</sub>O] during smog chamber experiments:*

For quantitative determination of the HDO and H<sub>2</sub>O concentrations before and during oxidation of CH<sub>3</sub>COOD by OH in the smog chamber, the reaction mixture was pumped with a flow rate of 70 mL/min through the cavity. During a measurement, the cavity pressure is hold at 50 Torr to reduce the broadening of the two spectral lines and thus increase the selectivity. Figure 6 shows a CW-CRDS spectrum of characteristic spectral lines of H<sub>2</sub>O and HDO near  $6776 \text{ cm}^{-1}$  (without any averaging).



**Figure 6:** CW-CRDS spectrum obtained at 50 Torr of smog chamber mixture

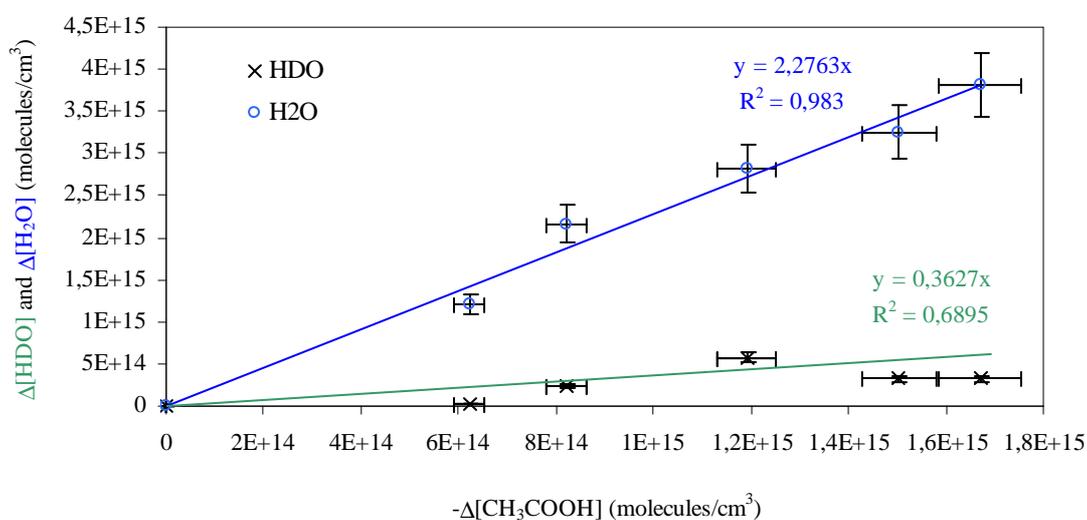
From this measurement, the corresponding concentrations are calculated using the database HITRAN 2004 (Rothman *et al.*, 2005). It takes approximately one minute to measure a spectrum as presented in figure 6. However, for real-time detection it is sufficient to measure the absorption at only a few wavelengths. Thus the concentrations can be determined within a few seconds. Please note that quantitative analysis does not require any calibration, CW-CRDS directly leads to absolute concentrations, if the absorption cross section of the measured spectral line is known (from HITRAN 2004 or GEISA databases for example).

### Preliminary Results and Discussion

The study of the reaction  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOD}$  was conducted in an excess of  $\text{CH}_3\text{ONO}$  over  $\text{CH}_3\text{COOD}$ . The branching fraction of channel (2a) was determined as the ratio of the produced concentration of HDO to the consumed concentration of  $\text{CH}_3\text{COOD}$  in reaction 2:

$$R = \frac{k_{2a}}{k_{2a} + k_{2b}} = \frac{k_{2a}}{k_2} = \frac{d[\text{HDO}]}{-d[\text{CH}_3\text{COOD}]} = \frac{[\text{HDO}]_{\text{formed}}}{[\text{CH}_3\text{COOD}]_{\text{reacted}}}$$

Figure 7 shows an example of a plot of the formation of HDO and  $\text{H}_2\text{O}$  versus the loss of  $\text{CH}_3\text{COOD}$  for one experiment. The accuracy of the measured  $\text{CH}_3\text{COOD}$  concentration was determined by the statistic error ( $2\sigma$ ) of the calibration curve, obtained by liquid injections. It was estimated to be 5 %. Uncertainties in the HDO and  $\text{H}_2\text{O}$  concentrations arise mainly from errors in the measured absorbance and from the accuracy in the absorptions cross sections. They were estimated to be 10 %.



**Figure 7:** Formation of HDO (crosses) and  $\text{H}_2\text{O}$  (open circles) versus loss of  $\text{CH}_3\text{COOD}$  following irradiation of  $\text{CH}_3\text{COOD}$  ( $\sim 3,5 \cdot 10^{15}$  molecules/cm<sup>3</sup>) -  $\text{CH}_3\text{ONO}$  ( $\sim 4 \cdot 10^{18}$  molecules/cm<sup>3</sup>) mixture with zero air as diluent at  $298 \pm 2$  K and atmospheric pressure. The solid lines are linear regressions of the two data sets.

The slopes of the above lines give directly the branching ratios  $R_{2a}$  and  $R_{2b}$ . At first, the branching fraction  $R_{2a} = (36 \pm 20) \%$  indicates that channel 2a would be the minor oxidation channel of  $\text{CH}_3\text{COOD}$  by OH radicals. However, this result can't be easily compared with the one of Butkovskaya *et al.* (2004) because too little is known about the isotope effect in the reaction of  $\text{CH}_3\text{COOD}$  and OH. On the one hand, the yield of formation of  $\text{H}_2\text{O}$  is too high ( $R_{2b} > 1$ ) and other sources of production must be taken into account. Principally, the

interactions between H<sub>2</sub>O molecules and the walls of the chamber can be responsible of a great perturbation in the H<sub>2</sub>O absorption signal. Furthermore, the reactions of OH with other species like CH<sub>3</sub>ONO, HCHO (product of CH<sub>3</sub>ONO photolysis) or CH<sub>3</sub>OH (impurity in the CH<sub>3</sub>ONO synthesized) can be supplementary sources of H<sub>2</sub>O.

## Conclusions

The present study reports the first coupling between a smog chamber and a CW-CRDS setup. After a successful evaluation the CW-CRDS setup in the laboratory (spectroscopic study of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> around 1512 nm), this new analytical device permits us to follow the production of small molecules (CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCOOH, etc.) but also of isotopic compounds (HDO, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O for example) almost in "real time" during experiments of VOC's degradation (oxidation or photolysis) in simulation chamber.

For the first experiments carried out on the oxidation of CH<sub>3</sub>COOD by OH radicals, we have determined, for the channel of D-atom abstraction, a branching fraction of (36 ± 20) %. These experiments have shown several difficulties in the analysis of the results and comparison with literature data because of the unknown reaction mechanisms and kinetics involving deuterated compounds. It's why other experiments must be carried out.

Determination of the branching ratio of the reaction of CH<sub>3</sub>COOH and OH radicals in smog chamber under atmospheric conditions by determination of CO<sub>2</sub> formation (CW-CRDS using a distributed feedback diode laser at 1570 nm) is in progress.

## Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the help of T. Leonardis (Ecole des Mines – Douai) and Dr. D. Romanini (Laboratoire de Spectrométrie Physique – Grenoble) for their technical assistance. Moreover, this work has been achieved with the supports of the CPER (Contrat de Plan Etat Région) Nord-Pas de Calais "air quality", the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), the CERLA (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications) and the FEDER (Fonds Européen de Développement Régional).

## References

- Atkinson R. and J. Arey; Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.* **103** (2003) 4605-4638.
- Baboukas E. D., M. Kanakidou and N. Mihalopoulos; Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.* **105** (2000) 14459-14471.
- Berden G., R. Peeters and G. Meijer; Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications, *Int. Rev. in Phys. Chem.* **19** (2000) 565-607.
- Brown S. S.; Absorption spectroscopy in high-finesse cavities for atmospheric studies, *Chem. Rev.* **103** (2003) 5219-5238.
- Butkovskaya N. I., A. Kukui and N. Pouvesle, G. Le Bras; Rate constant and mechanism of the reaction of OH radicals with acetic acid in the temperature range of 229-300 K, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 7021-7026.
- Chebbi A. and P. Carlier; Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review, *Atmos. Environ.* **30** (1996) 4233-4249.
- CITEPA : Emissions dans l'air en France, comparaisons de données d'émissions de la France et d'autres pays, URI: '[http://www.citepa.org/emissions/france\\_autres/Comparaisons.pdf](http://www.citepa.org/emissions/france_autres/Comparaisons.pdf)' (2000).
- HITRAN 2004; URI: '<http://www.hitran.com>'.
- O'Keefe A. and D. A. G. Deacon; Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev. Sci. Instrum.* **59** (1988) 5244-2551.

- Ragunathan N., K. A. Krock, C. Klawun, T. A. Sasaki and C. L. Wilkins; Gas chromatography with spectroscopic detectors, *J. Chromatogr. A* **856** (1999) 349-397.
- Romanini D., A. A. Kachanov, N. Sadeghi and F. Stoeckel; CW cavity ring down spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **264** (1997a) 316-322.
- Romanini D., A. A. Kachanov and F. Stoeckel; Diode laser cavity ring down spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **270** (1997b) 538-545.
- Rothman L.S., D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner; The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database, *JQSRT*, Preprint version, 2005.
- Singleton D. L., G. Paraskevopoulos and R. S. Irwin; Rates and mechanism of the reactions of hydroxyl radicals with acetic, deuterated acetic, and propionic acids in the gas phase, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5248-5251.
- Taylor W. D., T. D. Allston, M. J. Moscato, G. B. Fazekas, R. Kozlowski and G. A. Takacs; Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methyl nitrite and methyl nitrate, *Int. J. Chem. Kinet.* **12** (1980) 231-240.
- Tyndall G. S., R. A. Cox, C. Granier, R. Lescaux, G. K. Moortgat, M. J. Pilling, A. R. Ravishankara and T. J. Wallington; Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals, *J. Geophys. Research.* **106** (2001) 12157-12182.
- Wheeler M. D., S. M. Newman, A. J. Orr-Ewing and M. N. R. Ashfold; Cavity ring-down spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998) 337-351.

