

N° d'ordre: 4024

THÈSE

présentée à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

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

par

Jérôme THIÉBAUD

*Développement d'un spectromètre à cavité optique de
haute finesse couplé à la photolyse laser – Mesures
spectroscopiques et cinétiques du radical HO₂*

Soutenue le 25 octobre 2007 devant la commission d'examen composée de:

Jean-François DOUSSIN	Maître de Conférences à l'Université Paris 7	Rapporteur
Patrick RAIROUX	Professeur à l'Université Lyon 1	Rapporteur
Weidong CHEN	Professeur à l'Université du Littoral côte d'Opale	Examinateur
Patrice CODDEVILLE	Professeur à l'École des Mines de Douai	Examinateur
Éric VILLENAVE	Professeur à l'Université Bordeaux 1	Examinateur
Christa FITTSCHEN	Chargée de Recherche CNRS	Directrice de thèse

Remerciements

J'écris ces quelques mots de remerciement en pensant que je serai dans quatre semaines exactement en pleine soutenance de thèse. Il est vrai que l'usage veut que cet exercice se fasse après la soutenance. Ne nous méprenons pas, il ne s'agit pas là d'un excès d'assurance (je suis bien conscient du suspense que peut délivrer l'issue d'un tel événement), mais j'ai plusieurs raisons pour écrire ces quelques lignes aujourd'hui. Tout d'abord, j'ai déposé hier mon dossier au bureau des thèses, ce dossier comprend les avis de mes deux rapporteurs qui sont très favorables à la soutenance de ma thèse. Il s'agit pour moi d'un premier motif de satisfaction. Ensuite, j'ai obtenu avant hier une suite idéale à ce travail de thèse qui me conduira à travailler à l'Université de Toronto dès le mois de décembre. Ce fut le deuxième point positif de la semaine. Enfin, une dernière bonne raison pour rédiger ces remerciements aujourd'hui est simplement que je bénéficie d'un peu de temps, chose qui se fera de plus en plus rare à mesure que la date du départ approchera.

Ce travail s'est déroulé au sein de l'Unité Mixte de Recherche 8522 du CNRS "Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère". Je tiens à remercier en premier lieu ma directrice de thèse, Christa Fittschen, pour être l'initiatrice de ce projet de thèse qu'elle a par la suite parfaitement encadré. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait partager son enthousiasme pour la recherche scientifique, d'avoir su tirer le meilleur de moi-même lors de ces trois années et de m'avoir accompagné activement dans ma recherche de postdoc. Cette collaboration restera une période très positive de ma carrière.

Je remercie Jean-François Pauwels, directeur du laboratoire, pour son importante contribution à faire de cette unité de recherche un lieu propice à l'épanouissement de chacun. Je remercie également l'ensemble du personnel technique pour la disponibilité et la gentillesse dont ils ont fait preuve à mon égard.

Je remercie Jean-François Doussin et Patrick Rairoux, rapporteurs de cette thèse, ainsi que Weidong Chen, Patrice Coddeville et Éric Villenave pour avoir examiné et

jugé ce travail.

Une des raisons pour laquelle ce projet de thèse s'est révélé fructueux est que j'ai eu l'opportunité d'évoluer dans une ambiance de travail très saine et amicale. Je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui ont concouru à faire de cette thèse une période d'épanouissement, notamment les vagues successives d'étudiants qui rythmèrent le fil des années par des saisons à thème telles que laser game, bowling ou footsal pour citer les plus sportives. Un merci tout particulier à Sabine Crunaire, Carole Aghnatiou, Benoite Lefort, Solène De Ferrières ainsi qu'à Moïse Crochet, Étienne Terrenoire, Jérémy Tarmoul, Marc Ziegler, Pascal Demaux, Nicolas Visez, Guillaume Vanhove et Xavier Mercier pour tous les moments partagés.

Cette réussite doit évidemment beaucoup à mes parents, Daniel et Evelyne Thiébaud, qui ont consacré une grande partie de leur vie au bien-être de leurs trois fils. Je leur adresse ma plus sincère et tendre gratitude. Je remercie également mes frères, Danyel et Maxime Thiébaud, qui m'accompagnent depuis aussi longtemps que ma mémoire puisse se souvenir et qui constituent une partie intégrante de l'homme que je suis aujourd'hui.

Enfin, mes pensées se tournent vers la femme dont j'ai le bonheur de partager la vie et ce depuis le début de mes études : Hélène Desanlis. Ces huit années, commencées d'abord ensemble à Reims, ont par la suite pris une tournure difficile puisque je pris la route pour Lille quand tu intégrais l'école de commerce de Nantes. Trois ans et demi et une recherche d'emploi non fructueuse à Lille plus tard, tu pris la décision de faire les allers-retours quotidiennement entre ton emploi à Paris et notre appartement lillois. Je n'aurai jamais les mots pour te témoigner toute l'admiration et la reconnaissance que me suscite ce long sacrifice, fait sans même que cela n'égratigne la joie de vivre que tu transmets dans notre couple. Notre lien fut plus fort que ces épreuves et c'est avant tout à toi que je dois cette réussite dans mon travail. Une page se tournera dans quelques semaines, nous suivrons notre désir d'évasion et de découverte, et c'est un grand bonheur pour moi de pouvoir nous permettre de vivre ce rêve.

Encore merci à tous,

Jérôme

Table des matières

Table des matières	1
Table des figures	5
Liste des acronymes	9
Introduction	11
1 Le radical HO₂ : chimie et instruments de détection	13
1.1 Chimie du radical HO ₂	14
1.1.1 Formation de HO ₂ par les réactions d'oxydation des radicaux alkyles par O ₂	14
1.1.2 Destruction de l'ozone stratosphérique	15
1.1.3 Couplage de HO ₂ avec OH dans la troposphère	18
1.1.3.1 Formation des radicaux OH et HO ₂	18
1.1.3.2 Interconversion OH/HO ₂	19
1.2 Les dispositifs de détection du radical HO ₂	21
1.2.1 Détection après amplification et conversion chimique	21
1.2.1.1 Méthode PERCA	21
1.2.1.2 Méthode ROXMAS	22
1.2.2 Méthode d'isolation sur matrice et résonance de spin d'électrons	23
1.2.3 Technique FAGE	24
1.2.4 Spectroscopie d'absorption	26
1.2.4.1 Mesures dans le domaine du lointain IR et des micro- ondes	29
1.2.4.2 Dosage dans l'UV	31
1.2.4.3 Infrarouge proche et moyen	33

2	Mesures de faibles absorbances <i>via</i> l'emploi d'une cavité optique	47
2.1	Introduction aux cavités optiques	48
2.1.1	Modes propres d'une cavité optique linéaire	48
2.1.2	Fonction de transfert	52
2.2	Mesure de l'absorption dans une cavité optique : historique et variantes	55
2.2.1	Emploi d'une source pulsée : CRDS impulsionnelle	56
2.2.2	Emploi d'une source continue	59
2.2.2.1	CW-CRDS	59
2.2.2.2	CEAS	64
2.3	Travaux de cinétique par spectromètres à cavité optique	69
2.3.1	La CRDS impulsionnelle : une technique répandue en cinétique	70
2.3.2	Vers la CW-CRDS pour le dosage de HO ₂	71
3	Instrumentation et développement du spectromètre	75
3.1	Réacteur et système de photolyse	76
3.1.1	Le réacteur	76
3.1.2	Photolyse laser et gestion des gaz	78
3.2	Le spectromètre CW-CRDS	80
3.2.1	Description du montage optique	81
3.2.2	Passage en résonance et gestion du temps	83
3.2.2.1	Mesures résolues dans le temps	84
3.2.2.2	Gestion du temps pour la mesure de spectres	86
3.2.2.3	Gestion du temps pour la mesure de cinétiques	87
3.2.2.4	Mesure de la distribution des valeurs de délai	88
3.2.3	Emploi du spectromètre et caractéristiques	90
3.2.3.1	Procédure d'alignement de la cavité	90
3.2.3.2	Ajustement des paramètres expérimentaux et limite de détection du dispositif	92
3.3	Contrôle et acquisition	97
3.3.1	Réseau d'instruments	97
3.3.2	Protocoles d'acquisition et instruments virtuels	99
4	Étude de la bande d'absorption $2\nu_1$ du radical HO₂ : mesure des sections efficaces et de l'élargissement par l'air de ses raies	107
4.1	Mesure des sections efficaces d'absorption de HO ₂ dans la bande $2\nu_1$.	107
4.1.1	Conditions expérimentales et caractéristiques du dispositif . . .	109

4.1.2	Résultats et discussion	111
4.1.3	Détermination de la section efficace par mesures cinétiques . .	112
4.1.4	Enregistrement du spectre d'absorption et étalonnage	119
4.2	Étude des coefficients d'élargissement par l'air des raies de HO ₂ . . .	127
4.2.1	Mesures et résultats	128
5	Vers le dosage de OH : mise en place de la LIF et étalonnage de la fluorescence	135
5.1	Restauration de la LIF pour la détection du radical OH	136
5.2	Formation de HO ₂ issue de la photodissociation de H ₂ O ₂ à 248 nm . .	141
5.3	Étalonnage des signaux de fluorescence de OH <i>via</i> la cinétique de HO ₂	145
5.3.1	Détermination du rapport [OH]/[H ₂ O ₂] par CW-CRDS	145
5.3.2	Mesure des profils de [OH] par LIF	146
	Conclusion	153
	Bibliographie	155
	Annexes	173

Table des figures

1.1	Schéma général du mécanisme réactionnel $R + O_2$	14
1.2	Régimes d'oxydation des hydrocarbures en fonction de la pression et de la température	15
1.3	Concentration de OH en fonction de l'angle du rayonnement solaire .	16
1.4	Schéma des sources, des puits et des interconversions chimiques rapides des radicaux HO_x	20
1.5	Schéma réactionnel de l'amplification chimique PERCA	22
1.6	Représentation temporelle de la fluorescence à basse pression	25
1.7	Schéma du dispositif FAGE	26
1.8	Illustration de la loi de Beer-Lambert	27
1.9	Représentation du spectre électromagnétique	28
1.10	Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule	28
1.11	Raie rotationnelle du radical HO_2 à 254.5 GHz	30
1.12	Spectre d'absorption du radical HO_2 mesuré dans l'ultraviolet	32
1.13	Exemple de spectres mesurés dans l'ultraviolet pour une même étude	32
1.14	Structure du radical HO_2 et modes de vibration	34
1.15	Spectre d'absorption du radical HO_2 référencé dans HITRAN	34
1.16	Spectre de HO_2 obtenu par spectroscopie à Transformée de Fourier .	35
1.17	Premier spectre d'absorption de HO_2 enregistré dans le proche IR . .	36
1.18	Dispositif de spectroscopie par diode laser couplée à une décharge micro-onde	38
1.19	Spectre d'absorption de HO_2 à 1508.3 nm	39
1.20	Graphique présentant $[HO_2]$ en fonction du temps	43
1.21	Dispositif photolyse laser/TTFMS	45
2.1	Mode fondamental TEM_{00} d'une cavité optique linéaire	49
2.2	Répartition transverse de l'intensité des premiers modes d'Hermite-Gauss	49

2.3	Conditions de stabilité d'une cavité optique linéaire	51
2.4	Fonction de transfert du résonateur pour différentes valeurs de coefficient de réflexion R	54
2.5	Principe de la technique CRDS	56
2.6	Schéma de la CW-CRDS	59
2.7	Représentation du peigne de modes de la cavité et de l'émission d'un laser continu en et hors résonance	61
2.8	Premier montage CW-CRDS par passage en résonance	62
2.9	Dispositif CW-CRDS avec asservissement électronique	63
2.10	Dispositif CW-CRDS avec asservissement optique	64
2.11	Premier dispositif CEAS	65
2.12	Off-axis ICOS	66
2.13	Schéma du dispositif de la NICE-OHMS	67
2.14	Schéma de principe de la NICE-OHMS	68
2.15	Peigne de transmission du dispositif OF-CEAS	69
2.16	Dispositif de CRDS couplée à la photolyse laser	71
2.17	Dispositif de CW-CRDS couplée à la photolyse laser	73
3.1	Schéma du réacteur.	76
3.2	Schéma des trois pièces assurant la liaison entre le réacteur et chaque miroir de la cavité optique	77
3.3	Les différents modules du laser excimère	78
3.4	Schéma du dispositif expérimental PL-CW-CRDS	80
3.5	Signal de déclenchement de l'AOM et ring-down associé	83
3.6	Représentation de la gestion de la synchronisation	85
3.7	Signaux ring-down acquis pour un tir de photolyse lors de l'acquisition d'un spectre	87
3.8	Signaux ring-down acquis pour un tir de photolyse lors de l'acquisition d'une cinétique	88
3.9	Schéma illustrant la conversion des fluctuations de fréquence en variations d'intensité puis de temps t_D	89
3.10	Distribution des délais pour un total de 8005 événements désirés au temps t_D	90
3.11	Liaisons entre les principaux éléments du dispositif	98
3.12	Hierarchie des instruments virtuels appelés par les VI principaux "cinétique" et "spectre"	101

3.13	Organigramme de l'instrument virtuel "mesure_to_delay.vi"	102
3.14	Organigramme de l'instrument virtuel "cinetique.vi"	103
3.15	Organigramme de l'instrument virtuel "spectre.vi"	104
4.1	Mesures cinétiques pour quatre concentrations initiales de Cl_2	113
4.2	$1/\alpha = f(t)$ avec une concentration initiale $\text{Cl}_2 = 10^{16}$ molécules cm^{-3} pour trois différentes raies d'absorption	115
4.3	$1/\alpha = f(t)$ pour les cinétiques présentées en figure 4.1	115
4.4	Graphique illustrant la pente m en fonction de l'ordonnée à l'origine I obtenus par des régressions similaires à celles présentées par les figures 4.2 et 4.3	116
4.5	$1/\alpha = f(t)$ pour les cinétiques présentées en figure 4.1	119
4.6	Spectre d'absorption de HO_2 enregistré entre 6604 et 6696 cm^{-1} à une pression totale de 50 torr	120
4.7	Portion du spectre présenté par la figure 4.6 dans l'intervalle compris entre 6666.0 et 6667.5 cm^{-1}	120
4.8	Spectre d'absorption de HO_2 enregistré entre 6604 et 6696 cm^{-1} à une pression de 50 torr	122
4.9	Comparaison des sections efficaces d'absorption mesurées avec les données disponible dans la littérature	124
4.10	Exemple de spectre mesuré et ajusté par un profil de Voigt au voisi- nage de 6670 cm^{-1} pour $P_{\text{totaleair}} = 7$ torr	130
4.11	Exemple des raies mesurées et ajustées au voisinage de 6670 cm^{-1} pour trois pressions différentes d'air	130
4.12	Exemple des demi-largeurs à mi-hauteur (HWHM) en fonction de la pression d'air pour 6 raies autour de 6670 cm^{-1}	131
4.13	Coefficients d'élargissement tracés en fonction des nombres quan- tiques rotationnels N''	133
5.1	Schéma du dispositif en configuration LIF	137
5.2	Intégration du signal de fluorescence par le boxcar	138
5.3	Illustration du rôle de chaque élément dans une mesure par LIF	139
5.4	Mesure cinétique effectuée par LIF	140
5.5	Profils temporels de $[\text{HO}_2]$ suite à la photolyse de H_2O_2 à 248 nm	143
5.6	Spectre de fluorescence de OH aux alentours de 308 nm	147
5.7	Profils temporels de [OH] pour différentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$	147

5.8	Enregistrement de la raie d'excitation centrée à 308 nm à différentes valeurs de concentrations de $[H_2O_2]$	149
5.9	Droite d'étalonnage $[OH] = f(Aire_{corrigée})$	150
	Profils Doppler et Lorentz pour des raies d'absorption d'égales intensités	175

Liste des acronymes

AOM	Acousto-Optic Modulator
CEAS	Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy
COV	Composé Organique Volatil
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
CW	Continuous Wave
DFB	Distributed Feed-Back
FMS	Frequency Modulation Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform InfraRed
ICOS	Integrated Cavity Output Spectroscopy
ISL	Intervalle Spectral Libre
LIF	Laser Induced Fluorescence
NEP	Noise Equivalent Power
OF	Optical Feed-Back
PL	Photolyse Laser
TEM	Transverse ElectroMagnetic
TTFMS	Two-Tone Frequency Modulation Spectroscopy
TTL	Transistor Transistor Logic
VI	Virtual Instrument

Introduction

Ce manuscrit rapporte mes travaux de recherche effectués pendant deux ans et demi au sein du groupe "Cinétique atmosphérique homogène et hétérogène" du laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A). Je fus intégré à l'équipe s'intéressant aux réactions élémentaires se déroulant dans l'atmosphère en phase gazeuse. Cette opération de recherche est principalement consacrée à la mesure expérimentale des constantes de vitesse de ces réactions. L'objectif est de fournir à la communauté des chimistes de l'atmosphère et de la combustion les données cinétiques et mécanistiques nécessaires à la compréhension et à la modélisation de systèmes physico-chimiques complexes.

Notre travail porte plus particulièrement sur la réactivité des radicaux intervenant dans la chimie de l'atmosphère. En premier lieu, nous recréons au laboratoire des systèmes réactionnels simplifiés dont nous contrôlons les conditions expérimentales au sein d'un réacteur. La seconde étape consiste à mettre en place l'instrumentation nécessaire à la détection des radicaux afin de suivre leur évolution temporelle et d'établir le mécanisme réactionnel.

Au début de ce travail de thèse, notre équipe détenait deux dispositifs expérimentaux dédiés aux mesures cinétiques. Ils ont tous deux en commun l'emploi de la photolyse laser impulsionnelle dans l'UV pour générer dans un réacteur les radicaux initiant la séquence réactionnelle. Cette méthode permet de photodissocier sélectivement un précurseur et par conséquent de maîtriser la formation des photoproduits. Le premier montage est exploité en collaboration avec une équipe du laboratoire PhLAM (Physique des Lasers, Atomes et Molécules) au sein du CERLA (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications). Le réacteur de photolyse est couplé à un spectromètre à diode laser infrarouge accordable. Son utilisation a notamment été validée pour la détection résolue dans le temps du monoxyde de carbone CO et du formaldéhyde H₂CO [55]. Le second dispositif utilise la Fluorescence Induite par Laser pour suivre l'évolution de la concentration d'un radical suite à

l'impulsion de photolyse. Il a dernièrement été employé pour étudier la réactivité des radicaux de type vinoxyle à ~ 340 nm [38]. Il est également bien adapté pour les mesures cinétiques impliquant le radical OH.

Le travail de recherche décrit dans ce mémoire fut consacré à la mise en place d'un nouveau dispositif dédié à la détection résolue dans le temps du radical HO₂.

Le **chapitre 1** est, dans un premier temps, une introduction à la chimie du radical HO₂ soulignant son rôle d'intermédiaire dans de nombreux mécanismes d'oxydation et son interconversion avec OH. Ensuite, il présente un travail bibliographique recensant les méthodes développées pour détecter HO₂ en phase gazeuse. Le dosage par spectroscopie de ce radical est abordé région par région, rendant compte des atouts et faiblesses de chaque gamme et du challenge instrumental que représente cette mesure.

Pour satisfaire au cahier des charges imposé par la détection de HO₂, nous avons entrepris le développement d'un spectromètre à cavité optique. Le **chapitre 2** dégage les propriétés de ce type de résonateur afin de mettre en évidence l'augmentation du chemin d'absorption jusqu'à des valeurs de quelques dizaines de kilomètres. Cette caractéristique a été exploitée suivant différentes approches pour réaliser la mesure de très faibles absorbances : nous les recenserons et nous nous attarderons sur les dispositifs dédiés aux mesures cinétiques afin d'adopter la voie la plus adaptée à la détection du radical HO₂.

Le **chapitre 3** présente le dispositif instrumental mis en place. Trois principaux éléments constituent ce montage : le système de photolyse, le réacteur et le spectromètre à cavité optique. Ce dernier a nécessité l'établissement de protocoles de mesures qui seront décrits et ses caractéristiques seront rapportées. La partie contrôle et acquisition sera détaillée.

Une fois opérationnel, le spectromètre nous a permis d'enregistrer un spectre sur une large gamme afin de découvrir la position et l'intensité des raies d'absorption de HO₂ les plus intenses. Le **chapitre 4** relate ce travail qui est une étape indispensable vers le dosage absolu de ce radical. Dans une seconde partie, l'étude des coefficients d'élargissement des raies d'absorption de HO₂ par l'air est présentée.

Enfin, le **chapitre 5** traite de la remise en fonctionnement de la technique de fluorescence induite par laser sur ce même réacteur. Nous présenterons l'étude de la photodissociation de H₂O₂ qui précéda le développement d'une procédure d'étalonnage des signaux de fluorescence de OH menant à la mesure absolue de sa concentration.

Chapitre 1

Le radical HO₂ : chimie et instruments de détection

Le radical HO₂ est un élément clé dans de nombreux processus chimiques, aussi bien en phase gaz, ce qui sera illustré dans ce chapitre, qu'en phase hétérogène (ex : interaction de HO₂ dans les nuages [64]). Principalement, il suscite l'intérêt de part son implication dans l'oxydation des hydrocarbures en combustion de basses températures mais aussi pour son rôle central en chimie de l'atmosphère. On peut notamment mentionner sa responsabilité dans les cycles de destruction de l'ozone stratosphérique ainsi que sa capacité à oxyder les principaux COV de la troposphère de par son couplage avec OH. Comprendre les mécanismes faisant intervenir HO₂ nécessite le développement d'outils capable de détecter et de quantifier ce radical dans son milieu. Cependant, s'il est élémentaire d'aboutir à cette conclusion, il est moins aisé de parvenir à le réaliser : la haute réactivité du radical HO₂ conduit à de faibles concentrations et à une faible durée de vie.