## Abstracts et Résumés :

- *European Geosciences Union, General Assembly 2005, Vienna (Austria), 25-29 april 2005*

### **Simulation chamber study of the oxidation of acetic acid by OH radicals - Detection of reaction products by CW-CRDS in the near-infrared range**

S. Crunaire (1,2), A. Tomas (1), P. Coddeville (1), C. Fittschen (2) and B. Lemoine (3)

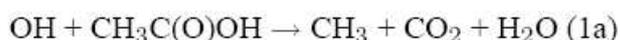
(1) Département Chimie-Environnement, École des Mines de Douai, Douai, France, (2) PC2A, "Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère", UMR CNRS 8522, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq, France, (3) PhLAM, "Physique des Lasers, Atomes et Molécules", UMR CNRS 8523, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq, France (crunaire@ensm-douai.fr / Fax: +333 27 71 26 12)

Although anthropogenic emissions of volatile organic compounds (VOCs) in France seem to decrease for several years, the part of oxygenated VOCs remains constant. Among these compounds, carboxylic acids have become an issue of growing interest in the past two decades.

Low molecular weight carboxylic acids like acetic acid have been recognized as potentially important especially in urban polluted atmospheres where concentrations can exceed  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [1]. The contribution of direct emissions of this compound from anthropogenic and biogenic sources is evaluated to 48 Tg/year [1] and a total photochemical source strength of 120 Tg/year is reported [2].

The photooxidation chain of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  contributes to the production of photooxidants, so that the implications in the atmospheric  $\text{HO}_x$  budget are important [3]. However, models usually do not take these effects into account because too little is known about the fate of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  in the atmosphere. Therefore, to assess its tropospheric impact, the determination of the products distribution of the reaction is needed.

Two channels are expected to occur in the OH-initiated oxidation of acetic acid:





The channel of hydrogen atom abstraction from the carboxyl group (pathway (1a)) is the preferential pathway [4-5]. Recently, a branching fraction of  $(64 \pm 17) \%$  was determined for this channel between 249 and 300 K by detecting  $\text{CO}_2$  in a high-pressure turbulent flow reactor coupled to a chemical ionisation mass spectrometer [5].

Here we will present a new determination of the branching ratio of acetic acid oxidation in the presence of hydroxyl radicals at atmospheric conditions (298 K and 760 Torr) in a simulation smog chamber (300L photoreactor made of Teflon and equipped with an irradiation device to study the photochemical reactions in the UV and visible range) by measuring the  $\text{CO}_2$  formation rate.

A setup based on the very recent spectroscopic technique, CW-CRDS (Continuous Wave – Cavity Ring Down Spectroscopy) [6] was developed for this purpose and coupled to the smog chamber. This coupling is the first reported to our knowledge and will be described in details here.

### **References:**

- [1] Chebbi A. and P. Carlier, *Atmos. Environ.*, vol. 30, pp. 4233-4249, 1996.
- [2] Baboukas E. D., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, *J. Geophys. Res.*, vol. 105, pp. 14459-14471, 2000.
- [3] Atkinson R. and J. Arey, *Chem. Rev.*, vol. 103, pp. 4605-4638, 2003.
- [4] Butkovskaya N. I., A. Kukui, N. Pouvesle, and G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, pp. 7021-7026, 2004.
- [5] Romanini D., A. A. Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 264, pp. 316-322, 1997.

- Réunion Annuelle du Groupe Français de Cinétique et de Photochimie, Rennes (France), 22-23 juin 2005

## Etude par cw-CRDS du Rapport de Branchement de la Réaction de l'Acide Acétique avec OH

**S. Crunaire<sup>1,2</sup>, A. Tomas<sup>1</sup>, P. Coddeville<sup>1</sup>, C. Fittschen<sup>2</sup> et B. Lemoine<sup>3</sup>**

*crunaire@ensm-douai.fr*

<sup>1</sup>Département Chimie et Environnement – Ecole des Mines de Douai  
941, rue Charles Bourseul  
59508 Douai Cedex

<sup>2</sup>Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) UMR-8522

<sup>3</sup>Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) UMR-8523

Université des Sciences et Technologies de Lille  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Bien que les composés organiques volatils oxygénés ne soient présents dans la troposphère qu'à l'état de trace, ce sont des sources significatives de radicaux HO<sub>x</sub>. Parmi ces composés, l'acide acétique (CH<sub>3</sub>C(O)OH) a récemment été identifié comme une espèce importante notamment en atmosphère urbaine où sa concentration peut atteindre 20 µg/m<sup>3</sup>. Les sources principales d'acide acétique dans l'atmosphère sont les réactions photochimiques des radicaux peroxy acetyl (CH<sub>3</sub>C(O)OO•) avec les radicaux HO<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ainsi que les émissions directes depuis le sol, la végétation ou encore lors de feux de biomasse.

Même si dans les conditions de la basse troposphère le puits majeur de l'acide acétique soit sa déposition humide, sa réaction d'oxydation en phase gazeuse par les radicaux OH ne peut être négligée. Cette dernière peut se faire selon 2 voies réactionnelles distinctes :



Deux études récentes menées à basse pression ont montré que le chemin préférentiel était celui de l'abstraction de l'atome d'hydrogène du groupement acide (voie (1a)). Ainsi des rapports de branchement pour la voie (1a) de 64 ± 17 % et de 64 ± 14 % ont été déterminés respectivement par Butkovskaya *et al.* (2004) et par De Smedt *et al.* (2005).

Nous présentons ici une nouvelle détermination du rapport de branchement de cette réaction à température et pression ambiantes (298 K et 760 Torr). Une étude en chambre de simulation atmosphérique (photoréacteur en Téflon d'environ 300 L) a été entreprise afin de déterminer la quantité de CO<sub>2</sub> formée par la voie (1a) au moyen d'un dispositif cw-CRDS (continuous wave – Cavity RingDown Spectroscopy) fonctionnant dans le domaine proche infrarouge au moyen d'une diode laser fibrée (≈ 1570 nm).

- *Cavity Ring Down User Meeting 2005, Oxford (UK), 20-21 september 2005*

## Use of cw-CRDS for solving VOCs degradation problems in atmospheric simulation chamber

Sabine Crunaire<sup>1,2</sup>, Alexandre Tomas<sup>1</sup>, Patrice Coddeville<sup>1</sup>, Christa Fittschen<sup>2</sup> and Bernard Lemoine<sup>3</sup>

e-mail : [crunaire@ensm-douai.fr](mailto:crunaire@ensm-douai.fr)

<sup>1</sup>Département Chimie-Environnement, École des Mines de Douai, 941 Rue Charles Bourseul, 59508 Douai Cedex France

<sup>2</sup>PC2A, "Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère", UMR CNRS 8522

<sup>3</sup>PhLAM, "Physique des Lasers, Atomes et Molécules", UMR CNRS 8523  
Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex France

Volatile organic compounds (VOCs) are emitted into the atmosphere by several anthropogenic and natural sources. When released into the atmosphere, these compounds can undergo photochemical transformations, which can lead to the production of ozone or other photo-oxidants. To evaluate the potential impact on health and environment, a precise knowledge of the atmospheric oxidation of VOCs by the most important oxidants (e.g. OH radicals, NO<sub>3</sub> radicals or O<sub>3</sub>) is needed. Since the overall chemistry in the atmosphere is far too complex to be studied *in-situ*, experiments are performed on a laboratory scale in a reproducible manner using simplified conditions compared to the real atmosphere.

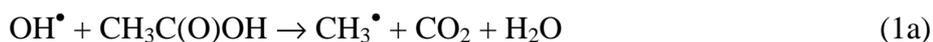
To establish the degradation paths and to determine the product yields of some VOCs/OH reactions, a photochemical reactor (300 L) has been built at the Ecole des Mines de Douai (EMD). This atmospheric simulation chamber is made of Teflon and equipped with an irradiation device in the UV and visible range.

Detection techniques coupled to the reactor and applied for the gas-phase measurements of reactants and products are:

- gas chromatography (GC) coupled to Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and flame ionisation detector (FID)

- cw-CRDS using distributed feedback (DFB) diode laser operating at wavelength of 1568 nm (for real-time monitoring of CO, CO<sub>2</sub> or HOD).

We present here a pilot study for online analysis of gas-phase in the smog chamber and demonstrate that the coupling between smog chamber and a CRDS technique is feasible and suitable for solving "chemical problems". The oxidation of acetic acid (CH<sub>3</sub>C(O)OH) by OH radicals has been studied and the branching ratio (R) between the two possible reaction pathways:



has been measured by monitoring the formation of CO<sub>2</sub> versus the loss of acetic acid. We found R = 78 ± 13 % for the channel (1a).

For still better understanding this mechanism, other experiments using CH<sub>3</sub>C(O)OD are still in progress (comparison of the branching ratios obtained first by detecting formation of CO<sub>2</sub> and second by detecting the formation of HDO relative to the consumption of deuterated acetic acid).

Article soumis à Applied Physics B (mars 2006) :

**New developments in the analytical device of a simulation chamber for  
studying the atmospheric oxidation of acetic acid**

S. CRUNAIRE<sup>1,3</sup>

J. TARMOUL<sup>1,3</sup>

C. FITTSCHEN<sup>1</sup>

A. TOMAS<sup>3,✉</sup>

B. LEMOINE<sup>2</sup>

P. CODDEVILLE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère - CNRS UMR 8522, Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille I, Bât. C11, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules - CNRS UMR 8523, Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille I, Bât P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>3</sup> Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, 941 Rue Charles Bourseul, B.P. 10838 - 59508 Douai Cedex, France

**ABSTRACT**

The coupling between Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) and an environmental chamber in the investigation of photo-induced reaction mechanisms is demonstrated for the first time.

The development of the CRDS device and the corresponding analytical performances are presented. The first application is devoted to the investigation of the branching ratio of the  $\bullet\text{OH}$  radicals reaction of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  under tropospheric conditions. An environmental chamber coupled to two complementary detection systems is used:

- Gas Chromatography with FTIR spectroscopy for quantitative detection of acetic acid;
- CRDS for quantitative detection of  $\text{CO}_2$ .

Investigation of the reaction kinetics of  $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  gives a rate constant of  $(6.5 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (296 K) and shows good agreement with literature data. The product study indicates that the H-abstraction channel from the acid group is the dominant pathway with a branching ratio of  $(78 \pm 13) \%$ , whereas the corresponding D-abstraction channel in the  $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  reaction represents only  $(36 \pm 7) \%$ . This result could be attributed to a strong kinetic isotope effect. Glyoxylic acid has also been detected for the first time as by-product.

These results illustrate the high interest of the CRDS technique in the investigation of atmospheric relevant problems.

**PACS** 82.33.Tb; 82.20.-w; 82.20. Tr; 07.60.-j; 07.88.+y; 42.55.Px; 42.60.Da; 42.62.Fi

## 1. Introduction

Oxygenated volatile organic compounds are trace components in the atmosphere, with ppt- to ppb-level concentrations encountered in various areas [1-4]. Nevertheless, their impact on the air quality and on the oxidative capacity of the atmosphere through the HO<sub>x</sub> budget is considered to be significant, as oxygenated compounds are fairly reactive (with •OH radicals or via sunlight photolysis for carbonyls) [5] and some of them are potentially toxic [6].

Recent evidence suggests that carboxylic acids are one of the dominant classes of organic compounds found in the atmosphere, since they are present in a variety of phases (rainwater, vapor phase, aerosols, haze and dew) and they contribute to approximately a quarter of the non-methane hydrocarbon (NMHC) atmospheric mixture [7, 8 and references therein].

Among these compounds, low molecular weight carboxylic acids like acetic acid have been recognized as potentially important especially in urban polluted atmospheres where concentrations can exceed 20 µg m<sup>-3</sup> [9] and may be harmful to environment due to the acidification of the natural compartments [10, 11] and to their toxicity towards people health [12].

In the conditions of the lower troposphere, biomass burning and acetylperoxy radical reactions are recognized to be the two main sources of acetic acid [13, 14]. In particular, the reaction of CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>• with HO<sub>2</sub>• is known to lead to about 20 % CH<sub>3</sub>C(O)OH [15]. Acetic acid in the atmosphere can also be produced by the reaction of ozone with various olefins like propene, butene [16] or isoprene [17]. A total photochemical source strength of 120 × 10<sup>12</sup> g year<sup>-1</sup> is reported [18]. The contribution of direct emissions from anthropogenic (biomass combustion, motor exhaust) and biogenic (bacteria metabolisms, emission from soil and vegetation) sources is evaluated to 48 × 10<sup>12</sup> g year<sup>-1</sup> [7].

Apart from its atmospheric sink through incorporation in water droplets, the main loss of CH<sub>3</sub>C(O)OH is its reaction with •OH radicals:



The corresponding reaction rate is now fairly well known with a recommended value of  $k_1 = 8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at  $T = 298 \text{ K}$  [19], the most recent study of Butkovskaya et al. (2004) [20] showing a consistent overall rate constant of  $6.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 298 K. Assuming a typical tropospheric •OH concentration of  $2 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$  [21], an atmospheric residence time ( $\tau = 1/k_1 \times [\bullet\text{OH}]$ ) of more than a week can be calculated. The photooxidation chain of acetic acid is expected to contribute to the production of photooxidants, thus influencing the atmospheric HO<sub>x</sub> budget [16]. However, models usually do not take these effects into account because too little is known about the gaseous fate of CH<sub>3</sub>C(O)OH in the atmosphere. Therefore, to assess its tropospheric impact, the determination of the product distribution is needed.

Two H-abstraction channels are expected to occur in the •OH-initiated oxidation of acetic acid:



The rate coefficients determined by Singleton et al. (1989) [22] for the reactions of •OH radicals with CH<sub>3</sub>C(O)OH, CD<sub>3</sub>C(O)OH and CD<sub>3</sub>C(O)OD show that the major reaction channel involves H- (or D-) atom abstraction from the carboxylic group at room temperature. This was confirmed by the branching fraction  $k_{1a}/k_1$  of  $(64 \pm 17) \%$  determined by Butkovskaya et al. (2004) [20] over the temperature range 249-300 K and at a total pressure of 200 Torr using a high-pressure flow reactor. More recently, De Smedt et al. (2005) [23]

established a branching fraction of  $(64 \pm 14) \%$  at 290 K and 2 Torr for the channel (1a) using a multistage flow reactor.

In order to get insight in the  $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  mechanism and to extend the pressure range, we report here a determination of the branching ratio of acetic acid oxidation by hydroxyl radicals at atmospheric conditions ( $296 \pm 2$  K and 760 Torr) in an environmental simulation chamber. For a still better understanding of the mechanism, complementary experiments using  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  were carried out, thus allowing a comparison of the branching ratio obtained in the oxidation of the deuterated acetic acid to that obtained for the non-deuterated in the same experimental conditions.

The gas chromatography (GC) technique coupled to a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) was used to record acetic acid concentrations and continuous-wave cavity ring down spectroscopy (cw-CRDS) to measure  $\text{CO}_2$  formation. The cw-CRDS analytical system was developed for the purpose to be coupled to the simulation chamber. This coupling is the first reported to our knowledge and will be described in details in the next sections.

The CRDS technique [24] is now well established as a highly sensitive way to measure weak absorption spectra. Since its discovery in 1997 [25-26], cw-CRDS and related methods [27-28] have been used to measure the concentration of several compounds of atmospheric relevance, as reviewed recently by Atkinson [29] and Brown [30]. The measurement of species including  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCHO}$  and  $\text{CO}_2$  [31-36] has been demonstrated to be feasible. The detection of  $\text{CO}_2$  at the ppm-level has also been carried out in the near-infrared range by the group of Miller [37]. The spectroscopic parameters (intensities, frequencies, etc.) of this molecule are also well known in the near infrared range [38-39].

## 2. Experimental Section

### 2.1 Experiments in the simulation chamber

Experiments were carried out in a 300 L Teflon environmental chamber enclosed in a temperature-controlled housing and surrounded by two sets of black lamps (6 tubes Philips TMX 204 LS with emission centred on 254 nm and 6 tubes Philips TMX 200 LS with emission centred on 365 nm), distributed on both chamber sides.

Acetic acid  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (Acros Organics > 99 %) or partly deuterated acetic acid  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  (Acros Organics > 98 % of D-atom) was introduced in the environmental chamber using a gently heated ( $T \sim 330$  K) vacuum line (100 mbar) and a slight flow of purified air produced by a zero air generator (Claind 2301 HG). Initial concentrations of acetic and partly deuterated acetic acid fall in the range  $(3.2 - 6.9) \times 10^{15}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ .

Hydroxyl radicals were produced by the photolysis of methyl nitrite ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) around 365 nm.  $\text{CH}_3\text{ONO}$  was synthesized using the method described by Taylor et al. [40] and kept at 255 K until use. Generally, 2 to 3 aliquots of tens of mL of gaseous  $\text{CH}_3\text{ONO}$  (resulting in  $\text{CH}_3\text{ONO}$  concentrations of about  $4 \times 10^{15}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  in the reactor) were introduced in the chamber in the course of the experiment in order to increase the  $\bullet\text{OH}$ -oxidation rate of acetic acid.

Before the reaction was initiated by turning on the lights, the primary gas components were allowed to mix within the chamber for approximately one hour and several samplings of the reaction mixture were analysed in order to determine the accurate initial reactant concentration as well as to test for possible dark reactions. Negligible loss (< 2 %) of acetic

acid or of its  $d_1$ -isotope has been observed. Then the bag was irradiated for two to four hours and sampling was performed at short and steady time intervals (between 15 and 30 min). After each run, the mixture was evacuated; then the bag was cleaned by flushing it with purified air for three times.

## 2.2 Instrumentation

Two different techniques have been used to analyse the reaction mixture. The  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  concentrations were determined using a GC-FTIR analytical device, whereas those of the reaction product  $\text{CO}_2$  were measured by the cw-CRDS technique recently developed in our laboratory.

**GC-FTIR.** The GC-FTIR analytical device is equipped with a thermal desorption system (TCT Chrompack) allowing a 40 mL gas aliquot sampled from the photoreactor (via a sample loop) to be cryotrapped and further injected in the gas chromatographic instrument. A 50-m CP Sil 5 CB capillary column was used for the chromatographic separation combined with the following temperature program: temperature held at  $50^\circ\text{C}$  during 2 min, then increased from  $50^\circ\text{C}$  to  $200^\circ\text{C}$  at a rate of  $15^\circ\text{C min}^{-1}$  and held at  $200^\circ\text{C}$  for 2 min.

Data acquisition was performed using the Omnic software (Nicolet). The Gram-Schmitt chromatogram (from the total spectral response) was built from spectra registered at steady time intervals (every 1.2 s from the average of 10 interferograms). The spectral domain of integration covers the  $650$  to  $4000\text{ cm}^{-1}$  range with a resolution of  $16\text{ cm}^{-1}$ . Functional group chromatograms were extracted from the Gram-Schmitt chromatogram in the  $1600$ - $1900\text{ cm}^{-1}$  spectral region (C=O band) to carry out the quantitative analysis of acetic acid.

**cw-CRDS.** Our cw-CRDS experimental apparatus is very similar to that described by Romanini et al. [26] and is illustrated in [Figure 1](#). It works with a cw distributed feedback (DFB) diode laser as a light source for excitation of a high finesse optical cavity. The diode laser (NEL – NLK 1556STB) operates over the wavelength range  $1569$ - $1576\text{ nm}$  and generates 20 mW of laser power at the most. A fiber-coupled optical isolator (OPTIWORK – ISAD5) was placed after the laser output to reduce laser instability due to feedback into the diode laser. The laser beam was split into a zero and first order deflected beam by an acousto-optic modulator (AOM, Gooch and Housego – M040, 40 MHz), with the latter beam delivered to the ring-down cavity by a set of 2 mirrors. The laser beam was spatially matched to the  $\text{TEM}_{00}$  mode of the cavity using a 30 cm focal length lens mounted on a 3-dimensional translating stage. Light escaping the opposite end of the cavity was collected by a lens (focal = 5 cm) and focused onto a fast-response, near-infrared avalanche photodiode (EG&G – C30662E, 200 MHz).

For the cavity mirrors, we used a pair of dielectric coated mirrors (Layertec – A0404025) with 1 m radius of curvature and optimised for maximum reflectivity at  $1570\text{ nm}$ . They were held within adjustable mounts, placed at a distance  $L$  of 72 cm apart on an optical breadboard and stabilised by an assembly of 3 Invar rods. These mirrors sealed a glass cell equipped with 3 ports for pressure gauge (Baratron), vacuum pumping line and gas inlets. The cavity mirrors have a reflectivity of 99.978 %, which provides an effective optical absorption path length of more than 3 km.