Ce premier chapitre a deux objectifs principaux : le premier est de mettre en évidence l'importance du radical HO₂ en chimie de la combustion et de l'atmosphère. Dans ce but, nous verrons quelques mécanismes clés illustrant son action en combustion à basse température, en chimie de la stratosphère et en chimie de la troposphère. La connaissance de ces processus fut permise grâce à de nombreux travaux expérimentaux : la deuxième partie de ce chapitre recense les principales techniques utilisées pour détecter HO₂ dans l'atmosphère et en réacteur au laboratoire. Cet état des lieux montrera les objectifs qui ont été atteints par l'instrumentation actuelle et discutera des besoins qui restent toujours à satisfaire.

1.1 Chimie du radical HO_2

Cette partie ne se veut en aucun cas exhaustive tant l'intérêt et le nombre d'ouvrages s'intéressant à la chimie du radical HO_2 est grand. Nous allons aborder succinctement quelques phénomènes d'importance fondamentale en chimie de la combustion (source : [131]) et de l'atmosphère (sources : [39, 116]) qui illustreront les motivations de ce travail de thèse.

1.1.1 Formation de HO_2 par les réactions d'oxydation des radicaux alkyles par O_2

Les réactions entre les radicaux alkyles R et l'oxygène moléculaire sont des mécanismes clés pour la compréhension de nombreux phénomènes en combustion tels que l'oxydation des hydrocarbures à basse température ou bien l'auto-inflammation du mélange air-carburant dans les moteurs à l'origine du cliquetis.

Une vue simplifiée du schéma réactionnel de $R + O_2$ est proposée par la figure 1.1.

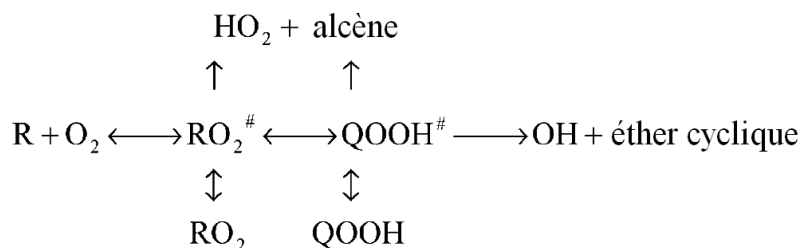


FIG. 1.1 – Schéma général du mécanisme réactionnel $R + O_2$ [122].

La réaction $R + O_2$ initie la formation d'un radical peroxy excité RO_2 qui peut ensuite se stabiliser par collisions ou bien se dissocier. Une voie possible pour RO_2 est également un réarrangement formant un radical hydroperoxyalkyle $QOOH$ qui se décompose par la suite en $QO + OH$ ou bien en $Q + HO_2$. Le $QOOH$ engendré par cette isomérisation est un intermédiaire majeur dans de nombreux travaux de modélisations de l'oxydation des hydrocarbures [131]. L'état actuel des connaissances concernant ces processus met donc en évidence la compétition entre les voies d'élimination du RO_2 que sont la formation de HO_2 et d'un alcène par dissociation et la formation de $QOOH$ par isomérisation [108]. Ces mécanismes sont encore sujets à controverse et des travaux supplémentaires sont nécessaires pour détailler ces processus.

Le devenir du radical RO₂ est évidemment lié aux conditions de température et de pression. Dans les conditions atmosphériques, le radical peroxy excité tend à se stabiliser. À plus hautes températures, la formation de produits tels que HO₂ + alcènes ou OH + éthers cycliques devient prédominante. La plage de température comprise entre 600 et 800 K est appelée région de transition : elle voit augmenter sensiblement le rendement de la formation de HO₂. Alors que la formation d'un radical OH va faciliter la propagation de chaînes de part sa réactivité, la relative inertie du HO₂ fait de sa formation une réaction de terminaison.

Les différents régimes d'oxydation des hydrocarbures en fonction des paramètres de pression et de température sont représentés figure 1.2. Ce graphique confirme la prépondérance des radicaux peroxy RO₂ en régime "bas" (ou "low") tandis que les radicaux HO₂ voient leur implication augmentée dans les mécanismes intervenant en conditions "intermédiaires" (ou "intermediate").

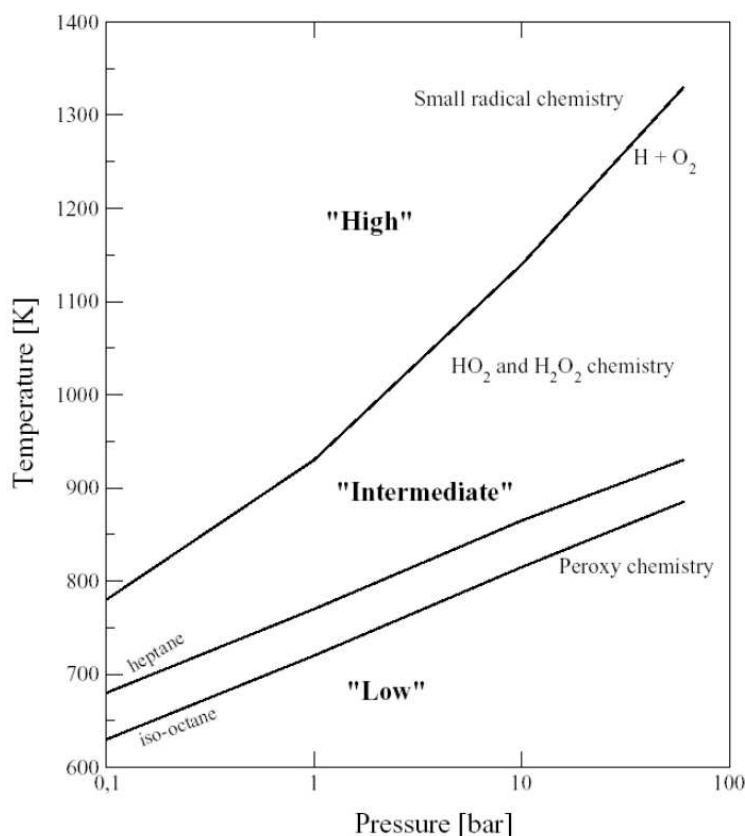


FIG. 1.2 - Régimes d'oxydation des hydrocarbures en fonction de la pression et de la température [131].

1.1.2 Destruction de l'ozone stratosphérique

Les premiers cycles catalytiques de destruction de l'ozone ont été identifiés au début des années 1950 [7]. Ils impliquent les radicaux hydrogénés H, OH et HO₂. La

formation de OH dans l'atmosphère est initiée par la photodissociation de O_3 ($\nu < 310$ nm) qui génère $O(^1D)$. Ce puissant oxydant va réagir avec H_2O mais aussi avec le méthane, formé au sol mais dont la durée de vie d'une dizaine d'années autorise sa présence dans la stratosphère ; nous avons ainsi :



Entre 20 et 50 km d'altitude, la vitesse de formation de OH due à ces deux réactions est de l'ordre de 2×10^4 molécules $cm^{-3}s^{-1}$. Cependant, la constante de vitesse plus élevée ainsi que l'abondance stratosphérique de H_2O par rapport au CH_4 rend la réaction (1.1) responsable à 90% de cette valeur.

Le graphique 1.3 montre la forte dépendance de la concentration de OH vis-à-vis de l'angle d'incidence du rayonnement solaire : cela confirme la nature photolytique de la production du radical.

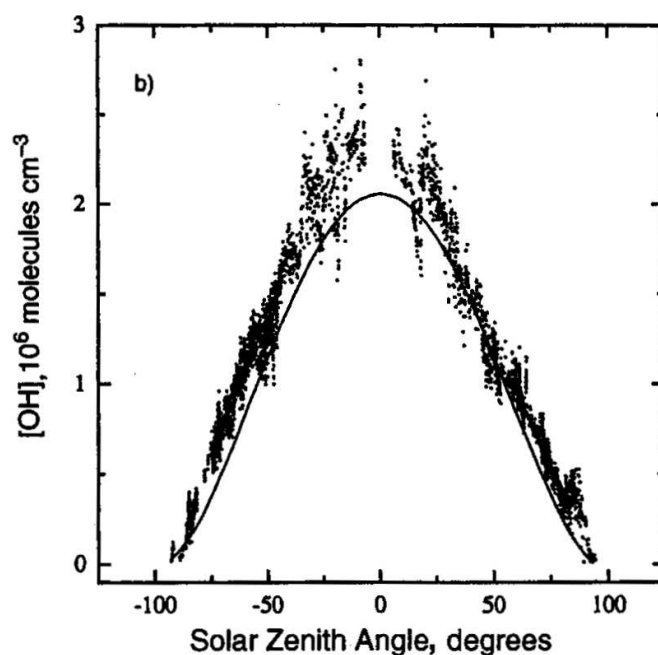
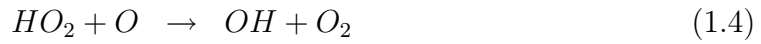


FIG. 1.3 – Concentration de OH en fonction de l'angle du rayonnement solaire par rapport au zénith [99]. Le trait plein correspond à la prédiction d'après Wennberg *et al.* [133].

Les radicaux OH ainsi formés agissent comme des catalyseurs dans les principaux

cycles de destruction de l'ozone stratosphérique. Le cycle 1 suit le mécanisme :

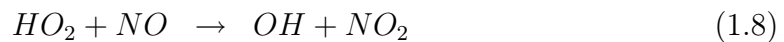


L'efficacité de ce cycle est limitée par la concentration d'atomes d'oxygène O disponible pour la réaction (1.4). Le cycle 1 ne joue donc un rôle important qu'au-dessus de 30 km. À plus basse altitude, la reconversion de HO₂ en OH peut s'effectuer par réaction directe avec l'ozone. L'enchaînement des deux réactions de OH et HO₂ avec O₃ constitue donc le cycle 2 :



Ce processus, qui ne fait pas appel à l'oxygène atomique, est particulièrement important à basse altitude. Il est de fait le principal mécanisme de destruction d'ozone dans la basse stratosphère des latitudes moyennes. Son efficacité nette est limitée par la réaction (1.6), beaucoup plus lente que (1.4).

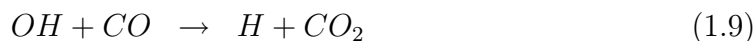
Enfin, pour comprendre l'impact des HO_x, on ne peut négliger leur interaction avec les composés atmosphériques membres d'autres familles chimiques. Cela est particulièrement vrai dans la basse stratosphère, où la réaction de HO₂ avec le monoxyde d'azote NO joue un rôle important :



À l'inverse des processus (1.4) et (1.6), la réaction (1.8) restitue OH à partir de HO₂ sans consommation d'oxygène impair O_x. L'intervention des oxydes d'azote se traduit donc par une réduction de l'efficacité des HO_x vis-à-vis de la destruction de l'ozone.

Proche de la tropopause, OH peut également réagir avec le monoxyde de carbone

CO :



Suivi de la réaction rapide



ce processus aboutit également à la conversion de OH en HO_2 sans consommation nette de O_x . Il affecte particulièrement l'efficacité du cycle 2.

1.1.3 Couplage de HO_2 avec OH dans la troposphère

Pour aborder le rôle du radical HO_2 dans la chimie de la troposphère, il convient de l'inclure dans un système OH/ HO_2 / NO_x / O_3 car la proportion relative des radicaux OH et HO_2 est reliée à l'action de l'ozone et des oxydes d'azote.

1.1.3.1 Formation des radicaux OH et HO_2

Le radical OH est l'acteur majeur des phénomènes d'oxydation diurnes se déroulant dans la troposphère ($0 < \text{altitude} < 10 \text{ km}$). Sa non-réactivité vis-à-vis de O_2 lui permet, une fois formé, de réagir potentiellement avec l'intégralité des composés présents dans la troposphère.

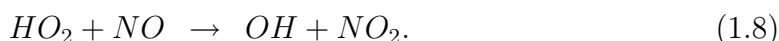
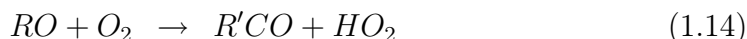
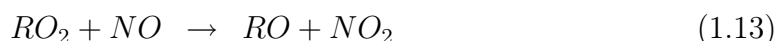
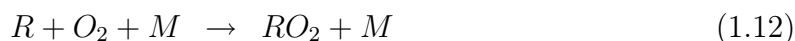
Comme dans la stratosphère (voir section précédente), la photolyse de l'ozone est le processus prépondérant de formation de OH pour les plus basses altitudes.

Le deuxième mécanisme d'importance de formation de OH est la photolyse des COV oxygénés tels que les aldéhydes et les peroxydes. Le radical HO_2 est un produit de cette photodissociation et il va conduire à la formation de OH suivant la réaction (1.8). Si les conditions atmosphériques sont telles que la concentration de NO est faible (ex : milieu rural), HO_2 peut réagir avec O_3 pour reformer OH suivant la réaction (1.6).

En plus de la photolyse de l'ozone et des COV oxygénés, une autre source de OH dans l'atmosphère provient des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures RH par OH lui-même. Bien qu'une molécule de OH soit initialement détruite, la présence de NO dans l'atmosphère peut malgré tout conduire à une génération de radical OH par le cycle réactionnel suivant :



Pour la réaction (1.11b) avec les alcènes, il n'y a pas abstraction d'un atome d'hydrogène par OH, mais addition de OH sur l'un des carbones de la double liaison. Le nouveau radical R inclut donc la fonction OH : R'-R"OH. Pour les deux voies d'oxydation précédentes, le radical alkyle formé subira le schéma réactionnel suivant :



La réaction du radical alcoyle RO avec O₂ est plutôt caractéristique de l'oxydation des alcanes, alors que les radicaux RO plus complexes, ceux dérivés de l'oxydation des alcènes par exemple, conduisent à une décomposition ou une isomérisation. Les aldéhydes ou les cétones R'CO obtenues par la réaction (1.14) peuvent former HO₂ par photolyse comme mentionné précédemment. On obtient ainsi effectivement une formation de OH tant que le cycle des réactions (1.11) à (1.8) est entretenu par la disponibilité en radicaux OH. Pour des concentrations faibles en NO, RO₂ réagit préférentiellement avec HO₂ pour former un peroxyde :



Si ROOH est photolysé, les radicaux OH et HO₂ sont régénérés. Mais cette formation de radicaux est réduite car d'autres voies de dégradation de ROOH sont possibles, comme la réaction avec OH ou la déposition au sol. Si ces voies deviennent majoritaires, le peroxyde est éliminé du milieu atmosphérique et la réaction (1.15) représente une perte nette de radicaux mettant fin au cycle.

1.1.3.2 Interconversion OH/HO₂

Nous avons vu que les réactions de OH avec CO ou CH₄ conduisent à la formation de HO₂ et que celles de HO₂ avec NO ou O₃ reforment OH. Dans la plupart des conditions atmosphériques, ces réactions d'interconversion entre ces deux radicaux

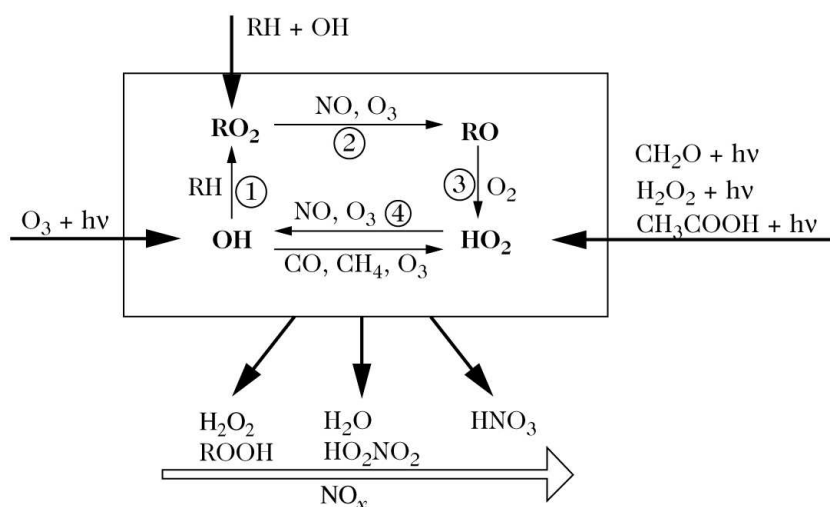


FIG. 1.4 – Schéma des sources, des puits et des interconversions chimiques rapides des radicaux HO_x . Le cycle réactionnel constitué par les réactions 1,2,3 et 4 produit ou détruit de l'ozone en fonction des concentrations de NO présentes dans l'atmosphère [39].

sont plus rapides que celle représentant les sources effectives de OH ou HO_2 , à savoir la photolyse de O_3 pour OH et la photolyse des aldéhydes et des peroxydes pour HO_2 . Par ailleurs, une autre voie d'interconversion rapide entre OH et HO_2 passe aussi par la génération des radicaux RO_2 et RO *via* le cycle d'oxydation des hydrocarbures constitués par les réactions (1.11a) ou (1.11b) et (1.14). Les radicaux OH, HO_2 , RO_2 et RO sont en équilibre stationnaire et le temps de vie de RO est très court (< 1 s) compte tenu de sa réactivité avec O_2 . La figure 1.4 résume schématiquement les sources et les interconversions des radicaux HO_x ¹. Les réactions d'interconversion rapide correspondent à des temps de vie de 1 s pour OH et de l'ordre de 100 s pour HO_2 . Comme ces radicaux sont issus des mêmes mécanismes sources, le rapport de leur concentration est également égal à 100 avec des valeurs de l'ordre de 10^8 HO_2 cm^{-3} et de 10^6 OH cm^{-3} . Le rapport $[HO_2]/[OH]$ est un paramètre indispensable pour quantifier la capacité oxydante de l'atmosphère, c'est à dire la quantité de OH effectivement disponible pour initier les réactions de destruction de nombreux hydrocarbures.

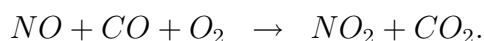
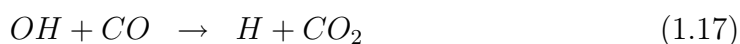
¹ $HO_x = OH + HO_2 + RO + RO_2$

1.2 Les dispositifs de détection du radical HO₂

1.2.1 Détection après amplification et conversion chimique

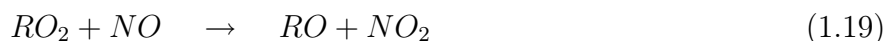
1.2.1.1 Méthode PERCA

La technique PERCA (PEroxy Radical Chemical Amplifier) est dédiée au dosage des radicaux peroxy (HO₂ et RO₂) dans la troposphère. Développée par Cantrell [13] au début des années 1980, cette approche est basée sur l'amplification chimique modulée qui convertit les radicaux peroxy en NO₂ et CO₂ en présence de NO et CO. La séquence réactionnelle est la suivante [25] :



Le rendement des formations en NO₂($\Delta[NO_2]$) et CO₂($\Delta[CO_2]$) est égal à $CL([NO_2] + [CO_2])$ avec CL ("Chain Length") pour facteur d'amplification qui est le nombre d'interconversion HO₂/OH obtenu *via* les réactions (1.16) à (1.18). En pratique, $CL \lesssim 300$.

Le rapport [HO₂]/[OH] dans la troposphère est de l'ordre de 100 [39] ; ceci rend la contribution de OH dans le signal mesuré négligeable. En revanche, les radicaux RO₂ ont une concentration comparable au radical HO₂ dans l'atmosphère ; ils sont efficacement convertis en HO₂ en présence de NO par :



Un schéma du mécanisme global est présenté par la figure 1.5.

Finalement, la relation entre le facteur d'amplification CL, la quantité de NO₂ formée et la somme des HO₂ et RO₂ dosés peut être exprimé par :

$$CL = \frac{\Delta[NO_2]}{[HO_2] + [RO_2]}$$

Le NO₂ ainsi formé peut être dosé par diverses techniques ; une des plus répandues

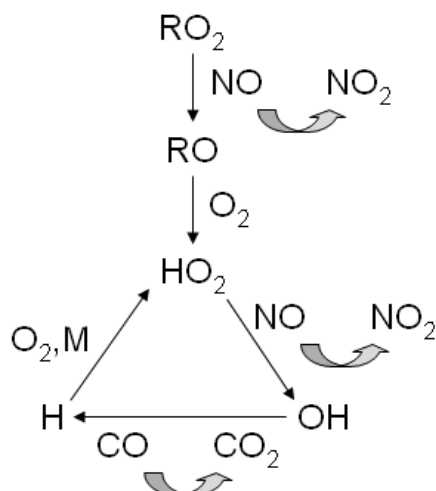


FIG. 1.5 – Schéma réactionnel de l'amplification chimique PERCA.

est d'exploiter la chimiluminescence de la réaction entre NO_2 et le luminol.

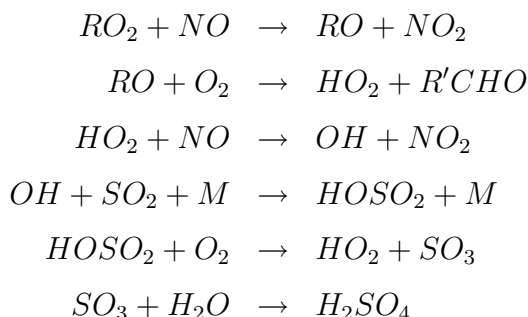
L'atout majeur de la méthode PERCA est la limite de détection atteinte grâce à l'amplification chimique qui lui permet de doser les radicaux peroxyes présent dans l'air ambiant. Rappelons que les concentrations mesurées dans la troposphère pour les radicaux HO_2 et RO_2 sont de l'ordre de 10^8 molécules cm^{-3} . Parmi ses avantages, on peut citer sa relative simplicité, son faible encombrement ainsi que sa consommation d'énergie réduite qui en font une technique adaptée aux campagnes de mesures [2, 14], notamment aéroportées [50].