Frequency coincidence of the cavity resonance to the laser frequency is achieved by means of a ring-shaped piezoelectric transducer (Physik Instrumente) attached to one of the mirrors. In this way, the cavity length was continuously modulated at 50 Hz to sweep the cavity mode frequencies back and forth over one free spectral range ( $\sim 215\text{ MHz}$ ). Each time the transmitted light exceeds a predefined threshold indicating optimum coincidence of cavity

mode and laser frequency, a trigger pulse is provided to rapidly extinguish the first-order deflected beam via the AOM, thus switch-off further build-up of light intensity within the cavity. The subsequent ring-down event is captured by the detector, amplified and recorded by means of an analog-to-digital converter card (National Instrument PCI-6111, 12-bit vertical resolution) connected to a PC. The custom written LabVIEW program fitted each individual ring-down signal to single exponential functions, thus providing the decay time  $\tau$  for each event. The program was also used to calculate the residual standard deviation of a group of decay rates to test the cavity stability and enable calculation of the detection sensitivity. By measuring the decay time  $\tau_0$  of the empty cell and the decay time  $\tau$  of the cell containing the smog chamber sample (at reduced pressure of 40 Torr to reduce the broadening of spectral lines and thus increase the selectivity), the absorbance  $\alpha(\lambda)$  and therefore the concentration can be directly determined using the following equation [41]:

$$\alpha(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \cdot [\text{abs}] = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau(\lambda)} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

with  $c$  the speed of light,  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  the absorption cross-section at wavelength  $\lambda$  and  $[\text{abs}]$  the concentration of the absorbent of interest.

To record a spectral line, the laser wavelength was scanned slowly across the range of interest by increasing the input voltage of the laser current driver. The laser wavelength was continuously monitored by a wavemeter (Burleigh – WA-1100).

### **2.3 Determination of the concentrations ( $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ and $\text{CH}_3\text{COOD}$ ) and detection limits**

**$\text{CO}_2$ .** For quantitative determination of the  $\text{CO}_2$  concentrations in the photoreactor, the reaction mixture was pumped through the cavity at a flow rate of  $70 \text{ mL min}^{-1}$  using PTFE tubing.

**Figure 2** shows characteristic spectral lines of  $\text{CO}_2$  from a sample of ambient air around  $6360 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 1572 \text{ nm}$ ) obtained by cw-CRDS without any average of spectra but with an average of approximately 50 ring down events for each point on the spectrum. On the same figure, we can also see an absorption spectral line of HDO, which can prove the sensibility of the cw-CRDS technique as this species represents less than 0.03 % of the water vapor content. From this measurement, the corresponding concentrations can be calculated using the database HITRAN 2004 [39, 42]. Approximately 30 min are needed to scan a spectrum like that presented in **Figure 2**. However, for real-time detection it is sufficient to measure the absorption over a tighter wavelength range (less than  $5 \times 10^{-3} \text{ nm}$  around the top of the spectral line). In this case,  $\text{CO}_2$  concentrations can be determined within a few seconds. It should be pointed out that quantitative analysis does not require any calibration work: cw-CRDS directly leads to absolute concentrations, provided that the target line strength is known (from HITRAN 2004 or GEISA databases for example [42, 43]). In the present work, the  $\text{CO}_2$  absorption line at  $6359.96 \text{ cm}^{-1}$  was used with a line strength of  $1.771 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^2$  [39, 42] to derive the  $\text{CO}_2$  concentration. As line strengths are given with an uncertainty of 5 %, a similar uncertainty was reported on the corresponding concentration measurements.

$\text{CO}_2$  detection limit of our CRDS system has been calculated from the baseline noise level around  $6360 \text{ cm}^{-1}$ , by considering a signal height of three-times the noise amplitude. A detection limit of  $6.6 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$  has been determined for  $\text{CO}_2$  at  $6359.96 \text{ cm}^{-1}$ .

In order to evaluate the ability of our CRDS system to detect small changes in CO<sub>2</sub> concentrations, it was also necessary to estimate the repeatability of the measurements, as CO<sub>2</sub> was often present at the beginning of the experiments. The repeatability was calculated from a series of 7 successive CO<sub>2</sub> measurements, leading to a standard deviation coefficient of 0.3 %. Taking into account the uncertainties in the line strengths, the global uncertainty in CO<sub>2</sub> concentrations was estimated to be about 5 %.

**CH<sub>3</sub>COOH and CH<sub>3</sub>COOD.** Determination of the concentrations of acetic acid and deuterated acetic acid has been performed using the thermal desorption – GC-FTIR analytical system. Calibration of the IR detector was carried out using standard solutions of these compounds in methanol. Response coefficients were obtained by plotting the area of the corresponding chromatographic peak versus the mass of the target compound at the detector. A good linearity has been obtained for both compounds.

Additional gas injections via the sample loop and the TCT injection system were carried out by sampling from the Teflon chamber filled with known amounts of acetic acid. The measured peak areas are consistent with the expected mass calculated from the concentrations of the compound in the simulation chamber. From the good agreement between the liquid and gas injections, it could be concluded that adsorption processes of acetic acid on the surface of the simulation chamber and along the Silcosteel sampling line were negligible. Uncertainties in the quantification of acetic acids CH<sub>3</sub>C(O)OH and CH<sub>3</sub>C(O)OD, estimated from repeated sampling from the simulation chamber and their analyses, were about 8 % (2σ).

Detection limits DL were determined using a liquid standard with a concentration equal to 5 times the estimated DL. Seven replicate measurements of this standard were made, and the DL was calculated from the standard deviation σ of the replicate analyses as follow [44]:

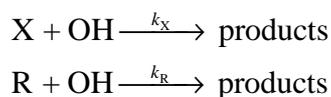
$$DL = t \times \sigma$$

where  $t$  is the appropriate Student's value for a 99 % confidence level ( $t = 3.14$ ). The obtained detection limits for CH<sub>3</sub>C(O)OH and CH<sub>3</sub>C(O)OD are 213 μg and 288 μg at the detector, which correspond, respectively, to  $1.0 \times 10^{14}$  and  $1.3 \times 10^{14}$  molecule cm<sup>-3</sup> in the environmental chamber.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 CH<sub>3</sub>C(O)OH + •OH reaction

**Determination of the rate constant.** The rate constant of the •OH-induced oxidation of acetic acid was first determined at 296 K using the relative rate method to validate our experimental set-up. The relative method [45] is based on the simultaneous measurement of the •OH reaction rates of the target compound X (acetic acid in the present case) and a reference one R, the rate constant of the latter being well know and of the same order of magnitude of the investigated one.



Assuming that the reactions of the target and the reference compounds with •OH are the only routes of consumption of the studied compounds (photolysis processes and wall losses negligible, as check by controlled experiments), it can be shown that:

$$\ln \frac{[X]_0}{[X]_t} = \frac{k_X}{k_R} \cdot \ln \frac{[R]_0}{[R]_t}$$

where  $[X]_0$  and  $[R]_0$  and  $[X]_t$  and  $[R]_t$  are, respectively, the concentrations of the selected compound and the reference compound at time 0 and t, and  $k_X$  and  $k_R$  the rate constants of their reaction with  $\bullet\text{OH}$ . A plot of  $\ln([X]_0/[X]_t)$  versus  $\ln([R]_0/[R]_t)$  yields a straight line with a slope of  $k_X/k_R$ .

The kinetic experiments were performed at  $(296 \pm 2)$  K using  $\text{CH}_3\text{ONO}$  as  $\bullet\text{OH}$  precursor and methanol as the reference compound. The recommended value of the rate constant for the reaction of  $\text{CH}_3\text{OH}$  with  $\bullet\text{OH}$  is  $k_R = 9.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  with an estimated uncertainty of about 15 % ( $1\sigma$ ) [19].

Because of the high initial acetic acid concentrations employed in our experiments, the formation of the acetic acid dimer in the reaction chamber should be taken into account. The dimerization of acetic acid is a fairly well characterized process, with the preferred value for the dimerization equilibrium constant  $K_{\text{eq}}$  given as [46]:

$$K_{\text{eq}} = \frac{P_D}{P_M^2} = 7.1 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{7705}{T}\right)$$

where  $P_D$  and  $P_M$  are, respectively, the partial pressures (in atm) of the dimer and the monomer and  $T$  is the temperature in Kelvin. At 296 K,  $K_{\text{eq}} = 1432,6 \text{ atm}^{-1}$  which is equivalent to  $5.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$  with an uncertainty of about 50 %. It should be stressed that the analytical technique used in the present work to determine  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  concentrations was not able to differentiate the dimer from the monomer (the dimer is likely decomposed into the monomer in the thermodesorption step), so that the acetic acid measured concentrations  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{Total}}$  were composed of the monomer and the dimer:  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{Total}} = [\text{monomer}] + 2[\text{dimer}]$ . Combining this relation and the above equation of  $K_{\text{eq}}$ , we derived the initial concentration of the acetic acid monomer  $[\text{monomer}]_0$ :

$$[\text{monomer}]_0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{Total}}}}{4K_{\text{eq}}}$$

According to Singleton et al. [22], the reaction rate constant of  $\bullet\text{OH}$  radicals with the acetic acid dimer was approximately a hundred times less than that with the monomer ( $k_{\text{Dimer}} = 9.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) at ambient temperature. Thus, we considered that the observed consumption of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  ( $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{react}}$ ) corresponded only to the reaction of the monomer with  $\bullet\text{OH}$ :  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{react}} = [\text{monomer}]_{\text{react}}$  and  $[\text{monomer}]_t = [\text{monomer}]_0 - [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{react}}$ .

**Figure 3** represents the results obtained for the three experiments carried out. The resulting rate constant ratio  $k_1/k_R$  is derived from the plot of  $\ln([\text{monomer}]_0/([\text{monomer}]_t))$  versus  $\ln([R]_0/[R]_t)$ , where R represents the methanol. A linear regression for this group of data produced a value of  $k_1/k_R = 0.73 \pm 0.05$ , giving a rate constant  $k_1 = (6.5 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (error are twice the standard deviation of the linear regression). This value is in very good agreement with that of Butkovskaya et al. [20] of  $6.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and in the error limits of that recommended by Sander et al. [19] of  $8.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . This result thus tends to prove that our experimental set-up is suitable for the investigation of the branching ratio of the reaction between acetic acid and hydroxyl radicals. The good

agreement of our determination of  $k_1$  with the literature data is also a clear indication of the correctness of the equilibrium constant value  $K_{eq}$  used to determine  $[\text{monomer}]_0$ .