Les principales limites de cette méthode est la non-sélectivité de la détection entre les différents radicaux peroxyes et également les problèmes d'interférence que l'on peut rencontrer lors de la conversion chimique.

1.2.1.2 Méthode ROXMAS

L'approche ROXMAS (ROX chemical conversion/chemical ionization MASs spectrometry) convertit les radicaux peroxyes à doser en acide sulfurique qui sera ensuite quantifié par spectrométrie de masse à ionisation chimique. Le mécanisme réaction-

nel est le suivant :



La longueur de chaîne CL nécessaire pour le dosage des radicaux peroxydes avec cette méthode est de l'ordre de 15, à comparer au facteur nécessaire en PERCA qui est typiquement de l'ordre de 200. Cette grande sensibilité est due à :

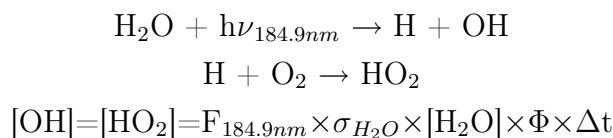
- la faible concentration de H₂SO₄ dans l'atmosphère qui permet de réduire considérablement le niveau du signal de référence, c'est à dire la ligne de base observée sans addition de NO dans l'échantillon ;
- la détection par spectrométrie de masse.

Initialement développée à l'institut Max Planck à Heidelberg, Allemagne [106, 107] puis adopté au NCAR [15] à Boulder, É.-U., l'approche ROXMAS a été exploitée dans plusieurs campagnes de mesures [54, 15].

1.2.2 Méthode d'isolation sur matrice et résonance de spin d'électrons

La technique MIESER ("Matrix Isolation Electron Spin Resonance") date de 1978 [85]. Elle permet le dosage de HO₂ par spectroscopie d'électrons à résonance de spin après son piégeage sur une matrice d'isolation. Il s'agit donc d'une méthode directe (*i.e.* sans conversion chimique), assez sensible et sélective pour détecter HO₂ à concentration troposphérique. L'air échantillonné est expansé dans une cellule basse pression formant un jet supersonique qui débouche finalement sur un doigt froid contenant la matrice solide (glace de D₂O) refroidie à -196°C. Après avoir collecté suffisamment de matière, l'échantillon gardé à température cryogénique est transféré au laboratoire pour analyse. Bien que la mesure soit directe, le temps de dépôt est long (≈ 30 min) et le nombre de mesures est dépendant du nombre de doigts froids disponibles. D'autres espèces sont quantifiables *via* le spectre ESR, notamment les radicaux peroxydes RO₂ et NO₃ ainsi que NO₂. La calibration est effectuée grâce à

la photolyse de la vapeur d'eau dans l'air qui nous donne une concentration connue de HO_2 :



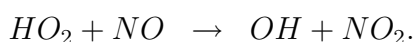
avec :

- F = Flux de photons de la lampe à mercure
- σ_{H_2O} = section efficace d'absorption de l'eau à 184.9 nm
- Φ = rendement quantique
- Δt = durée de la mesure.

L'incertitude globale de la technique est de l'ordre de $2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ [104].

1.2.3 Technique FAGE

Le principe du dispositif FAGE (Fluorescence Induite par Laser après Expansion Gazeuse) est relativement simple : par pompage, on détend en continu sans perte à la paroi une fraction de l'atmosphère prélevée localement par sonde dans une cellule basse pression couplée à un dispositif de détection des radicaux présents à l'état de traces par Fluorescence Induite par Laser haute cadence. Cette technique est basée sur l'excitation sélective du radical OH (transition A-X (0-0)) à 308 nm suivie de la détection de la fluorescence émise à cette même longueur d'onde. Cette contrainte – d'exciter et de détecter à la même longueur d'onde – est imposée par le risque de générer OH par photolyse laser à d'autres longueurs d'onde d'excitation. De ce fait, l'expansion des gaz est nécessaire pour augmenter la durée de vie de la fluorescence (en diminuant le "quenching", c'est-à-dire la relaxation collisionnelle) par rapport à la diffusion élastique. Cela permet de collecter le signal de fluorescence seul, en utilisant un délai entre l'excitation et la détection (voir figure 1.6). L'expansion gazeuse permet également de figer les réactions chimiques, ce qui est primordial pour la mesure d'une espèce très réactive telle que OH. Comme pour la méthode PERCA, il est possible de quantifier HO_2 en le faisant réagir avec NO, ajouté en excès et conduisant à la formation de OH, selon la réaction de titration :



L'utilisation d'un laser haute cadence (5 kHz) permet d'augmenter la sensibilité et la résolution temporelle. Ce dispositif nécessite également des équipements spé-

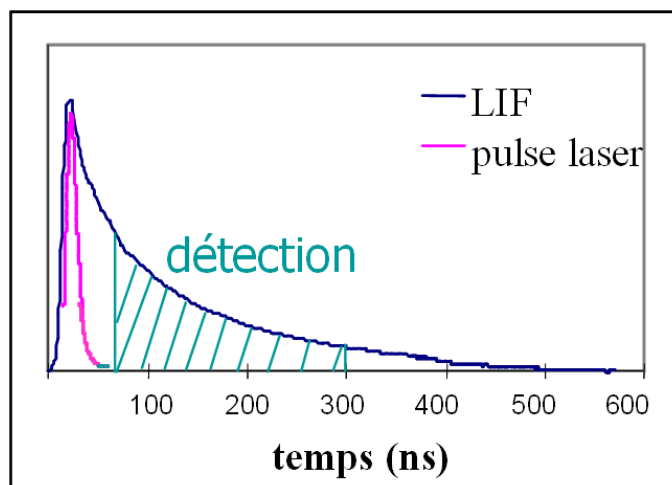


FIG. 1.6 – Représentation temporelle de la fluorescence à basse pression.

cifiques tels que des détecteurs à ouverture rapide et une cellule de mesure basse pression (figure 1.7).

La fluorescence induite par laser bénéficie d'une grande sensibilité mais elle reste une technique relative : un étalonnage rigoureux est nécessaire. Comme pour la méthode MIESER, la photolyse de l'eau est la source connue de OH qui est utilisée. Il existe une dizaine de dispositifs FAGE fonctionnant dans le monde affichant des limites de détection comprises entre 1.4×10^5 à $3.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ pour différents temps d'intégration.

groupe	limite de détection (molécules cm^{-3})	temps d'intégration du signal
Leeds (G.-B.)	1.40×10^5	2,5 min
Jülich (All.)	1.75×10^5	80 s
Pennsylvanie (É.-U.)	1.40×10^5	30 s
Portland (É.-U.)	1.00×10^6	6 min
Tokyo (Jap.)	3.30×10^6	1 min
Nagoya (Jap.)	7.00×10^5	1 min

Outre sa sensibilité élevée autorisant les dosages de OH et HO₂ en conditions troposphériques, les atouts du dispositif FAGE sont :

- sa haute fréquence d'acquisition ;
- sa bonne résolution spatiale par prélèvements locaux ;
- sa parfaite sélectivité ;

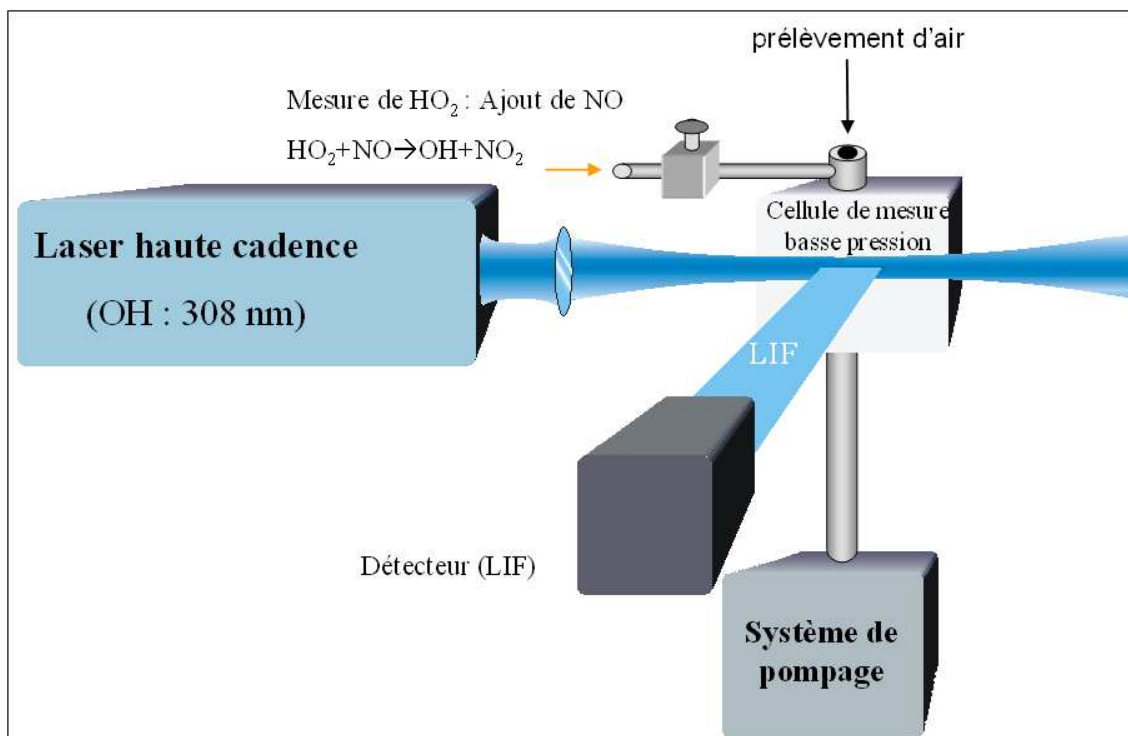


FIG. 1.7 – Schéma du dispositif FAGE.

- l'amélioration constante de sa mobilité et de ses performances grâce aux nouveaux lasers compacts et haute cadence.

Parmi ses limites, le dispositif apparaît lourd et délicat à employer, surtout lors de campagnes de mesure, il nécessite de plus un matériel spécifique coûteux et, comme il s'agit d'une méthode relative, sa précision est directement liée à un étalonnage délicat.

1.2.4 Spectroscopie d'absorption

Exploiter le spectre d'absorption connu d'une espèce permet de la quantifier grâce à la loi de Beer-Lambert (voir figure 1.8). Considérant un milieu homogène gazeux contenant une espèce absorbante à la fréquence ν , on peut écrire :

$$I(\nu) = I_0 \times e^{-\sigma(\nu) \times C \times l} = I_0 \times e^{-A(\nu)} \quad (1.21)$$

avec

- I_0 et $I(\nu)$ les intensités du rayonnement avant et après l'échantillon ;
- $\sigma(\nu)$ la section efficace d'absorption de l'espèce à la fréquence ν du rayonne-

- ment (molécules cm²);
- C la concentration de l'espèce absorbante (molécules cm⁻³);
- l la longueur du chemin d'absorption;
- $A(\nu)$ l'absorbance à la fréquence ν .

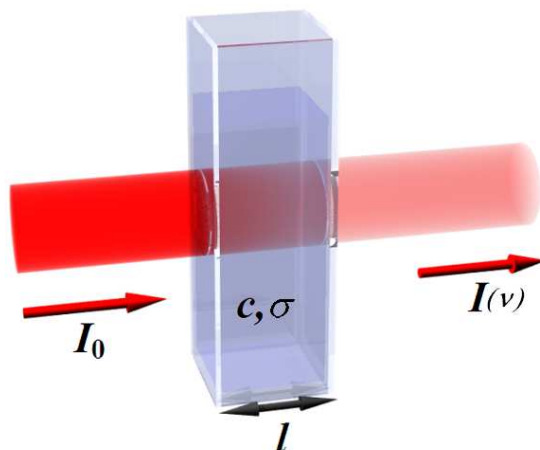


FIG. 1.8 – Illustration de la loi de Beer-Lambert

Il s'agit donc d'une méthode absolue : en connaissant $\sigma(\nu)$ et l , une mesure de l'absorbance A à la fréquence ν permet de calculer la concentration C de l'espèce dosée. Pour une raie donnée, la section efficace d'absorption σ dépend de l'intensité de la raie S (cm molécule⁻¹) et de son profil². Ces 2 paramètres sont liés par l'intégrale :

$$S = \int_0^{+\infty} \sigma(\nu) d\nu$$

Aussi appelée force de raie, il s'agit de l'intensité qui est répertoriée dans les bases de données. Elle dépend uniquement de la température du gaz, non de sa pression.

Le radical HO₂ présente un spectre d'absorption exploitable pour sa détection à différentes plages de longueur d'onde, allant de l'ultraviolet jusqu'aux micro-ondes (voir un rappel du spectre électromagnétique figure 1.9). L'énergie E du rayonnement, liée à sa fréquence ν par la relation $E = h \times \nu$ avec h la constante de Planck, correspond à différents types de transitions moléculaires selon la région spectrale considérée comme l'illustre le diagramme 1.10. Le rayonnement est ainsi absorbé par la molécule dont la variation d'énergie ΔE associée à une transition spectrale

²voir annexe

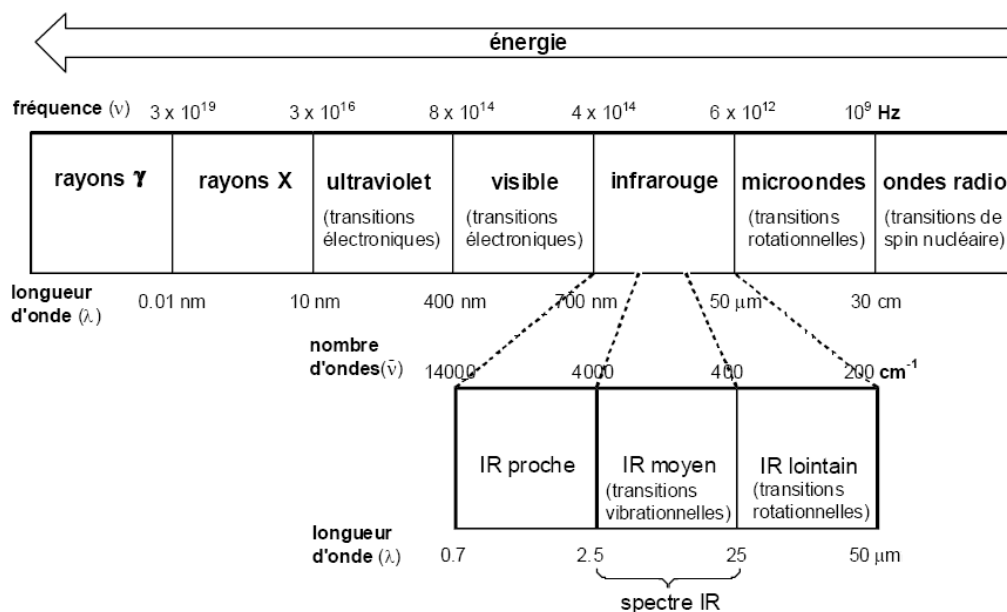


FIG. 1.9 – Représentation du spectre électromagnétique et du type de transitions associé à chaque gamme

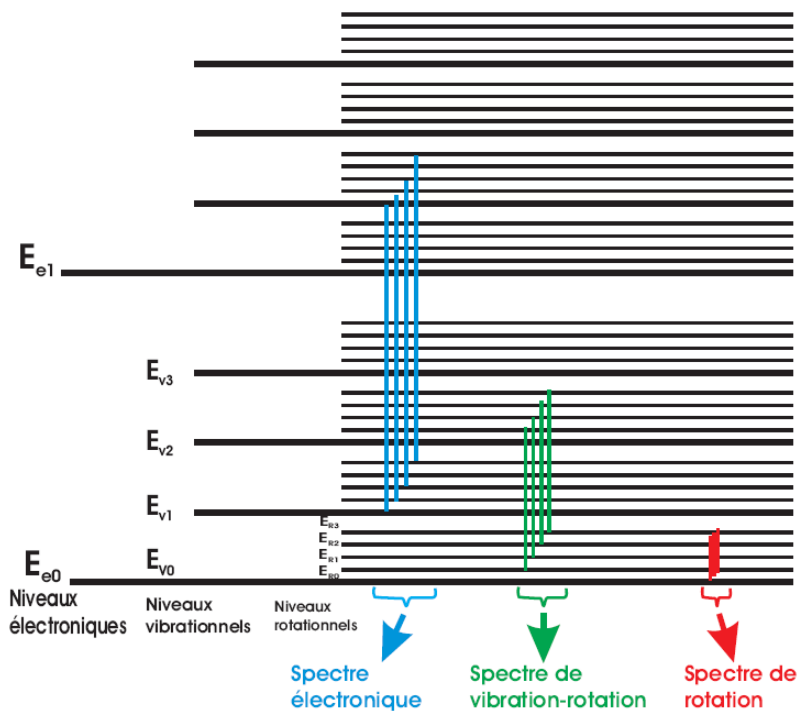


FIG. 1.10 – Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule [61].

s'écrit :

$$\Delta E = \Delta E_{rotation} + \Delta E_{vibration} + \Delta E_{électronique}$$

Chaque terme du second membre de cette égalité est petit vis-à-vis de celui qui le suit :

$$\Delta E_{rotation} \ll \Delta E_{vibration} \ll \Delta E_{électronique}$$

On voit que chaque gamme de longueurs d'onde va donner lieu à différents types de spectre ce qui confère à chaque région des spécificités à prendre en compte lors de mesures spectroscopiques. De plus, l'instrumentation accessible pour travailler à ces différentes fréquences induit également des performances variables. Nous allons voir quelles sont les gammes pour lesquelles le spectre du radical HO₂ ainsi que l'instrumentation développée ont permis de sonder ce radical. Nous commenceront par les domaines de grandes longueurs d'onde (lointain IR, micro-ondes) qui sont aujourd'hui plutôt dédiés aux campagnes de mesures aéroportées pour ensuite nous intéresser aux gammes plus énergétiques (UV, proche et moyen IR) qui permettent d'étudier le radical en réacteur au laboratoire.

1.2.4.1 Mesures dans le domaine du lointain IR et des micro-ondes

On parle du lointain infrarouge pour des longueurs d'onde allant de 25 à 50 μm et des micro-ondes de 50 μm à 30 cm. Dans l'ensemble de ces plages, l'énergie du rayonnement correspond aux transitions de rotation de la molécule. Des travaux expérimentaux ont permis d'obtenir dans ces domaines de nombreux paramètres moléculaires de HO₂ (ex : moment dipolaire par Saito et Matsumura [111]) dès les années 1970 notamment par résonance magnétique par laser dans l'IR lointain [105, 59] ou dans le domaine des micro-ondes par décharge micro-ondes/spectromètre à effet Zeeman [9, 111]. Cependant, l'intervalle spectral comprenant le lointain IR et les micro-ondes est désormais principalement exploité pour sonder HO₂ par des instruments aéroportés (montgolfières, avion) opérant dans le lointain IR [18, 71, 128] et par la spectroscopie micro-onde à partir du sol [36, 114] ou aéroportée [24, 103, 132].

Le FIRS (Far InfraRed Spectrometer) est un spectromètre à transformée de fourier travaillant dans l'infrarouge lointain dédié aux mesures aéroportées de nombreux composés atmosphériques dont les HO_x, l'ozone ou encore la vapeur d'eau. Il a été développé aux États-Unis à Cambridge, Massachusetts, et participa à sa première campagne en 1979. Cet instrument permet de sonder le radical HO₂ *via* ses 43 transitions rotationnelles enregistrées entre 110 et 220 cm^{-1} ($45 < \lambda < 90 \mu\text{m}$). La limite

de détection annoncée pour le dosage de HO_2 est de 5 ppt avec une durée d'intégration de 12 min. Deux heures de mesure permettent de sonder l'atmosphère entre 10 et 40 km avec une résolution verticale de 4 km.

Bien que l'instrumentation diffère en se déplaçant vers les plus grandes longueurs d'onde, le principe des sondes micro-ondes est le même que les dispositifs opérant dans le lointain IR : il s'agit d'enregistrer les raies d'émission dues aux transitions rotationnelles des molécules présentes dans l'atmosphère. La figure 1.11 présente une raie de HO_2 enregistrée lors d'une campagne de mesure à l'observatoire national de Kitt Peak, AZ, É.-U., sondant la mésosphère (de 50 km à 80 km d'altitude) [24]. Huit heures d'intégration fut nécessaire pour obtenir cette mesure.

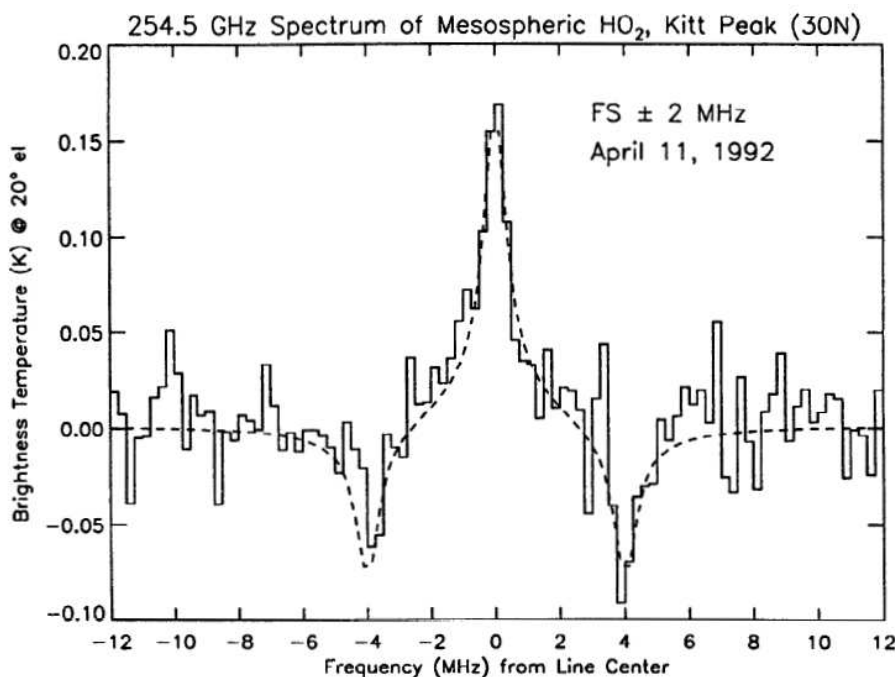


FIG. 1.11 – Raie rotationnelle du radical HO_2 enregistrée à 254.5 GHz entre 8h00 et 16h00 depuis l'observatoire national de Kitt Peak (AZ, É.-U.). [24].