**Determination of the branching ratio.** The branching ratio  $R_1$  of channel (1a) was defined as the ratio of the  $\text{CO}_2$  formed to the  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  consumed in reaction (1):

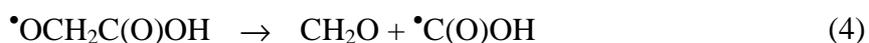
$$R_1 = \frac{k_{1a}}{k_{1a} + k_{1b}} = \frac{k_{1a}}{k_1} = \frac{d[\text{CO}_2]}{-d[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{formed}}}{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_{\text{react}}}$$

Figure 4 represents an example of the time evolutions of  $[\text{CO}_2]$  and  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]$ . Before the formation of  $\bullet\text{OH}$  radicals by the photolysis of  $\text{CH}_3\text{ONO}$ , both concentrations are stable; at time 0,  $\text{CH}_3\text{ONO}$  is injected and simultaneously  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  starts to decrease and  $\text{CO}_2$  to increase.

Determination of the branching ratio by the above method implies that the acetic acid consumption results only from reaction (1) and that  $\text{CO}_2$  is only formed through channel (1a); this assumption is discussed further on. The results are presented on Figure 5. By averaging over all experiments, we determined the branching fraction of reaction (1a) to be  $R_1 = 78 \pm 13$  %. The quoted uncertainty corresponds to the standard deviation  $1\sigma$ .

The obtained branching ratio is summarised in Tables 1 and 2 together with the two values available in the literature. Even though our value is slightly higher than those obtained by Butkovskaya et al. [20] and by De Smedt et al. [23], the agreement is still good within the experimental errors. Our result also confirms former findings [22, 47, 49] on the reactivity of acid dimers (formic and acetic) compared to acid monomers, that  $\bullet\text{OH}$  radicals interact mainly with the carboxylic hydrogen at ambient temperature.

The reason for the difference with the most recent investigations is not clear. First, it can be stressed that the experiments of Butkovskaya et al. [20] and by De Smedt et al. [23] were carried out at low pressures (200 N<sub>2</sub> and 2 Torr He respectively), so that a small pressure effect on the branching ratio can be suspected. Another error source might arise from possible secondary reactions that can produce  $\text{CO}_2$  in our reaction system. In particular, according to De Smedt et al. [23] (who referred to Peeters et al. [49] and to Olkhov et al. [50] (for reaction (5))), the pathway (1b) of the oxidation reaction could also form  $\text{CO}_2$  in the presence of NO according to the following reaction scheme:



NO being present in our experiments due to the photolysis of  $\text{CH}_3\text{ONO}$ , the pathway (1b) could lead to the formation of  $\text{CO}_2$ .

However, some reasons drew us to suspect that the alkoxy radical  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  would rather react with  $\text{O}_2$  than decompose. First, a heat of reaction for the decomposition reaction (4) of  $\Delta H_r = 51\text{-}83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  can be calculated from the heat of formation of each compound involved in the reaction:  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ :  $\Delta H_f^0 = - (376 \pm 8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (personal communication with Tyndall, 2005),  $\text{CH}_2\text{O}$ :  $\Delta H_f^0 = - 117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [51] and  $\bullet\text{C}(\text{O})\text{OH}$ :  $\Delta H_f^0 = - (192 \pm 8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [52]. So, according to the thermochemistry the reaction (4) would only be possible at higher temperature than 296 K. Secondly, Tyndall et al. [53] also reported a study of the oxidation of methyl acetate, leading to the formation of  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  radicals. They found that this radical does not decompose, but reacts with  $\text{O}_2$  to form methyl glyoxylate. Another direct piece of evidence comes from Cavalli et al. [54], who photolysed

methyl bromoacetate, leading to the formation of  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  radicals: they also report a preferential reaction with  $\text{O}_2$ . Finally, it is interesting to note that we did not measure a 100 % yield of  $\text{CO}_2$ . From the thermodynamic point of view and taking into account the studies quoted above on the  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  alkoxy radical reactivity, we implied that the  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  radical formed in reaction (1b) will present a similar reactivity as the  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  radical and would rather react with  $\text{O}_2$ :



to form glyoxylic acid and  $\text{HO}_2\bullet$ . Recently, Rosado-Reyes and Francisco (2006) [55] have performed ab-initio molecular calculations on the reaction of acetic acid with OH and have suggested that glyoxylic acid could be a major by-product of this reaction in atmospheric conditions. To test this hypothesis, we undertook complementary experiments aiming at detecting the glyoxylic acid  $\text{HC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$  formed in reaction (6).

In these complementary experiments,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  and  $\bullet\text{OH}$  have been left to react for 2 hours, and after switching off the visible light, the reaction mixture was collected using a liquid trap: 50 mL of 10 %  $\text{CH}_3\text{OH}$  in water was placed in a glass bubbler connected to a Teflon line. The reaction mixture was flown through the liquid at  $500 \text{ mL min}^{-1}$ . To minimise evaporation losses, the bubbler was placed in ice water. Analysis of the solution was achieved using ionic chromatography (DIONEX equipped with a AS11-HC column) coupled to conductimetry detection. The elution solution consists of a concentration gradient of 1 mM of NaOH (2 % MeOH) and 60 mM of NaOH (10 % MeOH) flowing at  $1.5 \text{ mL min}^{-1}$ ; the regeneration was obtained with a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25 mM aqueous solution.

Glyoxylic acid was clearly identified and his presence in the liquid trap solution confirmed by the standard addition method. Possible interferences with other compounds of the mixture have been examined: the glyoxalate ion does not interfere with acetate, formate, nitrates, carbonates or nitrites ions. If a collection efficiency of 100 % and good linearity of the method were supposed, a formation of glyoxylic acid corresponding to a yield of approximately 10 % of the consumed acetic acid can be determined. This yield is the more consistent with the branching ratio of  $R_1 = 78 \%$  obtained previously since possible  $\text{HC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$  wall losses (in the photoreactor or during the sampling) and reaction with  $\bullet\text{OH}$  were not taken into account in this estimation. We conclude that our results strongly support the assumption that the  $\bullet\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  radical formed in reaction (1b) should react with  $\text{O}_2$  and form glyoxylic acid.

### 3.2 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD} + \bullet\text{OH}$ reaction

H-atom abstraction from the acid group being the major reaction path, a difference in the branching ratios of the reactions of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  with  $\bullet\text{OH}$  can be expected due to the kinetic isotope effect (KIE):



The cw-CRDS instrument developed for the present study allowed us to measure  $\text{CO}_2$  concentrations. The branching ratio  $R_7$  of the pathway (7a) is thus determined by measuring the concentration ratio of the  $\text{CO}_2$  formed ( $[\text{CO}_2]_{\text{formed}}$ ) to the  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  reacted ( $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}]_{\text{react}}$ ):

$$R_7 = \frac{k_{7a}}{k_{7a} + k_{7b}} = \frac{k_{7a}}{k_7} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{formed}}}{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}]_{\text{react}}} = \frac{[\text{HDO}]_{\text{formed}}}{[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}]_{\text{react}}}$$

The initial conditions and corresponding obtained branching ratio are summarised in **Table 3**. The results are displayed on **Figures 6** by reporting  $[\text{CO}_2]_{\text{formed}}$  versus  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}]_{\text{react}}$ . A branching ratio  $R_7 = (36 \pm 7) \%$  was determined. To our knowledge, this study represents the first determination of the branching ratio of the  $\text{CO}_2$ -forming pathway in the  $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  reaction. As expected for an H-atom abstraction reaction, the branching ratio  $R_7$  for the reaction channel (7a) is smaller than that obtained for the non-deuterated acetic acid, and support a strong primary kinetic isotope effect in the  $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  reaction. Singleton et al. [22] investigated the rate constants of the reactions of  $\bullet\text{OH}$  radicals with  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  and  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  between 297 K and 444 K and observed roughly equal rates between  $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  and  $\bullet\text{OH} + \text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ . They quoted furthermore “the large kinetic isotope effect observed when the carboxylic but not the alkyl hydrogen is substituted by deuterium”, for example in the case of  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  and  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$ . It should be emphasized that a large KIE was also observed for the formic acid when substituting a deuterium in the carboxylic group [48].

As mentioned in the experimental part, HDO could easily be detected at  $6360.3 \text{ cm}^{-1}$ , as well as around  $6809 \text{ cm}^{-1}$ . The branching ratio  $R_7$  of the pathway (7a) could thus also be determined by measuring the concentration ratio of the HDO formed ( $[\text{HDO}]_{\text{formed}}$ ) to the  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  reacted. Additional experiments were then performed where both  $\text{CO}_2$  and HDO were monitored. Consistent results were obtained when measuring HDO at  $6809 \text{ cm}^{-1}$  ( $R_7 \approx 35 \%$ ), but much smaller branching ratio were deduced from the measurements of HDO at  $6360.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $R_7 \approx 10 \%$ ). This discrepancy could be attributed either to experimental complications or to uncertainties in the line strengths. Further experiments are in progress to resolve this disagreement.

#### 4. Conclusion

A sensitive cw-CRDS apparatus in the near IR has been successfully built and coupled to a smog chamber to get new insights in the degradation mechanisms of atmospheric relevant organic compounds. The first study using this set-up has been devoted to the determination of the branching ratio of the  $\bullet\text{OH}$  oxidation reactions of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  at atmospheric pressure and room temperature: branching fractions of  $(78 \pm 13) \%$  and  $(36 \pm 7) \%$  have been obtained for both acids, respectively. Glyoxylic acid has been detected for the first time as product of the pathway (1b).

Many interesting species, especially small isotopic molecules like  $^{13}\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  and HDO can be observed in this chemical fingerprint spectral region, which can be very useful in the determination of reaction mechanisms. Possible future applications include *in-situ* investigation of reactions by following transient species such as  $\text{HO}_2\bullet$  or  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\bullet$  radicals [56-57]. Advantages of using CRDS include high sensitivity ( $\approx 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  for our scheme but highest sensitivity achieved using CRDS is  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ ) and rapidity of the measurement.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are deeply grateful to Mr. Thierry Leonardis and Dr. Olivier Briand from the Ecole des Mines de Douai and to Dr. Daniele Romanini from the Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble for their contributions to this work and their most helpful advise. Moreover, this work is jointly supported by the Nord-Pas de Calais region in the frame of the "Contrat de Plan Etat-Région, air quality axis", by the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) in the frame of the "Programme National de Chimie Atmosphérique", by the CERLA (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications - FR CNRS 2416), by the French Research Ministry and by the European funds for Regional Economic Development (FEDER). Sabine Crunaire gratefully acknowledges the financial support from the Ecole des Mines de Douai.