Ce type de mesure, sondant verticalement la couche atmosphérique, permet de doser de nombreuses espèces d'intérêt atmosphérique. La largeur des raies enregistrées, dominée par l'élargissement collisionnel, dépend fortement de la pression et leur étude permet de stratifier la mesure effectuée et ainsi d'obtenir un dosage résolu verticalement. Cependant, le signal détecté est très faible ce qui nécessite un temps d'intégration important.

1.2.4.2 Dosage dans l'UV

L'ultraviolet est la gamme pour laquelle on peut observer des bandes d'absorption de nombreuses molécules dues à leurs transitions électroniques. Exploiter ces bandes pour doser une espèce dans un réacteur est aisé : il suffit d'une lampe émettant le rayonnement en amont de la cellule et d'un système de détection composé d'un monochromateur suivi d'un photomultiplicateur. Si l'on connaît la section efficace d'absorption σ de l'espèce à la longueur d'onde λ sélectionnée par le monochromateur, on peut alors calculer sa concentration dans l'échantillon depuis la mesure d'intensité transmise à travers celui-ci (voir équation (1.21)). L'emploi d'une cuve multipassage, augmentant la distance d'interaction entre le rayonnement et le milieu absorbant, est courant dans le but d'améliorer la limite de détection.

En raison de sa simplicité et de son faible coût, la spectroscopie d'absorption dans l'UV est la méthode la plus répandue pour doser le radical HO₂ en laboratoire : un schéma classique consiste au couplage de cette technique avec un dispositif générant périodiquement les radicaux comme la photolyse laser [11, 29, 30, 67, 83, 95, 45]. La base de données de spectres d'espèces d'intérêt atmosphérique de l'institut Max-Planck³, Mainz, Allemagne, recense de nombreuses mesures du spectre d'absorption de HO₂ dans la gamme $180 < \lambda < 300$ nm (voir la figure 1.12).

En détectant l'intensité lumineuse transmise au cours du temps à une longueur d'onde pour laquelle HO₂ absorbe, on obtient un profil temporel de la concentration du radical. Ce profil nous renseigne sur la vitesse des réactions impliquant HO₂. Cependant, cette méthode souffre d'un grand manque de sélectivité dû au chevauchement des larges bandes d'absorption présentées par de nombreux composés d'intérêt atmosphérique. Ainsi, le spectre d'absorption enregistré dans l'UV est très souvent la convolution de plusieurs bandes propre à chacun des composés présents. Opérer une détection dans l'UV nécessite donc de limiter le nombre d'espèces absorbantes dans le réacteur et, si nécessaire, de déconvoluer le spectre obtenu grâce à une connaissance rigoureuse du spectre individuel de chaque composé absorbant. Une illustration de ces interférences est fournie par une étude de Crawford *et al.* [29]. Les spectres de la figure 1.13 correspondent aux composés absorbants dans l'UV et présents dans le réacteur.

Ces problèmes d'interférence limitent l'intérêt d'une détection de HO₂ dans l'UV puisque de nombreuses réactions d'intérêt atmosphérique impliquent HO₂ et d'autres composés absorbant également dans cette gamme (ex : radicaux peroxy, peroxyde

³MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas

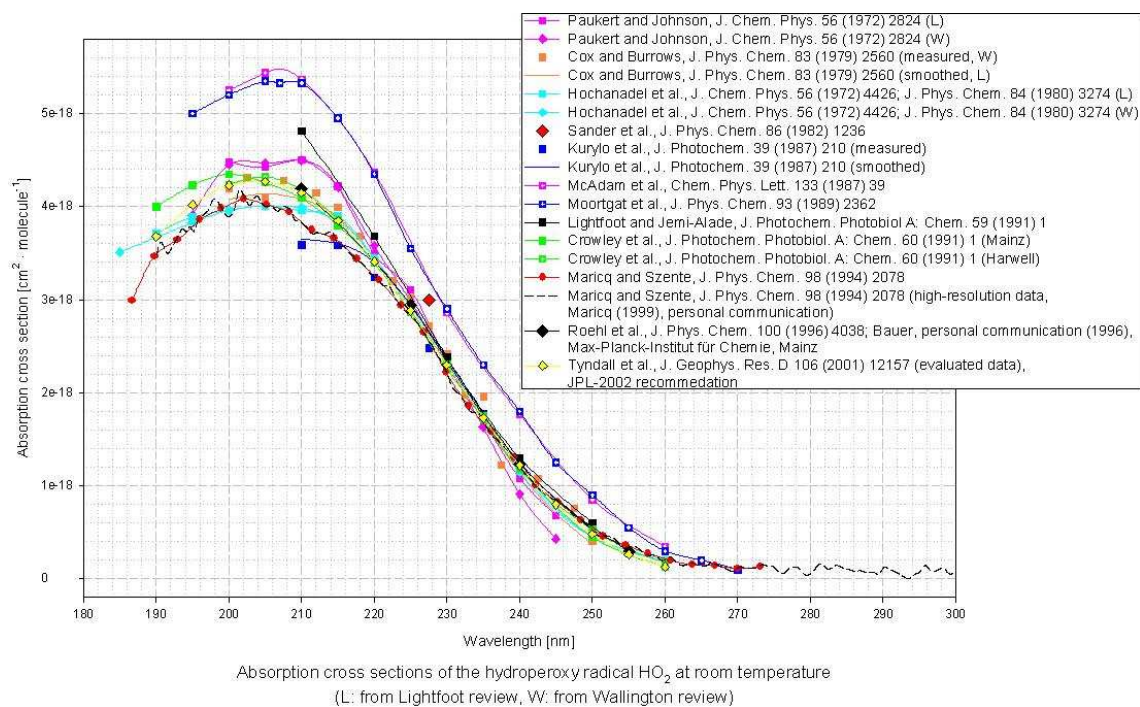


FIG. 1.12 – Spectre d'absorption du radical HO_2 mesuré dans l'ultraviolet, base de données de l'institut Max-Planck.

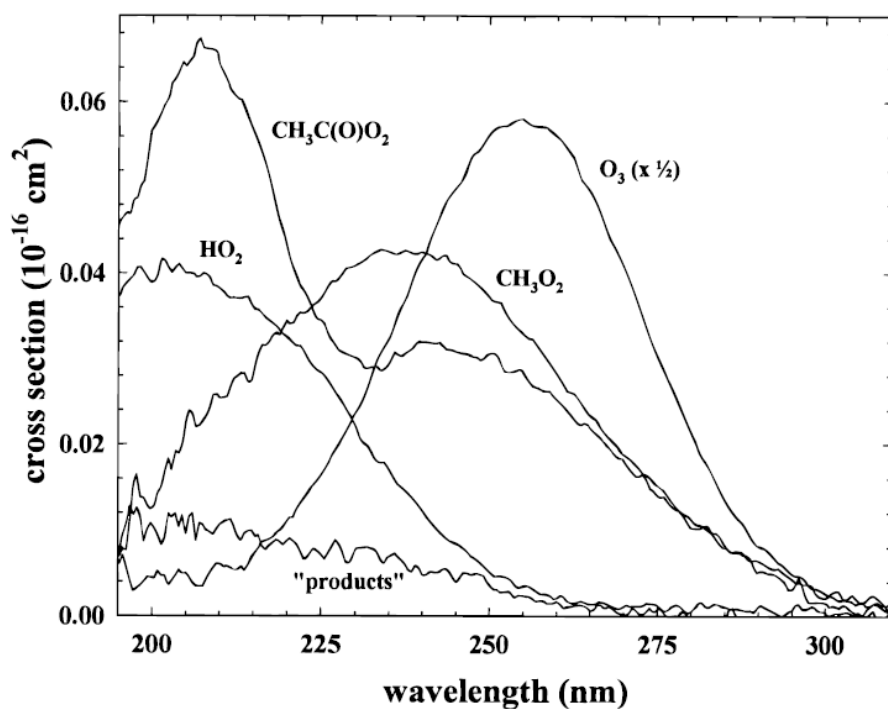


FIG. 1.13 – Exemple de spectres mesurés dans l'ultraviolet pour une même étude [29].

d'hydrogène, radicaux alkyles). Une détection sélective est alors difficile dans l'UV. Pour effectuer une mesure exempte de ce type de chevauchement spectral, il est possible de travailler dans le proche et moyen infrarouge où l'absorption moléculaire se présente sous la forme de raies et où opèrent des sources laser d'une grande finesse spectrale.

1.2.4.3 Infrarouge proche et moyen

Dans le moyen IR, il n'y a pas de transitions électroniques ($\Delta E_{elec}=0$) : l'énergie du rayonnement correspond aux transitions de vibration et de rotation. Le spectre est formé de bandes associées chacune à une valeur ΔE_{vib} . Chaque bande est constituée par des raies associées aux différentes valeurs de ΔE_{rot} . On observe ainsi dans cet intervalle spectral un spectre de raie propre à chaque espèce.

Ce qui est vrai pour le moyen IR l'est moins pour le proche IR car, en diminuant la longueur d'onde, on augmente l'énergie mise en jeu et on observe dans cette gamme des transitions électroniques ainsi que les harmoniques des modes de vibration fondamentaux du moyen IR. Il est également à noter que la densité du spectre dépend fortement de la complexité de l'architecture moléculaire ; la structure du radical HO₂, comportant 3 atomes, induit uniquement trois modes de vibrations (voir figure 1.14) :

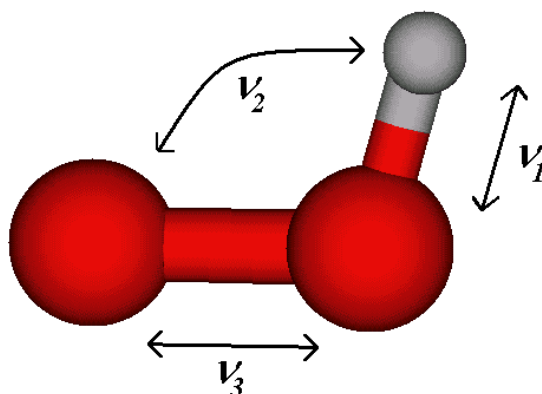
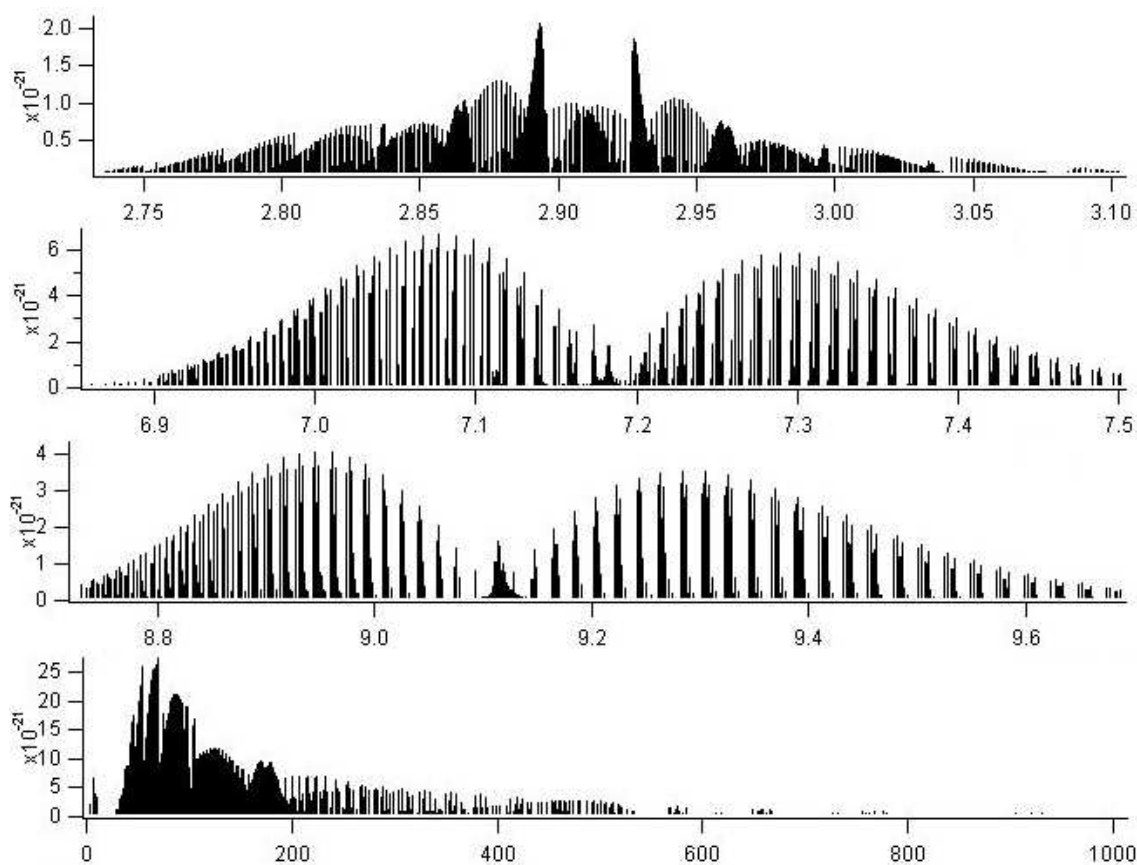
bande	fréquence	type
ν_1	3400 cm ⁻¹	étirement "stretching" O-H
ν_2	1400 cm ⁻¹	torsion "bending"
ν_3	1100 cm ⁻¹	étirement "stretching" O-O

La position de la bande d'absorption dépend de :

- la masse des atomes de part et d'autre de la liaison (plus les atomes sont gros, plus faible est la fréquence) ;
- la force de cette liaison (plus forte est la constante, plus élevée est la fréquence).

La base de données HITRAN⁴ recense le spectre de HO₂ sur l'intervalle compris entre 2.7 et 1000 μm (voir figure 1.15). La spectroscopie IR du radical HO₂ a en effet fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et on peut distinguer deux types de dispositifs utilisés : les spectromètres par Transformée de Fourier [8, 12, 48, 129] et les spectromètres à diode laser accordable [42, 60, 70, 101, 136, 141, 140].

⁴High-resolution TRANsmission molecular absorption database

FIG. 1.14 – Structure du radical HO_2 et modes de vibration.FIG. 1.15 – Spectre d'absorption du radical HO_2 référencé dans HITRAN, l'axe des abscisses est en μm , celui des ordonnées en $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2})$.

La spectroscopie à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique qui permet de balayer de larges intervalles de fréquence ($> 1000 \text{ cm}^{-1}$) avec une haute précision spectrale. Il s'agit donc d'un outil très performant pour déterminer avec grande précision des positions de raies observées sur une large plage de longueur d'ondes. Une portion d'un tel spectre est reportée sur la figure 1.16.

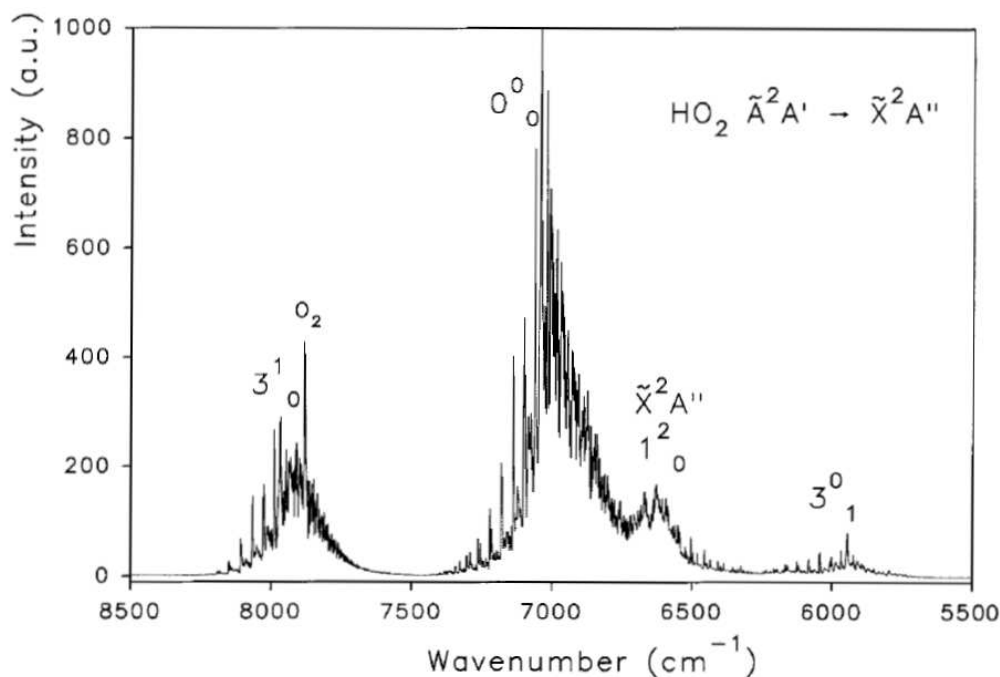


FIG. 1.16 – Spectre de HO₂ obtenu par spectroscopie à Transformée de Fourier entre 5500 et 8500 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹ [48].

Cette technique comporte cependant de sévères limites : la première est la déformation des raies enregistrées qui apporte une source importante d'erreur pour évaluer l'intensité et la largeur des raies. La seconde est un temps d'enregistrement qui devient très important (plusieurs heures) lorsque l'on désire une résolution et un rapport signal-sur-bruit élevés. Le dosage d'une espèce par spectroscopie d'absorption nécessite une mesure précise de la largeur et de l'intensité de la raie exploitée ; c'est précisément ce que l'emploi de sources laser permet d'effectuer.

Le premier spectre IR de HO₂ observé en phase gaz⁵ a été rapporté en 1972 par Paukert et Johnston [101]. Les trois bandes de vibrations furent observées à 1095, 1390 et 3410 cm⁻¹. Il s'agit également de la première étude cinétique de la

⁵notons que le spectre IR de HO₂ avait déjà été enregistré après piégeage sur doigt froid dès 1963 [86, 65]

réaction de HO_2 avec lui-même grâce à la mesure de l'absorbance due au radical dans l'IR avant et après le tir de photolyse responsable de sa formation dans le réacteur. En 1974, Hunziker *et al.* [60] mettait en évidence la transition électronique $\tilde{A}^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ dans le proche IR à $1.42 \mu\text{m}$ (voir figure 1.17). À cette époque, le rayonnement "monochromatique"⁶ exploité par ces travaux était issu d'une source large bande (Glower de Nernst⁷ pour Paukert et Johnston, lampe à Tungstène pour Hunziker *et al.*) affinée spectralement par un monochromateur.

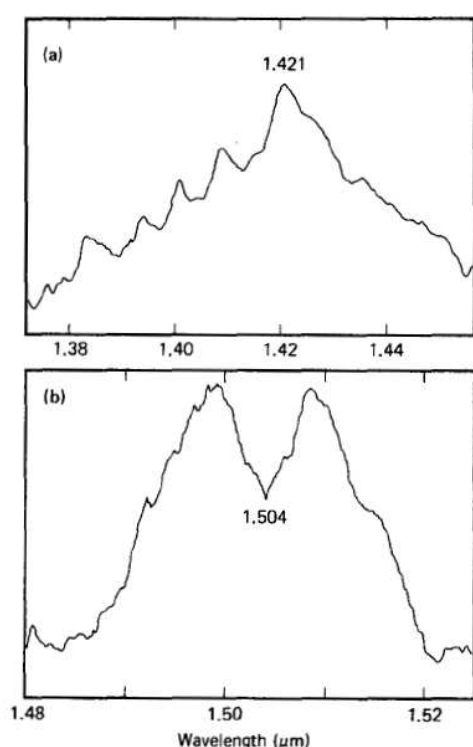


FIG. 1.17 – Premier spectre d'absorption de HO_2 enregistré dans le proche IR publié par Hunziker *et al.* [60] en 1974.

En 1978, Johns *et al.* [69] ont observé la bande de vibration ν_3 par résonance magnétique laser exploitant l'effet Zeeman pour mettre en évidence les transitions moléculaires apparaissant dans cette bande. Il faut cependant attendre 1983 et les travaux de Yamada *et al.* [136] pour voir publier le premier spectre haute résolution de HO_2 dans l'IR (bande de vibration ν_1) obtenu par spectroscopie laser. Le rayonnement utilisée provenait d'une source à différence de fréquence mélangeant l'émission continu d'un laser à colorant monomode et accordable avec le faisceau d'un laser

⁶à opposer à la source large bande du FTIR

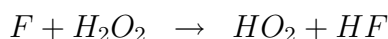
⁷Le glower de Nernst est constitué d'oxydes de terre rares sous la forme d'un cylindre creux. Des branches de platine à l'extrémité du cylindre permettent le passage de l'électricité.