## REFERENCES

- [1] H.B. Singh, M. Kanakidou, P.J. Crutzen, D.J. Jacob: *Nature*. **378**, 50 (1995)
- [2] M. Narukawa, K. Kawamura, S.M. Li, J.W. Bottenheim: *Atmos. Environ.* **36**, 2491 (2002)
- [3] M. Ryhl-Svendsen, J. Glastrup: *Atmos. Environ.* **36**, 3909 (2002)
- [4] X. Yao, M. Fang, C.K. Chan, K.F. Ho, S.C. Lee: *Atmos. Environ.* **38**, 963 (2004)
- [5] A. Mellouki, G. Le Bras, H. Sidebottom: *Chem. Rev.* **103**, 5077 (2003)
- [6] G.C. Pratt, K. Palmer, C.Y. Wu, F. Oliaei, C. Hollerbach, M.J. Fenske: *Environ. Health Persp.* **108**, 815 (2000)
- [7] A. Chebbi, P. Carlier: *Atmos. Environ.* **30**, 4233 (1996)
- [8] P. Khare, N. Kumar, K.M. Kumari, S.S. Srivastava: *Rev. Geophys.* **37**, 227 (1999)
- [9] D. Grosjean: *Atmos Environ.* **26**, 3279 (1990)
- [10] J.N. Galloway, G.E. Liens, W.C. Keene, J.M. Miller: *J. Geophys. Res.-Oc. Atm.* **87**, 8771 (1982)
- [11] X. Lee, D. Qin, G. Jiang, H. Zhou: *Cold Reg. Sci. and Technol.* **34**, 127 (2002)
- [12] NTP 2003: *National Toxicology Program*, Available from URI: '<http://ntp.niehs.nih.gov:8080/index.html>'.
- [13] K. Granby, C.S. Christensen, C. Lohse: *Atmos. Environ.* **31**, 1403 (1997)
- [14] K. Granby, A.H. Egeløv, T. Nielsen, C. Lohse: *J. Atmos. Chem.* **28**, 195, 1997
- [15] G.S. Tyndall, R.A. Cox, C. Granier, R. Lescaux, G.K. Moortgat, M.J. Pilling, A.R. Ravishankara, T.J. Wallington: *J. Geophys. Res.-Oc. Atm.* **106**, 12157 (2001)
- [16] R. Atkinson, J. Arey: *Chem. Rev.* **103**, 4605 (2003)
- [17] E.J. Feltham, M.J. Almond, G. Marston, V.P. Ly, K.S. Wiltshire: *Spectrochim. Acta A* **56**, 2605 (2000)
- [18] E.D. Baboukas, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos: *J. Geophys. Res.-Oc. Atm.* **105**, 14459 (2000)
- [19] S.P. Sander, R.R. Friedl, D.M. Golden, M.J. Kurylo, R.E. Huie, V.L. Orkin, G.K. Moortgat, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, B.J. Finlayson-Pitts: *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Studies*, Evaluation No. 14, (JPL Publication 02-25: Pasadena, CA, 2003)
- [20] N.I. Butkovskaya, A. Kukui, N. Pouvesle, G. Le Bras: *J. Phys. Chem. A* **108**, 7021 (2004)
- [21] D.E. Heard, M.J. Pilling: *Chem. Rev.* **103**, 5163 (2003)
- [22] D.L. Singleton, G. Paraskevopoulos, R.S. Irwin: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5248 (1989)
- [23] F. De Smedt, X.V. Bui, T.L. Nguyen, J. Peeters, L. Vereecken: *J. Phys. Chem. A* **109**, 2401 (2005)
- [24] A. O'Keefe, D.A.G. Deacon: *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2544 (1988)

- [25] D. Romanini, A.A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel: Chem. Phys. Lett. **264**, 316 (1997)
- [26] D. Romanini, A.A. Kachanov, F. Stoeckel: Chem. Phys. Lett. **270**, 538 (1997)
- [27] A. O'Keefe: Chem. Phys. Lett. **293**, 331 (1998)
- [28] J.B. Paul, L. Lapson, J.G. Anderson: Appl. Optics **40**, 4904 (2001)
- [29] D.B. Atkinson: Analyst **128**, 117 (2003)
- [30] S.S. Brown: Chem. Rev. **103**, 5219 (2003)
- [31] B.L. Fawcett, A.M. Parkes, D.E. Shallcross, A.J. Orr-Ewing: Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 5960 (2002)
- [32] M.I. Mazurenka, B.L. Fawcett, J.M.F. Elks, D.E. Shallcross, A.J. Orr-Ewing: Chem. Phys. Lett. **367**, 1 (2003)
- [33] M.D. King, E.M. Dick, W.R. Simpson: Atmos. Environ. **34**, 685 (2000)
- [34] R. Claps, F.V. Englich, D.P. Leleux, D. Richter, F.K. Tittel, R.F. Curl: Appl. Optics **40**, 4387 (2001)
- [35] H. Barry, L. Corner, G. Hancock, R. Peverall, G.A.D. Richie: Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 445 (2002)
- [36] A.S.C. Cheung, T. Ma, H. Chen: Chem. Phys. Lett. **353**, 275 (2002)
- [37] A.R. Awatry, J.H. Miller: Appl. Phys. B-Lasers O. **75**, 255 (2002)
- [38] Z. Majcherova, P. Macko, D. Romanini, V.I. Perevalov, S.A. Tashkun, J.L. Teffo, A. Campargue: J. Mol. Spectrosc. **230**, 1 (2005)
- [39] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, V. Dana, V.M. Devi, J.M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, G. Wagner: J. Quant. Spectrosc. Ra. **96**, 139 (2005)
- [40] W.D. Taylor, T.D. Allston, M.J. Moscato, G.B. Fazekas, R. Kozlowski, G.A. Takacs: Int. J. Chem. Kinet. **12**, 231 (1980)
- [41] G. Berden, R. Peeters, G. Meijer: Int. Rev. Phys. Chem. **19**, 565 (2000)
- [42] HITRAN 2004. Available from URI: '<http://www.hitran.com>'.
- [43] GEISA 2003. Available from URI: '<http://ara.lmd.polytechnique.fr/>'.
- [44] W.A. McClenny, J.D. Pleil, G.F. Evans, K.D. Oliver, M.W. Holdren, W.T. Winberry: J. Air Waste Manage. **41**, 1308 (1991)
- [45] R. Atkinson, W.P.L. Carter, A.M. Winer, J.N. Pitts: JAPCA J. Air Waste Ma. **31**, 1090 (1981)
- [46] J. Chao, B. J. Zwolinski: J. Phys. Chem. Ref. Data **7**, 363 (1978)
- [47] G.S. Jolly, D.J. McKenney, D.L. Singleton, G. Paraskevopoulos, A.R. Bossard: J. Phys. Chem. **90**, 6557 (1986)
- [48] D.L. Singleton, G. Paraskevopoulos, R.S. Irwin, G.S. Jolly, D.J. McKenney: J. Am. Chem. Soc. **110**, 7786 (1988)
- [49] J. Peeters, G. Fantechi, L. Vereecken: J. Atmos. Chem. **48**, 59 (2004)
- [50] R.V. Olkhov, Q. Li, M.C. Osborne, I.W.M. Smith: Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 4522 (2001)
- [51] M.W. Jr. Chase: J. Phys. Chem. Ref. Data **9**, 1 (1998)
- [52] Y. He, B.J. Orr: Chem. Phys. Lett. **319**, 131 (2000)
- [53] G.S. Tyndall, A.S. Pimentel, T.J. Orlando: J. Phys. Chem. A **108**, 6850 (2004)
- [54] F. Cavalli, I. Barnes, K.H. Becker, T.J. Wallington: J. Phys. Chem. A **104**, 11310 (2000)
- [55] M. Rosado-Reyes, J.S. Francisco: J. Phys. Chem. A, DOI 10.1021/jp0567974 (2006)
- [56] D.B. Atkinson, J.L. Spillman: J. Phys. Chem. A **106**, 8891 (2002)
- [57] S.J. Zalyubovsky, B.G. Glover, T.A. Miller: J. Phys. Chem. A **107**, 7704 (2003)

## Figure captions

**Figure 1:** Schematic diagram of the cw-CRDS system showing the laser beam (dashed line: in fiber optic; squared line: open path) from the DFB diode laser through the high finesse cavity (absorption cell) to give the ring-down signal. Just behind the diode laser, a small fraction of the beam intensity is split off to calibrate and record the wavelength scale using a lambdameter. OI: Optical Isolator; L: Lens; AOM: Acousto-Optic Modulator.

**Figure 2:** Comparison of the cw-CRDS spectrum of a sample of ambient air (plusses) at  $P = 9.5$  Torr and  $T = 296$  K with a simulated spectrum calculated with HITRAN 2004 data using  $[\text{CO}_2] = 365$  ppmV and a relative humidity of 40 % (solid line). The residual is displayed on the lower panel.

**Figure 3:** Relative rate plot for the reaction of OH with acetic acid at  $296 \pm 2$  K using methanol as a reference compound. The different symbols represent each of the three experiments. The solid line represents the linear regression on the series of experiments and the dashed lines represent the confidence interval ( $2\sigma$ ).

**Figure 4:** Plot of the acetic acid concentration (open circle) and  $\text{CO}_2$  concentration (black diamond) versus reaction time. Time  $t_0$  represents the beginning of the reaction by the photolysis of  $\text{CH}_3\text{ONO}$  and the consequent OH radical production.

**Figure 5:** Plot of the amount of  $\text{CO}_2$  formed against the amount of acetic acid reacted for a set of 8 experiments. The dashed lines represent the linear regression on each experiment giving individual branching ratios and the solid line represents the average branching ratio.

**Figure 6:** Plot of the amount of  $\text{CO}_2$  formed against the amount of deuterated acetic acid reacted for a set of 5 experiments. The dashed lines represent the individual branching ratios and the solid lines the average branching ratios.

**Tables:**

**Table 1:** Initial experimental conditions for the set of experiments aiming to determine the branching ratio  $R_1 = k_{1a} / k_1$  for the reaction between acetic acid and OH at  $(296 \pm 2)$  K and atmospheric pressure

**Table 2:** Branching ratio of the reaction between  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  and OH radicals

**Table 3:** Experimental conditions and corresponding branching ratios for the oxidation of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$  by OH radicals at  $(296 \pm 2)$  K and atmospheric pressure

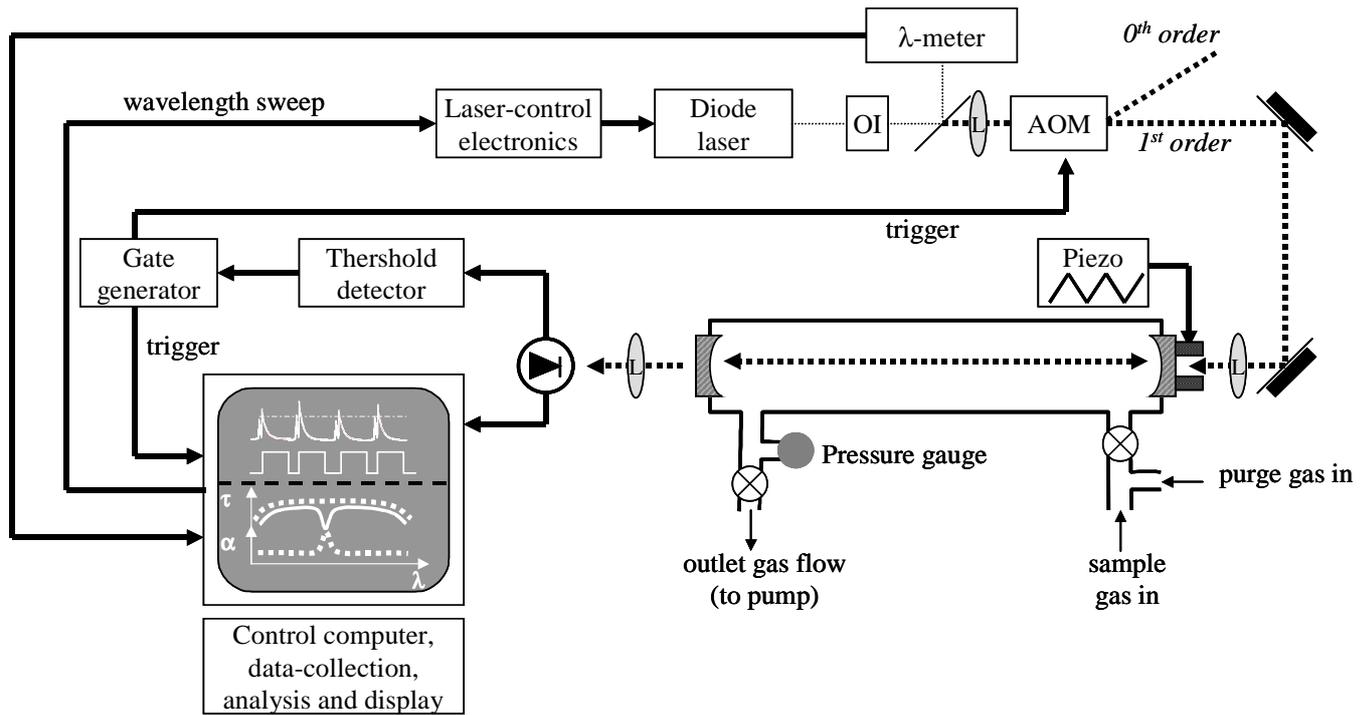
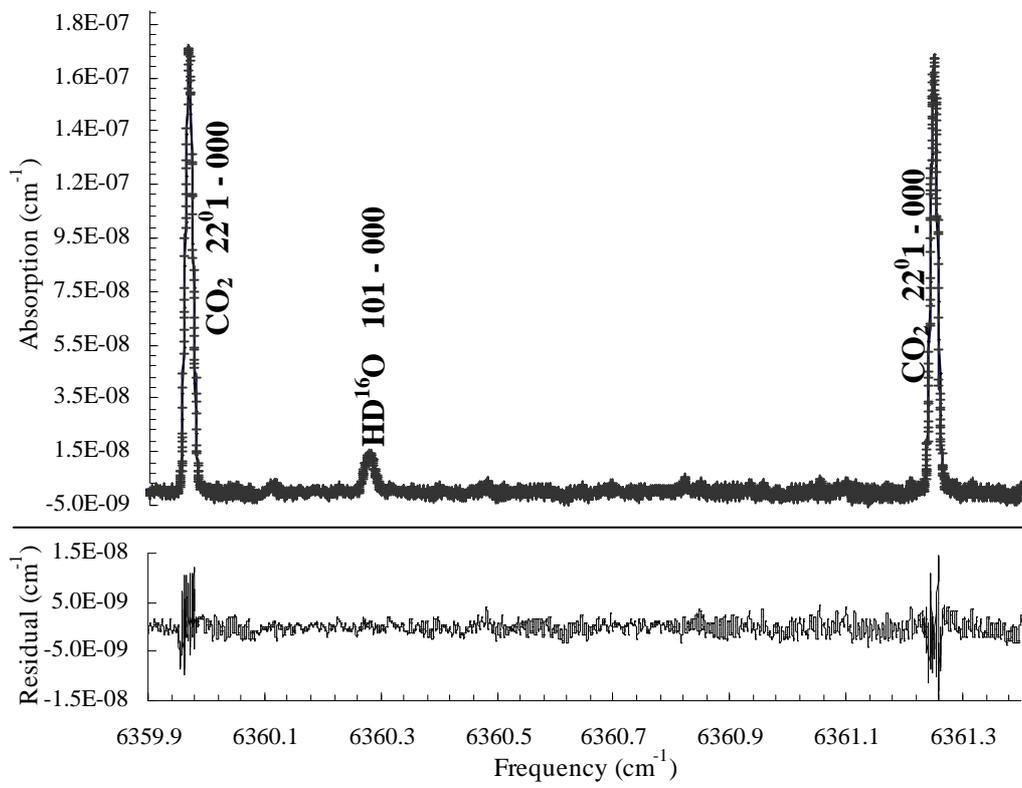