à ions Argon. Ce procédé permet d'obtenir une couverture spectrale s'étendant de 2300 à 4500 cm⁻¹ avec une puissance de quelques μW. Ces travaux, complétées par des mesures dans les gammes des micro-ondes, du lointain IR et de l'UV (voir les différentes sections de ce chapitre), ont permis dès les années 1970 d'obtenir expérimentalement une bonne connaissance des constantes moléculaires du radical HO₂. Ces travaux furent bien sûr complétés par d'autres mesures plus récentes visant à améliorer la base de données spectroscopique de HO₂ dans la gamme de l'IR [42].

Si la spectroscopie de HO₂ a fait l'objet de nombreuses études, le nombre de travaux visant à mesurer l'intensité de son spectre d'absorption dans l'IR est beaucoup plus restreint. En effet, selon la loi de Beer-Lambert (voir relation (1.21)), une mesure d'absorbance permet de calculer la section efficace d'absorption σ de l'espèce considérée que si l'on connaît la concentration C de celle-ci (ainsi que le chemin d'absorption l). Cette contrainte devient problématique lorsque l'on travaille avec une espèce très réactive comme le radical HO₂, qui est généré le plus souvent au laboratoire par photolyse ou décharge micro-onde, car sa concentration évolue très rapidement et elle dépend de multiples paramètres expérimentaux (énergie du laser de photolyse, concentration des précurseur et réactants, rendement de la photodissociation, etc). Si l'on désire réaliser une mesure quantitative des raies d'absorption de HO₂, il est nécessaire de connaître la concentration initiale [HO₂]₀ du radical générée par la décharge micro-onde ou la photolyse.

Dans cette optique, Paukert *et al.* ont estimé une intensité pour les 3 bandes fondamentales de vibration observées à basse résolution ($\simeq 10$ cm⁻¹) en dosant le radical HO₂ dans l'UV en parallèle du balayage de son spectre dans l'IR. Comme les sections efficaces d'absorption de HO₂ dans l'UV sont connues et que le dispositif est peu coûteux et facile à mettre en place, cette stratégie se révèle séduisante et répandue. Cependant, comme discuté dans la partie 1.2.4.2, l'expérimentateur doit être très rigoureux quant à la gestion des problèmes de chevauchements spectraux.

À l'heure actuelle, la contribution majeure pour la détermination des forces de raies constituant les bandes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 de HO₂ est fournie par les travaux de Zahniser *et al.* [141, 140]. Le dispositif utilisé comprend un spectromètre à diode laser accordable couplé à un système de décharge micro-onde produisant des radicaux HO₂ par la réaction :



La concentration de HO_2 est obtenue par le dosage du fluor atomique F par titration chimique avec Cl_2 et par spectroscopie d'absorption laser de la transition spin-orbite à 404 cm^{-1} . Une cellule multipassage de type White permet au faisceau IR de passer 40 fois au travers du volume où sont générés les radicaux HO_2 (voir le schéma 1.18). La configuration multipassage permet d'augmenter l'intensité du signal d'absorbance mesurée ; une autre voie pour améliorer le rapport signal-sur-bruit est de diminuer le bruit associé à la mesure. Ceci est rendu possible par la modulation à une fréquence f du courant d'injection de la diode laser qui induit une modulation de la longueur d'onde du rayonnement émis. L'acquisition est ensuite réalisée par une détection synchrone à une fréquence correspondant à la première harmonique du signal de modulation ($2f$). Ce schéma, désigné par l'acronyme TTFMS⁸, permet d'extraire de faible variation d'intensité en s'affranchissant du bruit de basse fréquence [34].

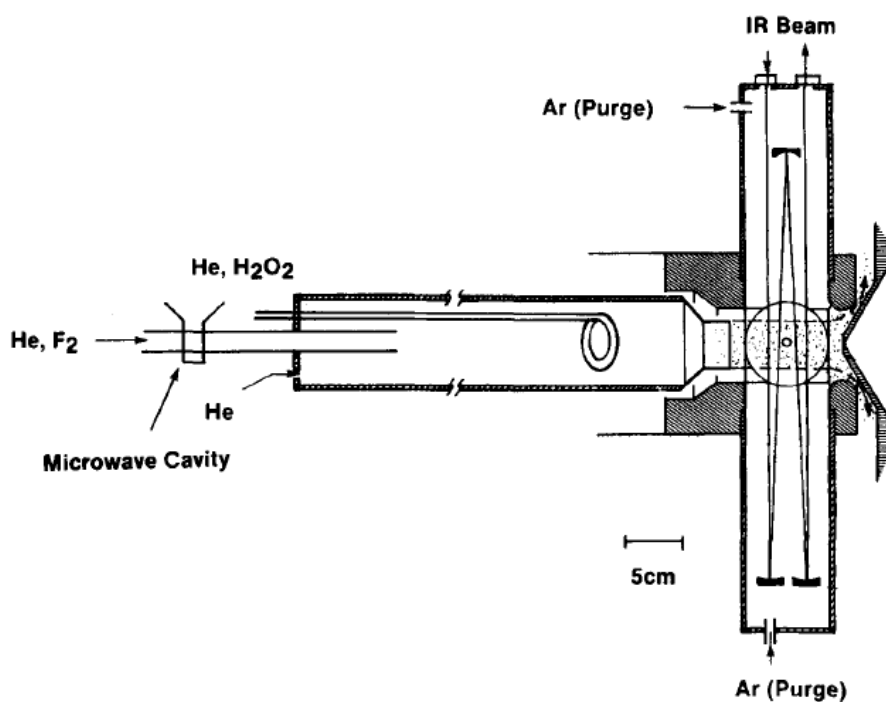


FIG. 1.18 – Dispositif de spectroscopie par diode laser couplée à une décharge micro-onde par Zahniser *et al.* [141].

Après l'étude des trois bandes fondamentales de vibration de HO_2 , il en ressort une force de raie maximale $S = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{-20}\text{ cm}^2\text{ molecule}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ à 298 K valable pour 2 raies d'intensité similaire de la bande ν_2 à 1371.927 et 1411.180 cm^{-1} .

⁸Two-Tone Frequency Modulation Spectroscopy

Dans le domaine de l'infrarouge proche ($0.7 < \lambda < 2 \mu\text{m}$), le constat est le même puisqu'une seule étude fait figure de base de données pour la mesure des forces de raie du spectre d'absorption de HO₂ dans cette gamme : il s'agit des travaux de Johnson *et al.* publiés en 1991 [70]. Le dispositif développé répond au même principe que celui de Zahniser *et al.*, à savoir une cellule multipassage type White couplée à une détection par TTFMS. La formation de HO₂ est assurée par photolyse en irradiant un mélange Cl₂/H₂/air grâce à 6 lampes UV ; le schéma réactionnel peut être décrit comme suit :

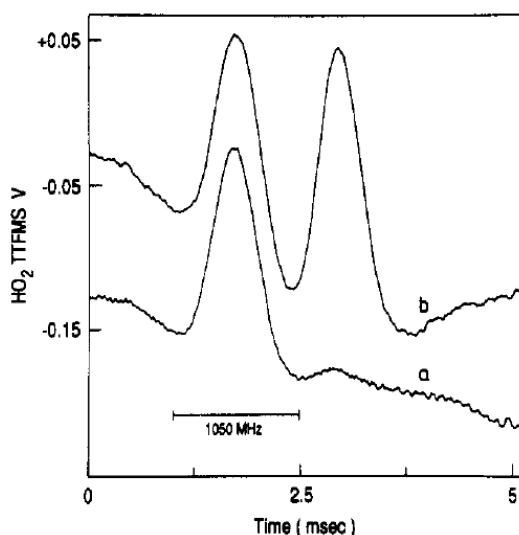
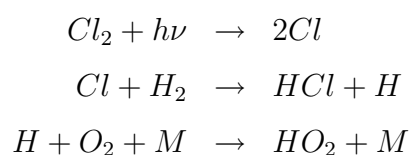


FIG. 1.19 – Spectre d'absorption de HO₂ obtenu par Johnson *et al.* à 1508.3 nm. Le signal *a* correspond au balayage avec les lampes de photolyse éteintes tandis que la trace *b* a été enregistrée avec les lampes de photolyse en marche [70].

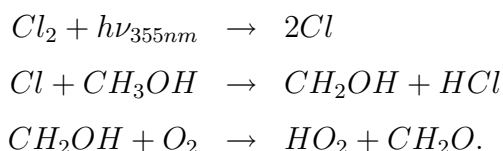
L'absorbance mesurée et attribuée à HO₂ lors de ces travaux est étalonnée avec une raie d'absorption de vapeur d'eau H₂O d'intensité connue et comparable. L'illustration 1.19 met en évidence cette raie (à gauche du spectre) qui apparaît sans et avec photolyse. La raie de droite correspond à la contribution de HO₂ à 1508.3 nm. Le tableau 1.1, extrait de la référence [70], recense les raies de HO₂ dont l'intensité a été quantifiée lors de cette étude. La précision sur la longueur d'onde centrale λ indiquée est de 0.5 nm et l'incertitude sur la section efficace d'absorption σ est de 50%.

Malgré l'intérêt que suscite le radical HO₂, ces mesures réalisées en 1991 constituaient toujours en 2006 la plus importante base de données des forces de raies

raie n°	λ (nm)	σ (10 ²⁰ cm ² molecule ⁻¹)	raie n°	λ (nm)	σ (10 ²⁰ cm ² molecule ⁻¹)
1	1508,2	6,2	13	1508,9	4,5
2	1508,2	5,3	14	1509	10,4
3	1508,3	3,2	15	1509	9,4
4	1508,3	3	16	1509,2	5,6
5	1508,5	7,3	17	1509,3	3,8
6	1508,6	3,4	18	1509,3	1,9
7	1508,6	1,3	19	1509,3	4,5
8	1508,6	1,5	20	1509,5	3,2
9	1508,6	2,3	21	1509,5	7
10	1508,6	3,6	22	1509,7	2,6
11	1508,8	5,3	23	1509,7	2,3
12	1508,8	2,7			

TAB. 1.1 – Raies d’absorption de HO₂ dans le proche IR dont l’intensité a été quantifiée par Johnson *et al.* [70].

d’absorption du radical HO₂ dans le proche IR. En 1997, Taatjes et Oh [121] réalisèrent une détection résolue dans le temps de HO₂ utilisant un laser Nd:YAG pulsé générant le radical *via* la séquence :



Comme pour l’étude de Johnson *et al.*, le dispositif de détection comprenait une cellule multipassage ainsi qu’une modulation à une fréquence f de la longueur d’onde et une détection synchrone à $2f$. La raie d’absorption la plus intense dans la zone couverte fut publiée à un nombre d’onde $\tilde{\nu} = 6625.8 \text{ cm}^{-1}$ et pour calculer la limite de détection correspondante à l’absorbance minimum mesurable à cette fréquence, les auteurs se sont référés à une force de raie $S(293K) = 2.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ devant apparaître dans un manuscrit à venir (voir référence 17 de la publication [121]). À notre connaissance, ce travail n’a pas été publié. La limite de détection, correspondante à un rapport signal-sur-bruit égal à l’unité, fut annoncée égale à $3 \times 10^{13} \text{ HO}_2 \text{ cm}^{-3}$.

Une estimation supplémentaire de la section efficace d’absorption d’une raie de HO₂ a été effectuée par Christensen *et al.* [21] par TTFMS mais celle-ci est relative : elle s’appuie sur les travaux de Johnson *et al.* pour annoncer une section efficace

d'absorption $\sigma = (4 \pm 2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ à $\tilde{\nu} = 6638.20 \text{ cm}^{-1}$ et P = 100 torr.

Les études visant à mesurer quantitativement l'intensité du spectre d'absorption de HO₂ dans l'infrarouge proche et moyen sont recensées dans le tableau 1.2.

Proche IR	Moyen IR	Année	Remarques
	Paukert <i>et al.</i> [101]	1972	ν_1, ν_2 et ν_3 (basse résolution)
	Zahniser <i>et al.</i> [141]	1984	ν_3
	Zahniser <i>et al.</i> [140]	1988	ν_1 et ν_2
Johnson <i>et al.</i> [70]		1991	$2\nu_1$ (23 raies)
Taatjes et Oh [121]		1997	$2\nu_1$ (1 raie, jamais publié)
Christensen <i>et al.</i> [21]		2004	$2\nu_1$ (1 raie, σ relatif à [70])

TAB. 1.2 – Études expérimentales de l'intensité du spectre de HO₂ dans l'IR.

D'après ce tableau, on remarque que le nombre de travaux portant sur la mesure quantitative de l'intensité des raies d'absorption de HO₂ dans l'IR est relativement faible au vu du rôle majeur de ce composé dans nombre de processus chimiques (voir section 1.1). L'expliquer est simple : il s'agit d'une espèce très réactive donc qui est présent à faible concentration et qui a une faible durée de vie. Bien qu'une détection sélective dans l'IR soit séduisante, les sections efficaces d'absorption restent faibles si on considère les relativement faibles valeurs de concentration de HO₂ avec lesquelles nous pouvons travailler. En effet, le radical HO₂ réagit rapidement avec lui-même pour former un peroxyde d'hydrogène H₂O₂ et un oxygène moléculaire O₂ : plus la concentration initiale de HO₂ est importante, plus la consommation est rapide. Ces contraintes font de la spectroscopie IR de HO₂ un véritable challenge sur le plan instrumental.

Comme le dispositif couplant photolyse laser et TTFMS parvient à répondre à ces exigences, il est devenu usuel pour la détection quantitative de HO₂ en laboratoire. Ceci est illustré par le tableau précédent puisque toutes les mesures de sections efficaces d'absorption de HO₂ dans l'IR furent effectuées par cette technique (exceptés les travaux de Paukert *et al.* réalisés avant la généralisation de l'emploi des sources laser en spectroscopie IR).

Les dispositifs TTFMS sont également très répandus pour l'étude cinétique de réactions impliquant le radical HO₂. En travaillant à longueur d'onde fixe au sommet d'une raie d'absorption de HO₂, on suit les variations d'absorbance au cours du temps qui sont dues aux changements de concentration de HO₂ au cours des processus

Auteurs et référence	Étude	Année	Bande – $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
Taatjes et Oh [121]	HO ₂ +HO ₂	1997	2ν ₁ – 6625,8
Crawford <i>et al.</i> [30]	<i>c</i> -C ₅ H ₉ O ₂ +HO ₂	1997	ν ₃ – 1117,5
Cronkhite <i>et al.</i> [31]	HO ₂ +BrO	1998	ν ₂ – 1371,93
Cronkhite <i>et al.</i> [32]	HO ₂ +IO	1999	ν ₂ – 1371,93
Crawford <i>et al.</i> [29]	CH ₃ C(O)O ₂ +HO ₂	1999	ν ₃ – 1117,5
Clifford <i>et al.</i> [26]	C ₂ H ₅ +O ₂	2000	2ν ₁ – 6686
De Sain <i>et al.</i> [40]	C ₃ H ₇ +O ₂	2001	2ν ₁ – 6686
De Sain et Taatjes [41]	<i>c</i> -C ₅ H ₉ +O ₂	2001	2ν ₁ – 6686
Christensen <i>et al.</i> [22]	HO ₂ +HO ₂	2002	2ν ₁ – 6638,2
Christensen <i>et al.</i> [21]	HO ₂ +NO ₂ +N ₂	2004	2ν ₁ – 6638,2
Kanno <i>et al.</i> [74]	Formation de HO ₂ ·H ₂ O	2005	$\tilde{A}^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ – 7020,8
Estupiñán <i>et al.</i> [47]	<i>n</i> et <i>i</i> -C ₃ H ₇ +O ₂	2005	2ν ₁ – 6686
Christensen <i>et al.</i> [23]	Formation de HO ₂ ·CH ₃ OH	2006	2ν ₁ – 6638,2
Kanno <i>et al.</i> [72]	HO ₂ +HO ₂ ·H ₂ O	2006	$\tilde{A}^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ – 7020,8
Suzaki <i>et al.</i> [120]	méthoxyméthyle+O ₂	2006	$\tilde{A}^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ – 7020,8

TAB. 1.3 – Études cinétiques de HO₂ par TTFMS.

chimiques (ex : HO₂ + HO₂) et physiques (ex : diffusion). On obtient ainsi une mesure de la vitesse de formation ou de consommation du radical HO₂. Le tableau 1.3 recense les travaux publiés exploitant un spectromètre à diode laser dans l'IR pour étudier la cinétique de HO₂.

Quelles conclusions peut livrer une analyse de ce recensement ? Premièrement, on s'aperçoit qu'il s'agit d'études dont la plus ancienne est âgée de 10 ans. En effet, comme discuté précédemment, le dosage résolu dans le temps de HO₂ demeure difficile et seul le récent boom des techniques laser appliquées à la spectroscopie moléculaire a permis de surmonter les contraintes techniques de la détection du radical HO₂. On peut discerner deux gammes spectrales distinctes employant une instrumentation différente : le proche IR et le moyen IR. Exploiter les bandes de vibration fondamentales de HO₂ dans le moyen IR pour son étude cinétique a été réalisé par deux équipes à la fin des années 1990 : Crawford *et al.* ont étudié la réaction de HO₂ avec deux types de radicaux peroxy en sondant HO₂ dans la bande ν₂ [30, 29] et Cronkhite *et al.* se sont focalisés sur les réactions radical-radical impliquant HO₂ et BrO [31] puis IO [32] en utilisant la bande ν₃. Les performances de ces dispositifs ont permis une détection sélective et résolue dans le temps de HO₂ avec une limite de détection satisfaisante. Un profil temporel type de la concentration de HO₂ lors de l'étude [30] est présenté en figure 1.20.

Le principal atout du moyen IR est l'intensité de ses bandes de vibration fondamentales qui est plus élevée que celle des harmoniques apparaissant dans le proche

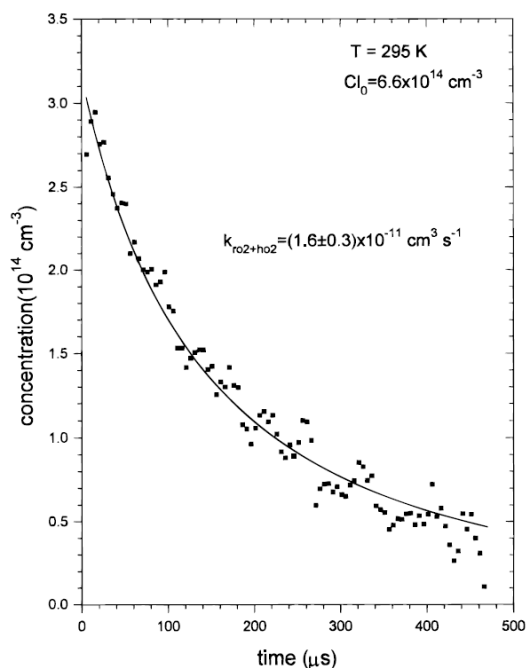


FIG. 1.20 – Graphique présentant [HO₂] en fonction du temps à 1117,5 cm⁻¹ (étirement O–O, bande ν₃) [30].

IR. Cependant, on peut voir que le nombre d'équipes choisissant de s'orienter vers le proche IR pour doser le radical HO₂ est plus important et on s'aperçoit que toutes les études cinétiques de HO₂ dans l'IR dans les années 2000 sont réalisées dans le proche IR. Pourtant, les bandes exploitées qui sont dues à l'harmonique 2ν₁ de l'étirement de la liaison O–H et à la transition électronique $\tilde{A}^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ offrent une intensité moindre que celles enregistrées dans l'infrarouge moyen. On peut en partie l'expliquer par un élargissement collisionnel des raies d'absorption dans le proche IR moins important que dans le moyen IR : cela autorise une pression de travail plus importante dans le proche IR ce qui compense les intensités de raie plus faibles et facilite l'échantillonnage du mélange gazeux.

La raison du succès des dispositifs opérant dans le proche IR est également liée aux performances du matériel disponible dans cette gamme. En premier lieu, citons la puissance des sources disponibles dans le proche IR qui est de l'ordre de la dizaine de mW quand les sources dans le moyen IR émettent un rayonnement de quelques centaines de μW. De plus, les sources continues et les détecteurs fonctionnent dans le moyen IR à des températures cryogéniques contraignant l'utilisateur à un refroidissement généralement effectué à l'azote liquide. Les sources et détecteurs proche IR travaillent eux à température ambiante ce qui facilite la gestion du dispositif tout comme les cartes de visualisation qui absorbent les photons dans le proche IR pour les réémettre dans le visible simplifiant ainsi les procédures d'alignement par rapport au domaine du moyen IR. Un autre point essentiel est la performance

des éléments optiques : le traitement des miroirs proche IR permet d'atteindre des réflectivités extrêmes ($R > 99.995\%$ pour $1.2 < \lambda < 1.5 \mu\text{m}$) supérieures à celle accessible dans le moyen IR ($R > 99.98\%$ pour $2.8 < \lambda < 3.3 \mu\text{m}$). Ce paramètre est primordial en configuration à passages multiples car moins les pertes sur les miroirs sont importantes, plus le nombre d'aller-retours peut être grand. Enfin, le proche IR est la gamme de travail des télécommunications optiques ; travailler à ces longueurs d'onde permet donc de bénéficier des avancées technologiques de cette industrie. Concrètement, cela donne accès à des produits fiables, performants, bon marché et compacts. La fibre optique tient un rôle important dans ce domaine et on peut lui donner en spectroscopie une multitude de fonctions : corriger le profil d'un faisceau *via* une fibre monomode, supprimer le besoin d'aligner un dispositif à un autre en les reliant par fibre, augmenter la robustesse et la compacité d'un montage, etc. Au final, au vu des performances de l'instrumentation disponible actuellement, il est préférable de travailler dans le proche IR pour doser le radical HO_2 lors d'études cinétiques. Le schéma 1.21 issu de la référence [74] illustre un montage type de photolyse laser/TTFMS.

Pour terminer l'analyse du tableau 1.3, on peut distinguer trois groupes travaillant actuellement avec un dispositif photolyse laser/TTFMS dans l'IR proche pour l'étude cinétique de HO_2 : le premier montage fut développé par le groupe de Taatjes aux Sandia National Laboratories, Livermore (CA), États-Unis, en 1997. Leurs travaux sont orientés vers la combustion à basse température ($300 < T < 800 \text{ K}$) avec l'étude de l'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène moléculaire et le suivi de la formation de HO_2 [26, 40, 41, 47]. Le deuxième montage que nous avons recensé se trouve également en Californie, États-Unis, dans le groupe de Okumura au Caltech. Leurs études portent sur la chimie de HO_2 dans l'atmosphère [20, 22], notamment la formation de complexes avec les oxydes d'azote [21] et le méthanol [23]. Enfin, le dernier dispositif est situé à l'université de Tokyo dans le groupe de Tonokura. Leurs études cinétiques ont porté sur la formation et la réactivité du complexe $HO_2 \cdot H_2O$ [74, 72] ainsi que sur la formation de HO_x lors de l'oxydation du diméthyle éther à des températures allant jusqu'à 650 K [120].

L'amélioration de la sensibilité des dispositifs de spectroscopie d'absorption par l'emploi d'une cellule multipassage couplée à une détection à modulation de fréquence est désormais très répandue. Depuis une vingtaine d'années, on observe le développement d'une autre méthode qui permet également d'amplifier le signal d'absorbance induit par une transition moléculaire : la spectroscopie à cavité optique de

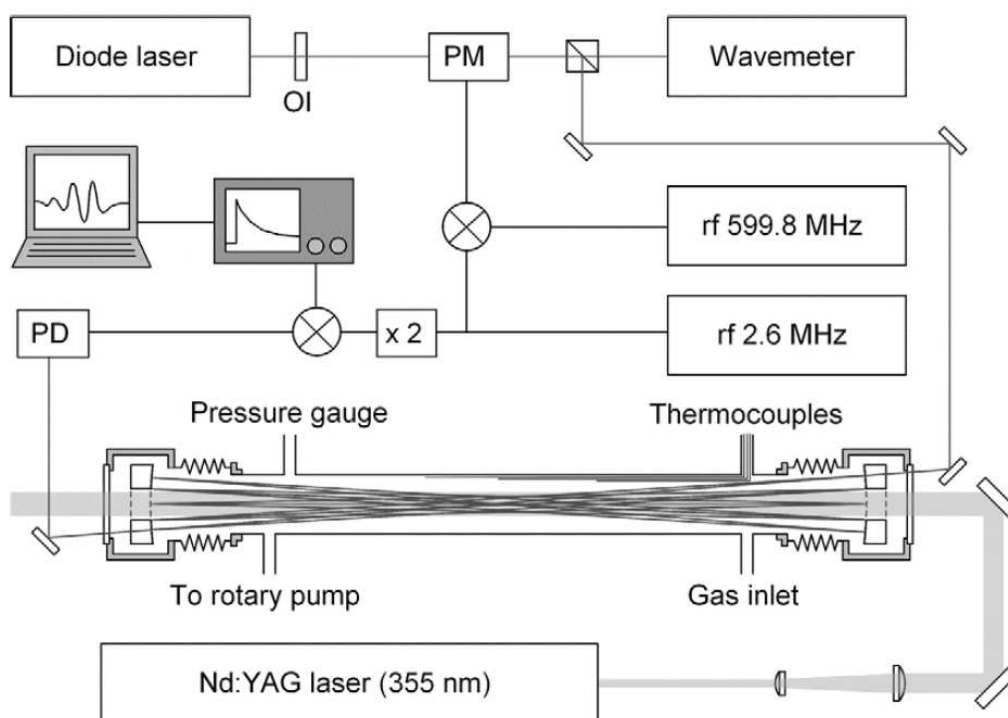


FIG. 1.21 – Dispositif photolyse laser/TTFMS de Kanno *et al.*, université de Tokyo [74].

OI : isolateur optique – PM : modulateur de phase – PD : photodiode

La 3^{ème} harmonique d'un laser Nd:YAG pulsé génère périodiquement les radicaux HO_2 par photolyse à 355 nm. En parallèle, une diode laser accordable émet un rayonnement continu dans le proche IR. La radiation est modulée à deux fréquences radio très proches $f = 599.8 \pm 2.6$ MHz en passant par un modulateur de phase (PM). Ce faisceau, dont la fréquence est modulée, entre dans une cellule de type Herriott pour effectuer 23 passages (≈ 15 m) avant d'être détecté par une photodiode InGaAs (PD). Le photocourant ainsi produit est démodulé à 2 fois la fréquence d'intermodulation ($2.6 \times 2 = 5.2$ MHz) avant d'être enregistré par un oscilloscope numérique puis traité par ordinateur.

haute finesse. Nous allons faire dans le prochain chapitre un tour d'horizon des montages basés sur cette approche et nous verrons comment en bénéficier afin de doser le radical HO₂ au cours du temps dans un réacteur de photolyse.

Chapitre 2

Mesures de faibles absorbances *via* l'emploi d'une cavité optique

Le chapitre 1 a montré que la spectroscopie d'absorption moléculaire demeure une technique bien adaptée à la quantification des radicaux HO₂ présents au sein d'un mélange gazeux. Pour effectuer une mesure sélective et sensible, on a vu qu'il était judicieux d'opérer dans le domaine du proche IR avec un dispositif incluant une cellule à passages multiples. Ce type de cuve augmente la distance parcourue par le rayonnement à travers l'échantillon afin d'accroître l'interaction rayonnement-matière et ainsi d'amplifier la sensibilité de la mesure d'absorbance. Le chemin effectif d'absorption est alors de quelques dizaines de mètres¹.

Une autre approche visant le même objectif est depuis quelques années en pleine expansion : il s'agit d'employer une cavité optique de haute finesse afin d'augmenter le chemin effectif d'absorption du spectromètre jusqu'à des valeurs atteignant plusieurs dizaines de kilomètres. Ce chapitre a pour but de présenter cette famille de spectromètres. Nous débuterons en traitant le coeur du dispositif : la cavité optique. Nous aborderons les notions essentielles à sa compréhension et à l'introduction des paramètres utiles pour la suite. Ensuite, nous décrirons les principales approches développées afin de mesurer avec une haute sensibilité l'absorbance d'un échantillon grâce à l'emploi d'une cavité de haute finesse. Un dernier point établira l'état de l'art de ces techniques dans le cadre d'études de cinétique chimique. Nous mentionnerons les quelques travaux ayant démontrés la faisabilité de l'emploi de la CW-CRDS couplée à la photolyse laser pour un dosage résolu dans le temps du radical HO₂.

¹il est de 20 m avec un réacteur de 137 cm de long pour Christensen *et al.* [20] alors que Kanno *et al.* calculent 15 m pour une longueur sondée de 64 cm [74]

2.1 Introduction aux cavités optiques

Nous présenterons rapidement les propriétés principales d'une cavité optique linéaire de type Fabry-Pérot. Le lecteur désirant plus d'informations pourra consulter les références [79, 87] desquelles cette introduction est issue.

2.1.1 Modes propres d'une cavité optique linéaire

Les cavités optiques les plus simples sont constituées de deux miroirs, de rayon de courbure R_c et de coefficient de réflexion R , alignés selon un axe z et séparés d'une distance L . Obtenir le confinement de la lumière dans un tel système impose certaines conditions puisqu'elle doit se trouver identique à elle-même au cours de ses aller-retours. Cette condition est respectée en partie si le front d'onde du faisceau se propageant selon l'axe optique z épouse la surface des miroirs à la réflexion. De plus, il faut que l'énergie soit essentiellement concentrée autour de l'axe optique afin de négliger les pertes par diffraction introduite par la dimension finie des miroirs. Enfin, cette lumière ne doit pas interférer destructivement avec elle-même lorsqu'elle se recouvre. Le traitement électromagnétique à l'aide des équations de Maxwell doit donc s'attacher à trouver des solutions respectant ces trois conditions ; si celles-ci sont satisfaites, on peut alors garantir que ces solutions décrivent des états stables de la lumière dans la cavité qu'on nomme les modes propres de la cavité. Dans le cadre de l'approximation paraxiale², on montre à partir des équations de Maxwell [87] que la forme du champ électromagnétique confiné dans une cavité est décrite par des faisceaux gaussiens. Les solutions obtenues correspondent, en fonction du système de coordonnées utilisé, soit à des modes d'Hermite-Gauss (symétrie rectangulaire), soit à des modes de Laguerre-Gauss (symétrie circulaire). Les figures 2.1 et 2.2 illustrent respectivement une vue dans le plan (x,z) du mode transverse fondamental TEM³₀₀ et les profils d'intensité dans le plan (x,y) des premiers modes d'ordre plus élevé. Un mode TEM d'ordre (m,n) possédera m noeuds dans la direction x et n noeuds dans la direction y .

Nous venons d'illustrer que les solutions obtenues à partir des équations de Maxwell répondent aux deux premiers critères des modes propres de la cavité : la répartition d'énergie se concentre autour de l'axe z de la cavité et le front d'onde, sphérique aux grandes distances, épouse la surface des miroirs. Remarquons que le mode transverse fondamental TEM₀₀ possède l'extension spatiale la plus faible

²elle est permise par le fait que la distance de propagation est grande devant la longueur d'onde

³Transverse ElectroMagnetic

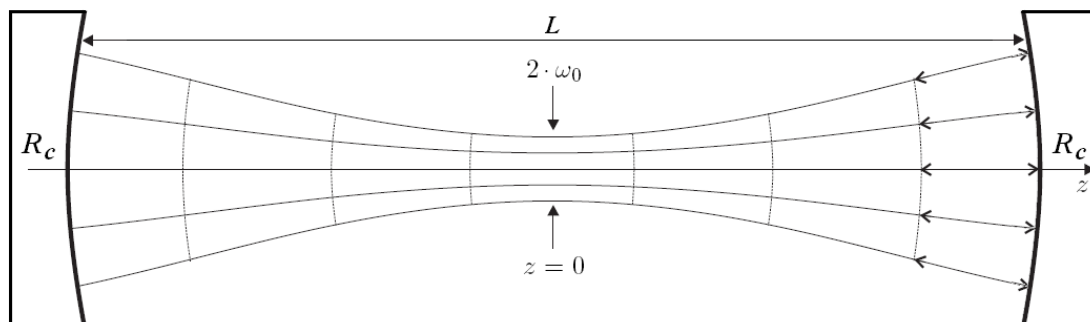


FIG. 2.1 – Mode fondamental TEM_{00} d'une cavité optique linéaire. Les différents traits schématisant le faisceau mettent en évidence son incidence normale sur les miroirs lui permettant de se réfléchir sur lui-même.

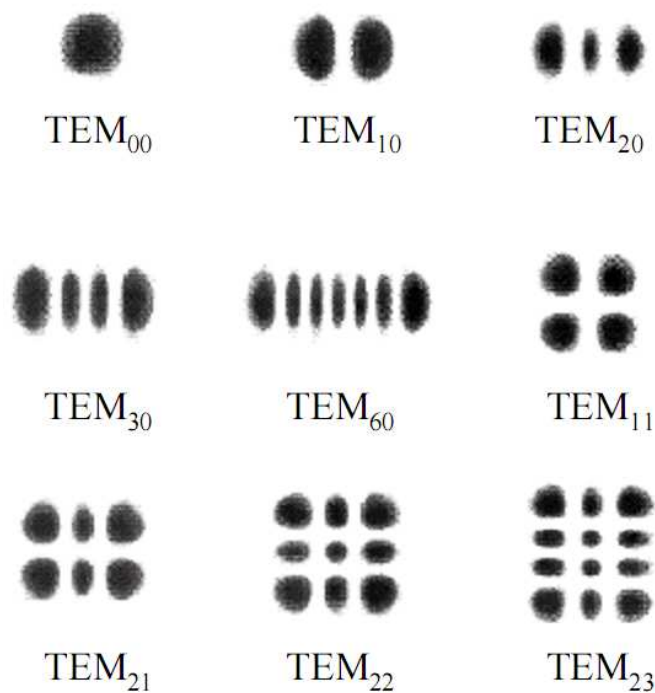


FIG. 2.2 – Répartition transverse de l'intensité des premiers modes d'Hermite-Gauss [35].

sur les miroirs, limitant à la fois les pertes par absorption, diffraction et diffusion. On peut ainsi considérer que le mode transverse fondamental TEM_{00} a toujours les pertes les plus faibles et donc la durée de vie de photon la plus longue.

Le troisième critère est que le champ interfère constructivement avec lui-même au cours de ses aller-retours dans la cavité. Pour cela, il doit subir un déphasage multiple entier de π à chaque traversée du résonateur. Cette fréquence de résonance $\nu_{q,mn}$ dépend de l'ordre (m, n) des modes transverses et peut s'écrire [117] :

$$\nu_{q,mn} = \frac{C}{2L} \cdot \left[q + (m + n + 1) \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \arctan \frac{L - R_c}{L + R_c} \right) \right] \quad (2.1)$$

Cette relation montre que pour un mode transverse (m, n) particulier, il existe une infinité de modes longitudinaux q . À l'inverse, l'ensemble des modes transverses n'est pas infini : leur nombre dépend de la dimension des miroirs qui est finie et qui induit des pertes par diffraction trop importantes pour les ordres très élevés. L'écart en fréquence entre deux modes longitudinaux successifs $TEM_{q,mn}$ et $TEM_{q+1,mn}$ est l'intervalle spectral libre (ISL) de la cavité. Il est donné par

$$ISL = \Delta\nu = \frac{C}{2L} \quad (2.2)$$

Il existe des configurations pour lesquelles la structure de mode est dite dégénérée. Le cas le plus intéressant est quand $R_c=L$: on parle de cavité confocale. Les fréquences de résonance sont alors données par :

$$\nu_{q,mn} = \frac{C}{2L} \cdot \left[q + \frac{1}{2}(m + n + 1) \right] \quad (2.3)$$

et l'intervalle spectrale libre est égal à :

$$ISL = \Delta\nu = \frac{C}{4L} \quad (2.4)$$

Pour que la lumière reste confinée dans la cavité, sa géométrie doit respecter certaines conditions, on parle de critères de stabilité. On peut définir les paramètres géométriques de la cavité g_1 et g_2 en fonction de sa longueur L et des rayons de courbure des miroirs R_{c1} et R_{c2} suivant les relations :

$$g_1 = 1 - \frac{L}{R_{c1}} \quad \text{et} \quad g_2 = 1 - \frac{L}{R_{c2}} \quad (2.5)$$

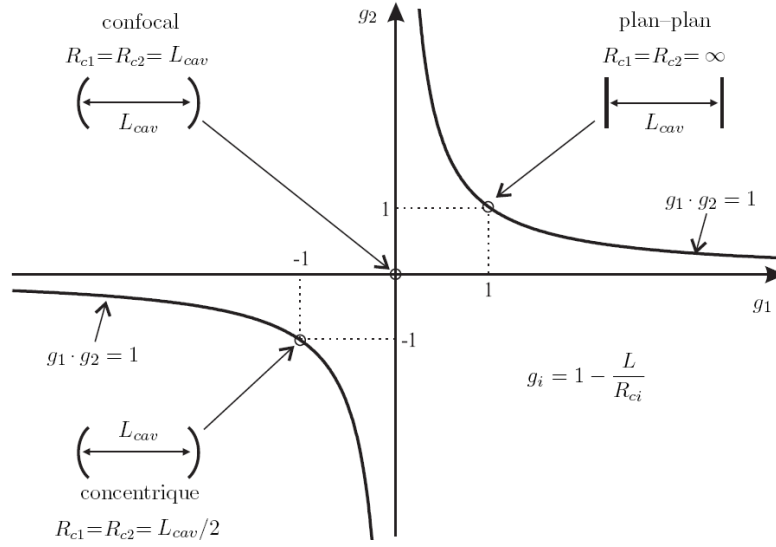


FIG. 2.3 – Conditions de stabilité d'une cavité optique linéaire [91]. g_1 et g_2 représentent les paramètres géométriques de la cavité.

La condition de stabilité d'un résonateur, qui est rapidement obtenue à l'aide du formalisme de l'optique matricielle [76], impose la relation :

$$0 \leq g_1 \cdot g_2 \leq 1 \quad (2.6)$$

Notons que R_{c1} et R_{c2} sont positifs pour des miroirs concaves et négatifs pour des miroirs convexes. La figure 2.3 illustre les différentes configurations stables pour une cavité linéaire. La zone de stabilité est comprise entre la courbe $g_1 \cdot g_2 = 1$ et les axes g_1 et g_2 . Trois configurations particulières peuvent être distinguées : plan-plan, confocale ($R_{c1} = R_{c2} = L$) et concentrique ($R_{c1} = R_{c2} = L/2$). Elles sont toutes trois situées en limite de stabilité. De manière générale, pour une cavité linéaire ayant des miroirs de rayon de courbure identique ($(R_{c1} = R_{c2} = R_c)$), la cavité reste stable tant que sa longueur est inférieure à deux fois le rayon de courbure des miroirs ($L \leq 2R_c$). Naturellement, les cavités en limite de stabilité demandent une attention particulière lors de leur alignement.

Enfin, avant de clore cette section, il apparaît utile de définir quelques paramètres supplémentaires précisant la géométrie dans l'espace du mode TEM mis en jeu. Tout d'abord, le rayon de ceinture ω_0 du faisceau illustré en figure 2.1, puis le rayon ω_m à la surface des miroirs et la distance de Rayleigh z_o indiquant la longueur de collimation du faisceau. Ces paramètres s'écrivent pour une cavité comportant deux

miroirs identiques :

$$\begin{aligned}\omega_0 &= \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \cdot \left[\frac{L}{4} \cdot (2R_c - L) \right]^{1/4} \\ \omega_m &= \omega_0 \cdot \frac{2R_c}{2R_c - L} \\ z_0 &= \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}\end{aligned}$$

La connaissance de ces différents paramètres s'avère fondamentale pour réaliser l'accord de mode ou "mode matching". En effet, lorsqu'un faisceau laser E_{inc} est injecté dans une cavité, il se décompose sur les différents modes transverses avec une pondération définie comme le coefficient de couplage spatial $\epsilon_{m,n}$. On peut l'exprimer par la relation :

$$E_{inc}(x, y, z) = \sum_{m,n} \epsilon_{m,n} \cdot E_{m,n}(x, y, z)$$

Un couplage parfait de la radiation laser avec le mode fondamental TEM₀₀ revient à un coefficient de couplage spatial $\epsilon_{0,0} = 1$.

2.1.2 Fonction de transfert

Nous nous intéressons dans cette partie à la fonction de transfert présentée par la lumière en sortie de cavité dans l'objectif de mettre en évidence ses propriétés. Nous considérons le rayonnement incident monochromatique E_{inc} parfaitement ajusté au mode fondamental TEM₀₀ du résonateur optique ($\epsilon_{0,0} = 1$). Celui-ci est composé d'un miroir M_1 de rayon de courbure R_{c1} , de réflectivité r_1 et de transmittivité t_1 , et d'un miroir M_2 de rayon de courbure R_{c2} , de réflectivité r_2 et de transmittivité t_2 . Ces deux dernières quantités, étant reliées au champ électromagnétique, sont des quantités complexes et dépendantes de la fréquence optique dans la gamme spectrale couverte par les miroirs. On les relie aux coefficients de transmission et de réflexion par les relations $R = |r|^2$ et $T = |t|^2$. Nous ne prenons pas en compte les éventuelles pertes de la cavité. Soit L la distance entre les miroirs et $t_{ar} = 2L/c$ le temps que met la lumière pour parcourir un aller-retour dans la cavité à la vitesse c (pour $L=80$ cm et $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm s⁻¹, $t_{ar}=5.3$ ns).