Figure 1



**Figure 2**

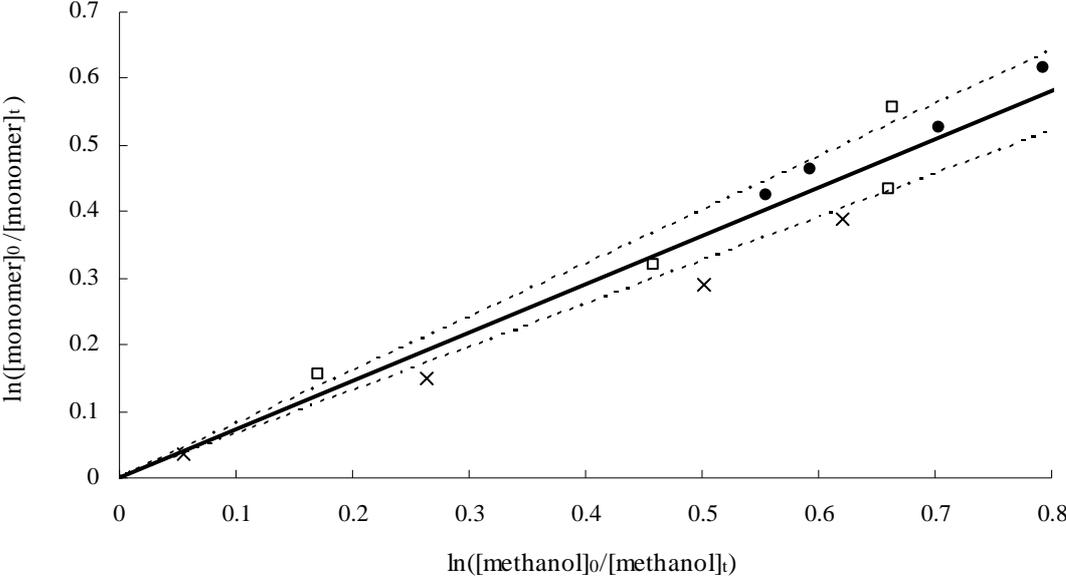


Figure 3

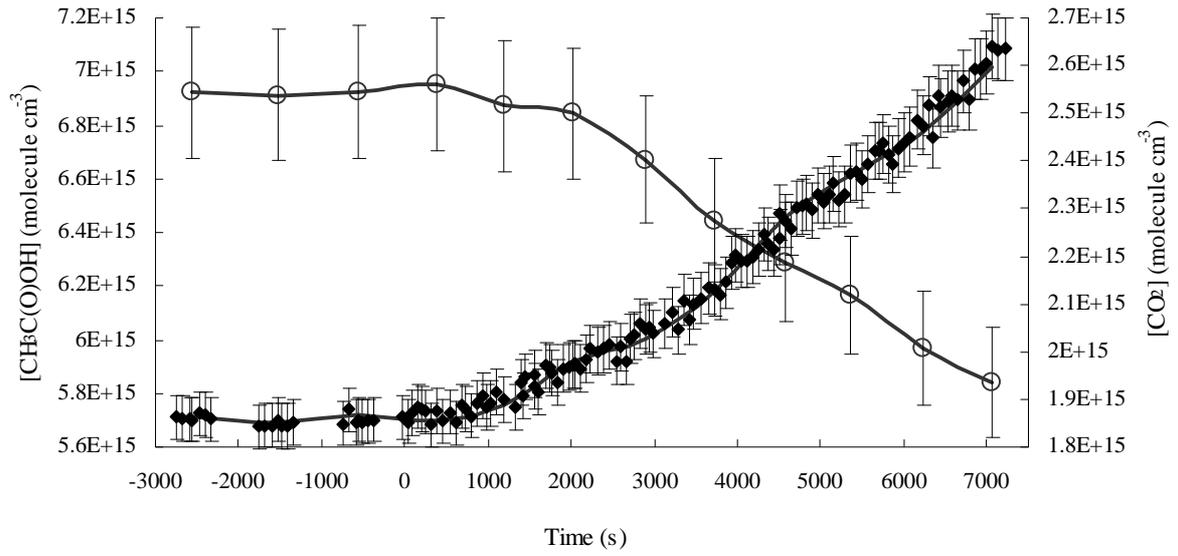


Figure 4

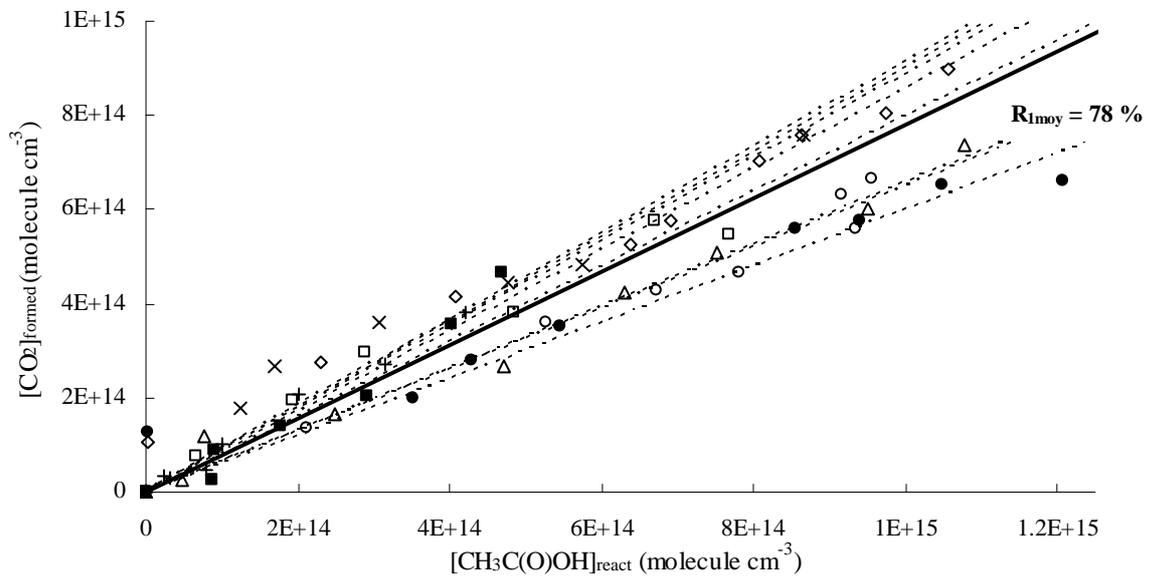
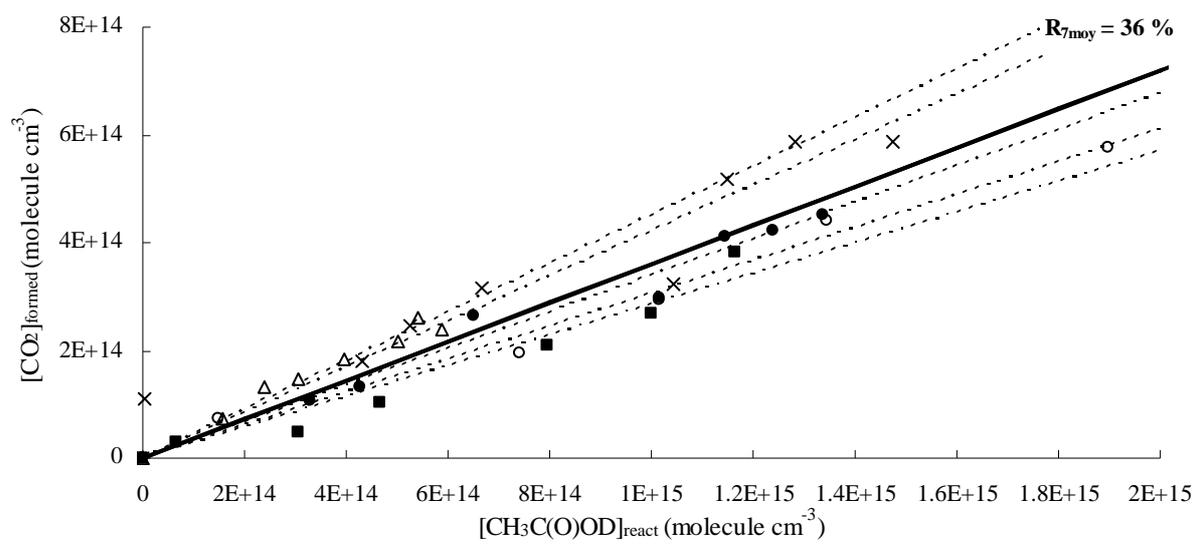


Figure 5

**Figure 6**

	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]_0$ ( $\times 10^{15}$ molecule. $\text{cm}^{-3}$ )	$[\text{CH}_3\text{ONO}]_0$ ( $\times 10^{14}$ molecule. $\text{cm}^{-3}$ )	Branching fraction of channel (1a) (%)
●	6.9	24.1	60
○	5.4	99.6	65
□	5.3	57.6	80
■	3.2	1.3	89
◇	6.9	73.4	86
△	6.9	1.4	66
+	6.2	12.2	90
×	5.2	1.2	91
		<b>Mean value</b>	<b>78</b>
		<b>Standard deviation</b>	<b>13</b>

**Table 1**

T (K)	P (Torr)	Branching ratio (%)	Reference	Method
249 - 298	200	$64 \pm 17$	Butkovkaya et al. (2004)	High-pressure turbulent flow reactor – $[\text{CO}_2]$ determination by chemical ionization mass spectrometer
290	2	$64 \pm 14$	De Smedt et al. (2005)	Multistage fast-flow reactor – $[\text{CO}_2]$ determination by molecular beam sampling mass spectrometer
$296 \pm 2$	760	$78 \pm 13$	This work	Atmospheric smog chamber – $[\text{CO}_2]$ determination by cw- CRDS at $6359.96 \text{ cm}^{-1}$

**Table 2**

		$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}]_0$ ( $\times 10^{15}$ molecule $\text{cm}^{-3}$ )	$[\text{CH}_3\text{ONO}]_0$ ( $\times 10^{14}$ molecule $\text{cm}^{-3}$ )	Branching fraction of channel (7a) (%)
	○	5.4	57.6	28
	●	3.6	42.1	34
	△	1.2	69.1	45
CO <sub>2</sub> formation	■	3.2	1.3	28
	×	5.2	1.2	42
			<b>Mean value</b>	<b>36</b>
			<b>Standard deviation</b>	<b>7</b>

**Table 3**

## RESUME :

Les Composés Organiques Volatils (COV) émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques ou naturelles, peuvent subir des transformations photochimiques qui conduisent à la formation d'ozone ou d'autres composés photo-oxydants. Pour évaluer de façon précise l'impact sanitaire et environnemental de ces composés primaires et secondaires, il est nécessaire de déterminer leurs mécanismes d'oxydation par les principaux oxydants de la troposphère (radicaux hydroxyles, nitrates ou ozone).

Pour établir les mécanismes de dégradation et évaluer les rendements des produits de réaction impliquant certains COV et les radicaux hydroxyles (OH), une chambre de simulation atmosphérique souple a été construite à l'Ecole des Mines de Douai.

Les techniques de détection couplées à ce réacteur photochimique afin de caractériser et de quantifier les réactifs et les produits en phase gazeuse, sont :

- la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) couplée à un spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
- la spectroscopie par mesure du temps de déclin d'une cavité optique ou encore spectroscopie cw-CRDS (continuous-wave – Cavity RingDown Spectroscopy) fonctionnant dans le domaine du proche infrarouge (autour de 1500 nm) au moyen d'une diode laser fibrée (type "diode télécom").

Cette dernière technique a été mise en place au cours de ce travail au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL). Les tests de validation et de caractérisation effectués ont démontré une grande sensibilité, une vitesse d'acquisition élevée et des limites de détection basses pour des composés tels que l'acétylène ou le dioxyde de carbone, ou encore des composés isotopiques (HDO, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, etc.).

Les premières expériences menées en chambre de simulation atmosphérique au moyen de ce couplage analytique innovant, ont été dédiées à la détermination de la distribution des produits de la réaction entre les radicaux OH et l'acide acétique, CH<sub>3</sub>C(O)OH.

Au cours de ce travail de thèse, la détermination du rapport de branchement de la voie d'arrachement de l'atome d'hydrogène du groupement carboxylique a fait l'objet d'une première détermination à température ambiante et à pression atmosphérique, en détectant le CO<sub>2</sub> formé au cours de la réaction. De plus, la caractérisation des produits stables formés par le second chemin réactionnel a fait l'objet d'une investigation par analyse en chromatographie ionique. Enfin, pour une meilleure compréhension de ce mécanisme d'oxydation, des expériences complémentaires utilisant un isotopomère de l'acide acétique : CH<sub>3</sub>C(O)OD ont été menées.

## MOTS CLEFS :

Spectroscopie par mesure du temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS) ; Laser à diode proche infrarouge ; Chambre de simulation atmosphérique ; Mécanismes réactionnels en phase gazeuse ; Chimie atmosphérique ; Acide acétique ; Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier (CPG / IRTF) ; Composés isotopiques.

## ABSTRACT:

A sensitive continuous wave-Cavity RingDown Spectroscopy (cw-CRDS) apparatus using a diode laser in the near infrared region has been developed to analyse different species. Many compounds can be observed and quantified in this spectral region and especially these containing a small number of atoms (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, etc.) and also the isotopic ones (HDO, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, etc.).

This cw-CRDS set-up has been deployed, for the first time, in association with an indoor environmental chamber and in addition to chromatographic techniques. This complete system is used to get new insights into the gas phase degradation mechanism of atmospheric relevant organic compounds in lower tropospheric conditions.

The first experiments have been devoted to the determination of the products distribution of the reactions involving hydroxyl radicals (OH) and one of the following carboxylic acids: CH<sub>3</sub>COOH and CH<sub>3</sub>COOD.

## KEY WORDS:

Continuous-wave – Cavity RingDown Spectroscopy (cw-CRDS); Near infrared diode laser; Atmospheric simulation chamber; Mechanisms of reactions in gas phase; Atmospheric chemistry; Acetic acid; Gas chromatography coupled to Fourier Transformed Infrared spectrometry (GC / FTIR); Isotopic compounds.