Le champ à la sortie du résonateur s'obtient en additionnant tous les champs ayant fait 1,3,5,etc, passages dans la cavité. La lumière ayant fait un passage a une amplitude $t_1 t_2 E_{inc}(t - \frac{t_{ar}}{2})$ au temps t . À chaque aller-retour supplémentaire, l'ampli-

tude est diminuée d'un facteur $r_1 r_2$ et le champ est retardé de t_{ar} . En additionnant ainsi l'infinité des champs transmis, on obtient le champ en sortie :

$$E_{trans}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} t_1 t_2 (r_1 r_2)^n E_{inc}\left(t - \left(n + \frac{1}{2}\right)t_{ar}\right) \quad (2.7)$$

Sa composante spectrale à la fréquence angulaire ω s'obtient en calculant sa transformée de Fourier [79] :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{trans}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int E_{trans}(t) \exp(-i\omega t) dt \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} t_1 t_2 (r_1 r_2)^n \exp\left(-i\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega t_{ar}\right) \tilde{E}_{inc}(\omega) \\ &= t_1 t_2 \exp\left(-\frac{i}{2}\omega t_{ar}\right) \tilde{E}_{inc}(\omega) \sum_{n=0}^{\infty} [r_1 r_2 \exp(-i\omega t_{ar})]^n \\ \tilde{E}_{trans}(\omega) &= \frac{t_1 t_2 \exp\left(-\frac{i}{2}\omega t_{ar}\right)}{1 - r_1 r_2 \exp(-i\omega t_{ar})} \tilde{E}_{inc}(\omega) \end{aligned} \quad (2.8)$$

avec $\tilde{E}_{inc}(\omega)$ la transformée de Fourier de la radiation incidente. La densité spectrale de puissance transmise $I_{trans}(\omega)$ est proportionnelle à $|\tilde{E}_{inc}(\omega)|^2$ et s'obtient donc par [79] :

$$I_{trans}(\omega) = \frac{T_1 T_2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega t_{ar} - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)} I_{inc}(\omega) \quad (2.9)$$

avec θ_1 et θ_2 les arguments des réflectivités r_1 et r_2 (c'est à dire le déphasage induit par chaque réflexion sur chacun des miroirs). Considérons à présent le coefficient de réflexion des miroirs égaux ($R_1 = R_2 = R$). On définit $H_{trans}(\omega)$ comme la fonction de transfert en puissance et en transmission de la cavité ; elle est mise en évidence par la figure 2.4 qui illustre la relation :

$$H_{trans}(\omega) = \frac{I_{trans}(\omega)}{I_{inc}(\omega)} = \frac{T^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega t_{ar} - \theta\right)} \quad (2.10)$$

Lorsque R est faible, la fonction de transfert a une forme sinusoïdale. Ensuite, plus R devient proche de l'unité, plus les résonances deviennent étroites. La largeur à mi-hauteur⁴ de ces modes est donnée par :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi t_{ar}} \frac{1 - R}{\sqrt{R}} \quad (2.11)$$

⁴ou "Full Width Half Maximum" (FWHM)

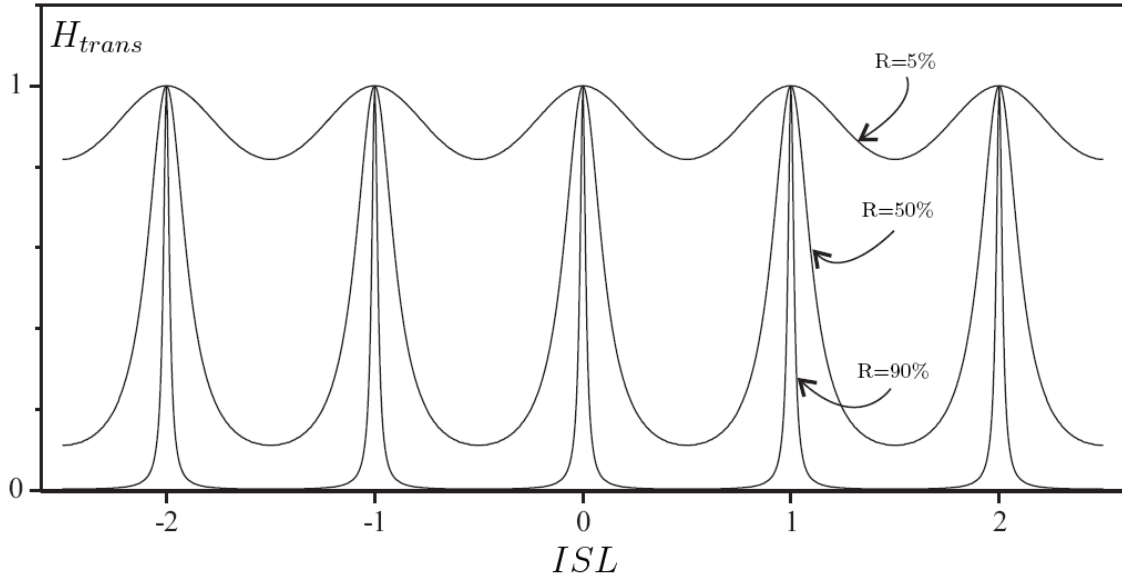


FIG. 2.4 – Fonction de transfert du résonateur pour différentes valeurs de coefficient de réflexion R . La résonance est d'autant plus étroite que le coefficient de réflexion est proche de l'unité.

Quand $R \sim 1$, la fonction de transfert consiste alors en une série de pics étroits espacés de $\Delta\nu = c/2L$ représentant les modes longitudinaux du mode transverse TEM_{00} . On peut définir la notion de finesse F qui s'exprime comme le rapport entre l'intervalle spectral libre et la largeur de la résonance à mi-hauteur. On peut également exprimer F en fonction du coefficient de réflexion R des miroirs ; on a ainsi :

$$F = \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{1/2}} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (2.12)$$

Plus le coefficient de réflexion des miroirs est proche de l'unité et plus la finesse de la cavité est grande. Avec des miroirs diélectriques ayant un coefficient de réflexion $R \sim 99.99\%$, des finesses de l'ordre de quelques dizaines de milliers peuvent être obtenues. Lorsque $R \sim 1$, la finesse correspond, à un facteur π près, au nombre d'aller-retours effectués par la lumière dans la cavité. Une autre conséquence est que l'intensité intracavité est d'autant plus importante que la finesse est grande.

2.2 Mesure de l'absorption dans une cavité optique : historique et variantes

Dans cette section, nous allons introduire la notion de pertes autres que celles dues à la faible transmission des miroirs puisque nous considérons maintenant la présence d'une espèce absorbante dans le résonateur. Deux principales voies ont été empruntées pour réaliser une mesure d'absorbance dans une cavité de haute finesse : la première est la spectroscopie par mesure du temps de déclin d'une cavité optique ou CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy). Le temps de déclin ou de "Ring-Down" correspond à la durée de vie du photon piégé dans la cavité. Il s'agit d'une mesure temporelle qui ne dépend pas de l'intensité de l'énergie emmagasinée dans le résonateur et qui n'est donc pas affectée par les fluctuations d'intensité de la source laser. La seconde stratégie consiste simplement à enregistrer l'intensité transmise par la cavité. Développée en parallèle par deux groupes différents, cette approche est désignée par deux acronymes différents : la CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) [46] ou l'ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy) [97]. La difficulté majeure de cette approche est de s'affranchir des fluctuations d'intensité du signal transmis qui sont liées à l'efficacité d'injection du rayonnement laser dans la cavité. Cette exigence doit être satisfaite pour pouvoir réaliser une mesure de l'absorbance d'un échantillon et nous aborderons les différentes voies qui ont été empruntées dans ce but.

La CRDS est historiquement, mais également de part le nombre de montages recensables, l'approche de base pour exploiter une cavité optique de haute finesse pour la mesure de faibles absorbances. Nous allons voir comment a débuté le développement de cette famille de dispositifs avec, à la fin des années 1980, l'emploi de sources laser pulsées pour les premiers montages CRDS. Il faudra ensuite attendre dix ans pour voir apparaître l'exploitation de sources continues et notamment les diodes laser qui permettront de repousser les limites de sensibilité et de résolution spectrale avec la CW-CRDS. La CEAS va également naître de l'usage des diodes laser continues pour offrir des dispositifs simples, compacts et robustes dont la sensibilité n'a de cesse de croître au fil du temps. Une fois ces différentes approches introduites, nous dégagerons les principales contraintes du cahier des charges établi dans le cadre de nos travaux centrés sur le radical HO₂, nous discuterons des montages à cavité optique dédiés à la détection résolue dans le temps d'espèces réactives déjà développés et nous expliquerons les raisons de notre orientation vers un dispositif CW-CRDS.

2.2.1 Emploi d'une source pulsée : CRDS impulsionnelle

La technique CRDS a été développée avec l'émergence des miroirs diélectriques de haute réflectivité. Les premières expériences utilisant ce type de miroirs dans des configurations de cavité haute finesse avaient pour objectif de mesurer précisément leurs réflectivités. En 1977, Sanders [113] discute des difficultés liées à la mesure des coefficients de réflexion proche de l'unité. Herbelin *et al.* [56] mesurent, en 1980, la réflectivité des miroirs composant une cavité optique par une méthode de décalage de phase. En 1984, Anderson *et al.* [1] observent pour la première fois la décroissance exponentielle de l'intensité transmise par une cavité résonante. Ils établissent la connexion entre constante de temps de la cavité et pertes des miroirs permettant ainsi de donner une valeur de leur réflectivité. Ces travaux ont été suivis par la première étude de CRDS réalisée en 1988 par O'Keefe et Deacon [96] qui vérifièrent expérimentalement que la constante de temps de la cavité est non seulement liée aux pertes des miroirs mais également à l'absorption moléculaire présente dans la cavité. En utilisant un laser à impulsion accordable ils montrèrent que cette technique permet une mesure précise et directe du coefficient d'absorption de l'espèce mise en jeu.

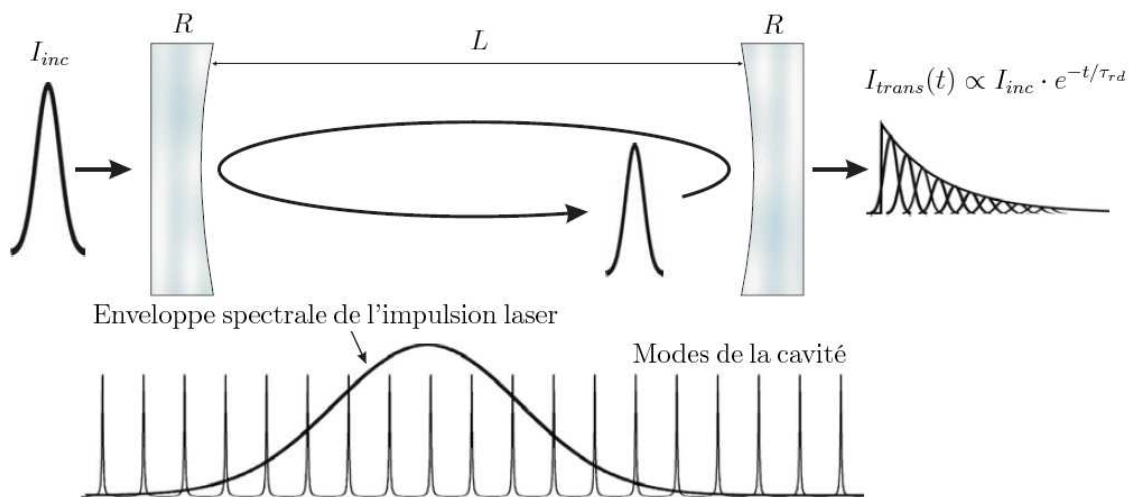


FIG. 2.5 – Principe de la technique CRDS [91]. Une impulsion lumineuse est piégée dans une cavité optique. La relaxation de l'intensité transmise par la cavité suit une loi exponentielle. L'enveloppe spectrale de l'impulsion laser est également illustrée et comparée aux modes de la cavité.

Considérons une approche qui consiste à assimiler une impulsion lumineuse comme un train de photons dont l'extension longitudinale est petite devant la longueur de la cavité. La figure 2.5 représente une cavité optique de haute finesse formée par

deux miroirs de réflectivité R et de transmission T , montés en vis à vis et séparés par la distance L . L'impulsion d'intensité initiale I_{inc} est injectée par l'un des miroirs et seule une faible quantité T des photons entre dans la cavité. Ensuite, à chaque réflexion sur les miroirs, presque la totalité des photons R est réfléchi et seule une faible partie T est transmise. L'intensité en sortie de cavité est alors caractérisée par une succession d'impulsions dont l'amplitude décroît selon une enveloppe exponentielle et peut s'écrire :

$$I_{trans}(t) = I_{inc} \cdot T^2 \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_0}\right] \quad \text{avec} \quad \tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (2.13)$$

où τ_0 est le temps de déclin, ou de ring-down, de la cavité à vide. Si à présent une espèce présentant un coefficient d'absorption α est placée dans la cavité, l'absorption moléculaire induit une augmentation des pertes et l'intensité transmise devient :

$$I_{trans}(t) = I_{inc} \cdot T^2 \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_{rd}}\right] \quad \text{avec} \quad \tau_{rd} = \frac{L}{c(1-R+\alpha L)} \quad (2.14)$$

Le temps de déclin de la cavité τ_{rd} est ainsi directement lié au coefficient d'absorption α et à la réflectivité des miroirs R , il représente le temps que mettent environ 60% des photons pour sortir de la cavité. En combinant les équations 2.13 et 2.14, et ce quelque soit la fréquence ω de l'impulsion laser, le coefficient d'absorption peut s'exprimer directement en fonction des temps de ring-down τ_{rd} et τ_0 de la cavité :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_{rd}(\omega)} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2.15)$$

En balayant la fréquence de l'impulsion, on va tracer le spectre d'absorption de l'échantillon en comparant, à chaque valeur de ω , les temps de ring-down τ_{rd} avec échantillon et τ_0 sans échantillon. La mesure de l'absorption moléculaire est indépendante de l'énergie incidente et donc des fluctuations d'intensité de la source laser. Les temps de déclin typiquement obtenus varient entre quelques centaines de ns et la centaine de μs . Converties en distances parcourues, ces valeurs représentent des chemins optiques variant entre quelques centaines de mètres et quelques dizaine de kilomètres. Il est ainsi possible de mettre en évidence de très faibles absorptions moléculaires généralement comprises entre 10^{-6} et 10^{-10} cm^{-1} . Enfin, comme le montre la relation 2.15, la mesure des temps de déclin τ_{rd} et τ_0 à une fréquence ω permet d'obtenir directement la valeur du coefficient d'absorption α en entrant la valeur c

de la vitesse de la lumière dans l'expression. La mesure de $\alpha(\omega)$ ne demande donc aucun étalonnage : elle est absolue.

Cette approche simplifiée permet d'introduire les relations "utiles" pour la CRDS, elle reste cependant incorrecte car l'expression de l'intensité transmise ne prend pas en compte la nature ondulatoire de la lumière. Plusieurs travaux [142, 79, 87] ont donné une analyse rigoureuse de l'excitation d'une cavité optique en prenant en compte la largeur spectrale du laser et la structure des modes propres (longitudinaux et transverses) de la cavité.

De manière plus rigoureuse, l'intensité transmise par la cavité correspond à la décomposition du spectre de l'impulsion laser sur le peigne de modes de la cavité. Seules les fréquences correspondantes à un mode de résonance sont transmises. L'expression de la réponse impulsionnelle de l'intensité est obtenue en considérant la fonction de transfert de la cavité, elle est donnée dans la référence [79] comme :

$$I_{trans}(t, \omega_q) = \left| \sum_q A(\omega_q) \cdot \tilde{E}_{inc}(\omega_q) \cdot e^{i\omega_q t} \cdot e^{-t/2\tau_{rd}(\omega_q)} \right|^2 \quad (2.16)$$

où le temps de ring-down $\tau_{rd}(\omega_q)$ et l'amplitude $A(\omega_q)$ du mode de résonance q s'écrivent :

$$\tau_{rd}(\omega_q) = \frac{L}{c} \frac{R e^{-\alpha(\omega_q)L}}{1 - R e^{-\alpha(\omega_q)L}} \quad (2.17)$$

$$A(\omega_q) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{c}{L} \frac{T e^{-\alpha(\omega_q)L/2}}{R e^{-\alpha(\omega_q)L}} \quad (2.18)$$

La relation 2.16 montre que le champ total transmis est la somme des champs excités aux différentes fréquences de résonances ω_q de la cavité pondérée par le spectre du laser $\tilde{E}_{inc}(\omega_q)$.

Cette description montre qu'il n'est pas possible de mesurer une signature spectrale positionnée entre deux modes de résonances et ayant un étalement inférieur à l'intervalle spectral libre de la cavité. Seules les absorptions $\alpha(\omega_q)$ aux fréquences de résonances sont mesurables. Notons également que le champ transmis peut avoir un comportement multi-exponentiel si les différents modes longitudinaux excités ont des pertes différentes. De plus, le faisceau incident a été considéré jusqu'à présent accordé spatialement au seul mode transverse fondamental TEM_{00} de la cavité. Ce couplage spatial est néanmoins difficile à obtenir avec les lasers à impulsion et le

champ incident se trouve décomposé sur les différents modes transverses de la cavité se traduisant par un renforcement du caractère multi-exponentiel de la relaxation. L'excitation multimode de la cavité limite fortement les performances accessibles avec les lasers à impulsion [58]. La résolution en fréquence est liée à la largeur spectrale des impulsions lasers utilisées souvent de l'ordre de quelques GHz et reste insuffisante pour décrire la structure spectrale fine de radicaux simples comme HO₂. Les limites de détection typiques obtenues avec un système impulsionnel sont de l'ordre de $10^{-8}/\text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$ et restent affectées par l'excitation multimode.

2.2.2 Emploi d'une source continue

2.2.2.1 CW-CRDS

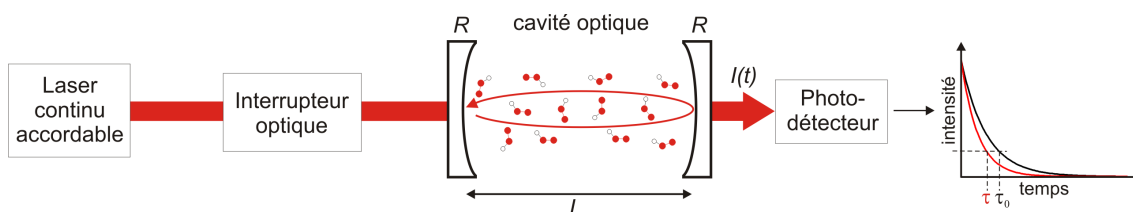


FIG. 2.6 – Schéma de la CW-CRDS. Le faisceau laser continu est injecté dans la cavité optique résonante puis rapidement interrompu pour détecter en sortie de cavité le signal de relaxation exponentielle de l'intensité transmise.

En 1996, Lehmann propose l'utilisation de laser monomode continu (CW⁵) beaucoup plus fin spectralement [78] en soulignant plusieurs avantages par rapport aux lasers à impulsion comme l'excitation monomode de la cavité haute finesse ainsi que l'amélioration de la limite de détection. Il insiste par ailleurs sur la possibilité d'utiliser des diodes laser permettant la réalisation de systèmes beaucoup plus compacts.

Nous avons vu qu'avec les lasers à impulsions, l'excitation des modes de résonance conduit instantanément au signal de relaxation de la cavité. Avec l'usage d'une source continue, ces deux étapes sont séparées dans le temps. L'injection de la lumière dans la cavité repose sur un processus d'interférences constructives de l'onde laser au cours de ses multiples aller-retours dans la cavité. C'est une excitation entretenue au cours du temps d'un mode unique de résonance qui conduit à une augmentation du champ électromagnétique intracavité. Les conditions nécessaires à ce processus sont, d'une part, la correspondance entre la fréquence de l'onde laser et celle du

⁵Continuous Wave

mode de résonance de la cavité et, d'autre part, la correspondance spatiale des caractéristiques transverses du faisceau laser et du mode de résonance. Si ces deux conditions sont satisfaites ($\omega_{laser} = \omega_q$ et $\epsilon_{0,0} = 1$ par exemple), le champ transmis par la cavité voit son amplitude croître pour atteindre une valeur stationnaire donnée par le maximum de la fonction de transfert H_{max} à la fréquence considérée ω_q selon :

$$H_{max}(\omega_q) = \frac{T}{1 - R \cdot e^{-\alpha(\omega_q)L}} \quad (2.19)$$

Le signal de relaxation est ensuite obtenu en interrompant l'excitation incidente. Le taux de perte de la cavité étant constant au cours du temps, les temps caractéristiques d'injection et de relaxation sont égaux et correspondent finalement au temps de ring-down ou au temps de réponse de la cavité.

Alors qu'avec les lasers à impulsion, le signal de relaxation à la fréquence ω_q était représenté par le terme d'ordre q de la série 2.16, il est maintenant donné par la relation :

$$I_{trans} = I_{inc} |H_{max}(\omega_q)|^2 e^{-t/\tau_{rd}(\omega_q)} \quad (2.20)$$

L'utilisation des lasers continus apporte donc une difficulté supplémentaire car, pour obtenir la mesure du temps de ring-down, on doit réaliser le processus d'excitation d'un mode de résonance avant d'interrompre l'excitation par un dispositif rapide. Cependant, les lasers continus permettent, d'une part, l'obtention d'un signal purement exponentiel et, d'autre part, une intensité de signal sensiblement augmentée. En effet $|H_{max}(\omega_q)|^2$ peut approcher l'unité alors que $|A(\omega_q)|^2 \propto T^2$ est de l'ordre de 10^{-9} . La sensibilité peut alors être considérablement augmentée même avec l'emploi de source laser de faible puissance ($\sim mW$). Enfin, cette approche permet d'obtenir de très hautes résolutions spectrales fondamentalement limitées par la largeur du mode de résonance (typiquement de l'ordre du kHz).

Cependant, ces considérations restent théoriques car elles ne prennent pas en compte les difficultés d'injection du rayonnement laser dans la cavité optique. En effet, le processus d'interférences constructives qui permet d'atteindre la valeur stationnaire H_{max} ne peut être décrit qu'avec l'emploi de laser ayant un temps de cohérence τ_c largement supérieur au temps de réponse de la cavité τ_{rd} . Les lasers généralement employés n'ont pas dans leur mode de fonctionnement normal un temps de cohérence aussi long et l'interférence constructive se trouve limitée par ce para-

mètre. Illustrons cet aspect dans l'espace des fréquences. La durée de vie du mode de résonance τ_{rd} correspond alors à sa largeur spectrale $\Delta\nu_{mode} = \frac{1}{2\pi\tau_{rd}}$ et le temps de cohérence du laser à la largeur spectrale de sa raie d'émission $\Delta\nu_{laser} = \frac{1}{2\pi\tau_c}$. La largeur des modes de résonances, de l'ordre du kHz, reste alors bien inférieure à la largeur de raie des lasers utilisés, généralement comprise entre quelques centaines de kHz et la dizaine de MHz. Ainsi, une des difficultés liée à la technique CW-CRDS repose sur la capacité à pouvoir coupler dans un mode de résonance d'une cavité de haute finesse une émission laser spectralement bien plus large. Une autre contrainte est la superposition nécessaire entre les profils spectraux de l'émission laser et d'un mode de résonance de la cavité. Considérons une cavité de 75 cm de long qui présente un intervalle spectral libre $ISL = c/2L = 200$ MHz. Le couplage d'un rayonnement de largeur spectral $\Delta\nu$ égale à 2 MHz dans cette cavité engendre un rapport $ISL/\Delta\nu = 100$. Cette valeur met en évidence la nécessité d'ajuster les fréquences du laser et d'un mode de la cavité pour obtenir la résonance.

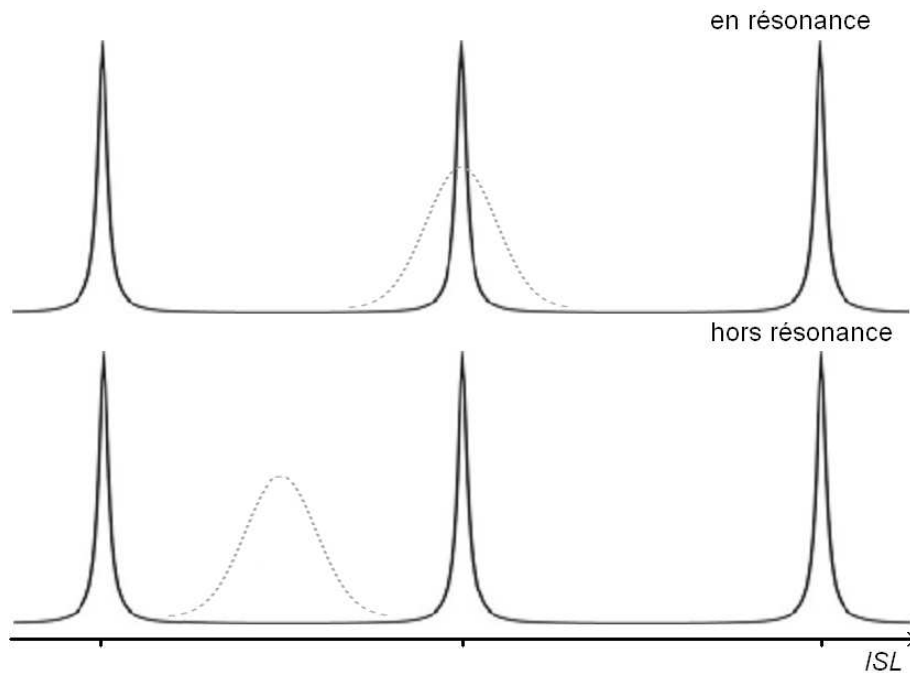


FIG. 2.7 – Représentation du peigne de modes de la cavité (trait plein) et de l'émission d'un laser continu (trait pointillé) en et hors résonance.

Plusieurs schémas de CW-CRDS ont été développés pour contourner cette difficulté. On peut distinguer, d'une part, les systèmes par passage en résonance et, d'autre part, les systèmes cherchant à asservir la fréquence laser sur la ou les fré-

quences de résonances de la cavité.

Le tout premier schéma CW-CRDS, introduit en 1997 par Romanini *et al.* [109], est du premier type (voir figure 2.8).

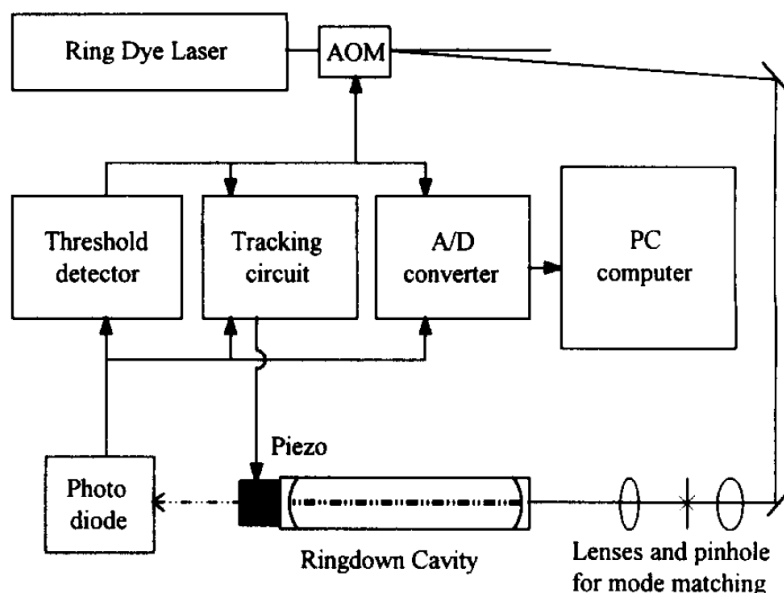


FIG. 2.8 – Premier montage CW-CRDS par passage en résonance [109].

L'injection est réalisée par passage en résonance : l'une des fréquences, laser ou mode de cavité, est balayée continûment et périodiquement autour de la seconde. À chaque coïncidence, même si l'interférence n'est que partiellement constructive ($\tau_c < \tau_{rd}$), l'intensité transmise est suffisante pour déclencher l'interruption optique et enregistrer la relaxation. Pour bénéficier d'une meilleure résolution spectrale, c'est la fréquence du mode de résonance qui est balayée autour de la fréquence fixe du laser. Ceci est réalisé en balayant finement la longueur de la cavité et ainsi la fréquence des modes, avec un élément piézo-électrique fixé sur l'un des miroirs. Le balayage périodique permet de moyennner plusieurs événements ring-down avant d'incrémenter la fréquence du laser et de réitérer la mesure. De cette façon, la résolution du spectre est fixée par le pas d'incrémentatation de la fréquence laser qui est limité par la largeur de la raie d'émission [10]. Le système par passage en résonance est le premier système mis au point afin d'exploiter un rayonnement laser continu dans un système CRDS mais il est aussi le plus simple de part sa conception et sa mise en oeuvre. Il peut donc être qualifié de standard et il permet d'atteindre des valeurs de limite de détection de l'ordre de quelques $10^{-9}/cm/\sqrt{Hz}$.

Parmi les approches employant un asservissement des fréquences laser et de réso-

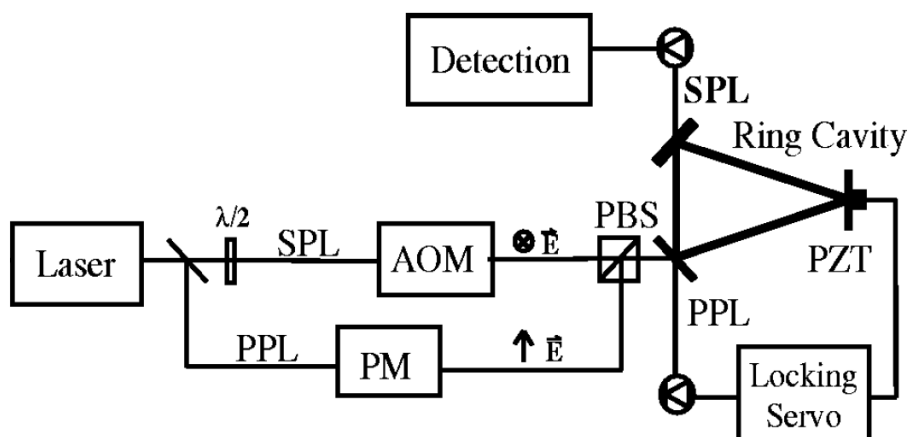


FIG. 2.9 – Dispositif CW-CRDS avec asservissement électronique [100].

Le rayonnement laser est séparé pour être polarisé selon deux composantes orthogonales rendant chacune des radiations discriminables. Le rayonnement polarisé P (PPL) est modulé par le modulateur de phase (PM) et est dédié à l'asservissement. La lumière polarisée S constitue la radiation interagissant avec l'échantillon, elle passe par un modulateur acousto-optique (AOM) pour le déclenchement de la relaxation ring-down. PBS : cube séparateur polarisant – PZT : élément piezo-électrique

nance, on peut distinguer celles basées sur un asservissement électronique de celles utilisant une rétro-action optique. Tout d'abord, l'asservissement électronique est réalisé généralement par la méthode Pound-Drever-Hall [44]. Elle consiste à moduler la fréquence du laser incident pour créer deux bandes latérales et permettre l'obtention d'un signal d'erreur "robuste" garantissant la stabilité de la régulation. En 1998, Paldus *et al.* [100] obtinrent des résultats remarquables ($\alpha_{lim} \sim 10^{-9}/cm/\sqrt{Hz}$) pour des temps de ring-down de quelques μs avec une cavité en "V", un bras étant dédié à l'asservissement pendant que l'autre reçoit l'échantillon à étudier (voir figure 2.9). Cependant, ce schéma reste une méthode lourde et onéreuse puisqu'il nécessite l'emploi d'une cavité à géométrie en "V" couplée à un rayonnement modulé par un modulateur de phase et associée à une électronique rapide. Il demeure donc trop délicat pour être appliqué à des mesures sur un système complexe faisant intervenir un laser de photolyse pulsé et diverses sources de bruit électromagnétique. Notons tout de même que la sensibilité ultime en CRDS ($10^{-12}/cm/\sqrt{Hz}$) a été obtenue par cette équipe en exploitant de manière judicieuse ce type d'asservissement [118].

Enfin, l'asservissement optique, *via* la rétroaction optique issue du champ constructif de la cavité, a également été utilisé pour la conception de systèmes CRDS [87, 88]. Tout comme le montage de Paldus *et al.*, ce système emploie une cavité en "V". Comme illustrée par la figure 2.10, cette géométrie est une méthode très simple pour

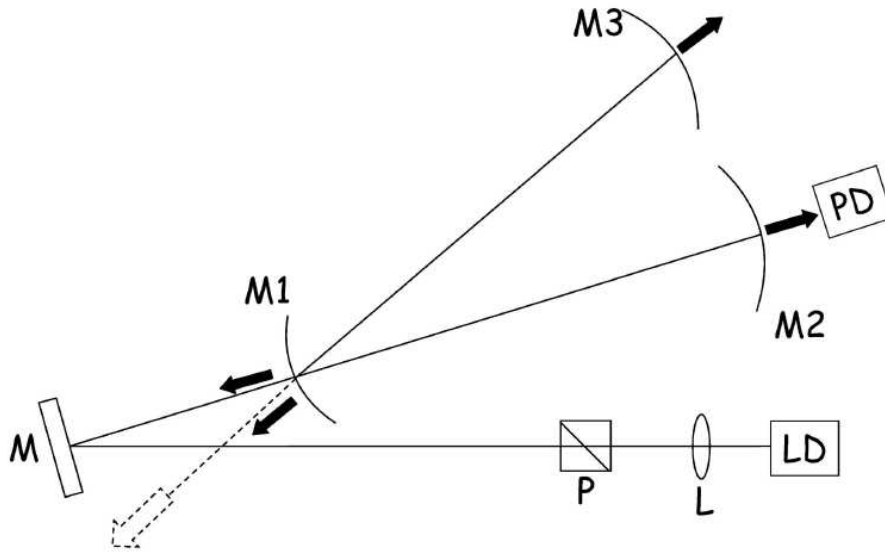


FIG. 2.10 – Dispositif CW-CRDS avec asservissement optique [88].

réinjecter dans la diode laser uniquement le champ constructif issu de la réflexion de la cavité. Cette rétroaction optique a pour effet un affinement spectral considérable de l'émission laser devenant bien inférieure à la largeur des modes de la cavité. L'injection de la cavité devient alors facilitée et maîtrisée ce qui permet de réaliser l'interruption optique sans détecteur de niveau ni modulateur acousto-optique et également d'obtenir une haute cadence d'acquisition (plusieurs kHz). La sensibilité atteinte par ce montage robuste et à faible coût est de l'ordre de $10^{-9}/\text{cm}/\sqrt{\text{Hz}}$.

2.2.2.2 CEAS

En parallèle au développement de la CRDS, on a vu apparaître une autre approche visant à exploiter les propriétés d'une cavité optique pour la spectroscopie d'absorption haute sensibilité qui consiste à simplement mesurer l'amplitude transmise par celle-ci. Bien que cette stratégie fut mentionnée pour la première fois en 1962 [75], il a fallu attendre la fin des années 1990 pour voir publier les premiers travaux utilisant cette technique nommée CEAS [46] ou ICOS [97]. Cela s'explique par la difficulté majeure de cette approche qui est de s'affranchir des fluctuations d'intensité du signal transmis liées à l'efficacité d'injection du rayonnement laser dans la cavité. Cette exigence doit être satisfaite pour pouvoir réaliser une mesure de l'absorbance d'un échantillon et, comme pour la CRDS, on peut distinguer deux approches fondamentalement différentes pour atteindre ce but.

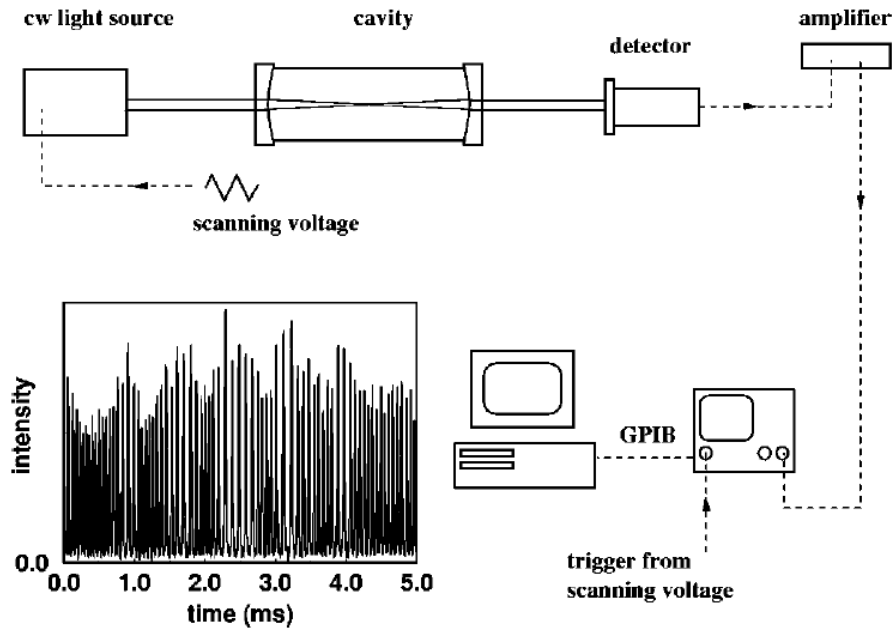


FIG. 2.11 – Premier dispositif CEAS développé par Engeln *et al.* en 1998 [46].

En premier lieu, on peut considérer les schémas reposant sur l'intégration du signal transmis par la cavité. Il s'agit du procédé le plus simple, tant sur le plan matériel que sur le plan du concept, puisqu'il consiste à enregistrer l'intensité du signal transmis par le résonateur lors d'un balayage rapide de la fréquence de l'émission laser. La coïncidence entre la fréquence d'un des multiples modes de résonance de la cavité et la fréquence du laser est rendu aléatoire. L'intégration du signal acquis au cours du temps en sortie de cavité va alors permettre de réduire significativement le bruit lié aux fluctuations d'amplitude de la radiation injectée et transmise. En traçant l'intensité moyennée en fonction de la plage de longueurs d'onde balayée, on voit se dessiner le spectre d'absorption de l'échantillon. La figure 2.11 illustre ce type de dispositif.

Ce schéma, simplifié au maximum et bénéficiant d'une sensibilité comparable à la CRDS impulsionnelle, reste cependant limité par la procédure de moyennage de la réponse en fréquence fluctuante de la cavité qui est directement responsable du bruit mesuré sur le spectre. Cette limitation provient entre autre des modes transverses TEM_{mn} excités qui ont des pertes non égales à cause de leurs répartitions différentes sur les miroirs.

Une approche pour contourner cette limitation a été proposé en 2001 par Paul

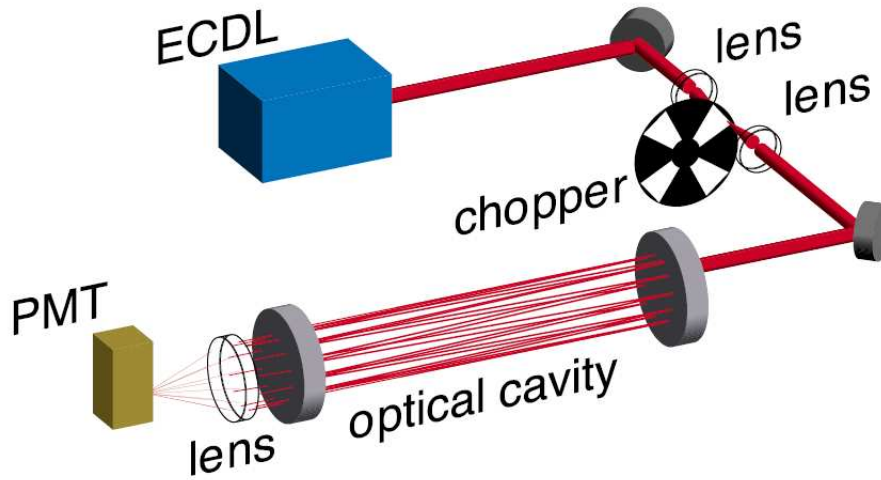


FIG. 2.12 – Off-axis ICOS développé par Paul *et al.* en 2001 [102].

et al. [102] qui proposèrent un alignement du faisceau incident hors de l'axe de la cavité (voir figure 2.12) afin d'obtenir une réponse spectrale beaucoup plus dense et créer ainsi un quasi-continuum. Comme le rayonnement intracavité réalise n passages avant de se superposer à la radiation entrante, l'intervalle spectral libre, précédemment donné par la relation $ISL = c/2L$, devient égal à $ISL = c/2nL$. En prenant en considération cette relation, on voit que l'intervalle spectral libre devient rapidement inférieur au MHz et donc à la largeur spectrale d'émission d'une diode laser classique. À titre d'exemple, si $n = 400$ (n peut dépasser le millier en utilisant des miroirs astigmatiques) et $L = 75$ cm, on obtient $ISL_{off-axis} = 0.5$ MHz. Dans cette configuration, la répartition sur les miroirs forme une figure de Herriot ou de Lissajous. La structure transverse reste inchangée et la sensibilité peut être grandement améliorée pour atteindre quelques $10^{-10} \text{ cm}^{-1} \sqrt{\text{Hz}}^{-1}$ [102]. Cette stratégie souffre cependant d'un faible niveau de signal transmis car la loi de conservation de l'énergie veut que l'amplitude soit également divisée par n . Une autre difficulté provient du fait que les meilleures performances sont obtenues pour des cavités en limite de stabilité d'autant plus délicate à manoeuvrer que la finesse est grande.

D'autres schémas CEAS consistent à verrouiller et à affiner la raie émise par le laser vis à vis des modes de la cavité afin d'obtenir une efficacité d'injection de 100%. Pour y parvenir, et comme vu précédemment pour la CW-CRDS, un asservissement électronique ou optique est envisageable.

Nous avons vu que la technique Pound-Drever-Hall [44] est généralement utilisé

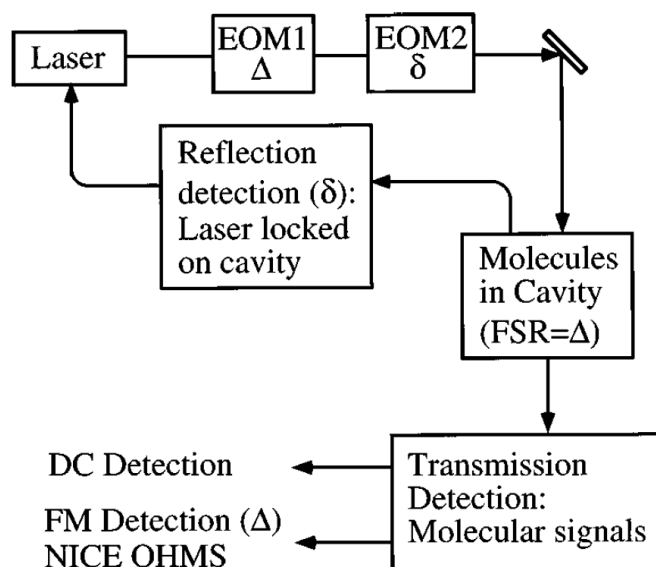


FIG. 2.13 – Schéma du dispositif de la NICE-OHMS [81].

Deux bandes latérales à $\pm\delta$ et à $\pm\Delta$ sont exploitées respectivement pour le verrouillage laser-cavité et pour la mesure d'absorbance. EOM : modulateur électro-optique – FSR : intervalle spectral libre

pour le verrouillage des fréquences de résonance et d'émission laser dans les dispositifs à cavité optique de haute finesse. Grâce à une large bande passante, le système de régulation permet de maintenir en coïncidence la fréquence du laser avec celle d'un mode de la cavité. Ye *et al.* ont communiqué en 1996 [137] leurs résultats concernant un dispositif, illustré par le schéma 2.13 couplant cette approche à la spectroscopie par modulation de fréquence (FMS⁶). Dans ce schéma, deux bandes latérales sont créées avec une fréquence de modulation rigoureusement égale à un intervalle spectral de la cavité. Trois modes successifs de la cavité sont alors excités simultanément (voir figure 2.14). L'absorption peut être extraite en démodulant le signal transmis, diminuant ainsi le bruit résiduel de conversion fréquence-amplitude du mode de résonance. Baptisé NICE-OHMS (Noise-Immune Cavity-Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy), ce montage a permis d'atteindre un record absolu de sensibilité avec $10^{-14} \text{ cm}^{-1}\sqrt{\text{Hz}}^{-1}$ (1998) [81].

Cependant, ces excellents résultats furent obtenus sur des gammes spectrales très étroites ($<1 \text{ GHz}$) et certaines difficultés apparaissent lorsqu'on augmente la gamme de balayage. On peut distinguer notamment la baisse de sensibilité à environ $10^{-9} \text{ cm}^{-1}\sqrt{\text{Hz}}^{-1}$ induite par des effets d'interférence ("etaloning") [77]. De manière générale, cette approche reste ainsi mal adaptée aux études d'espèces atmosphériques

⁶Frequency Modulation Spectroscopy

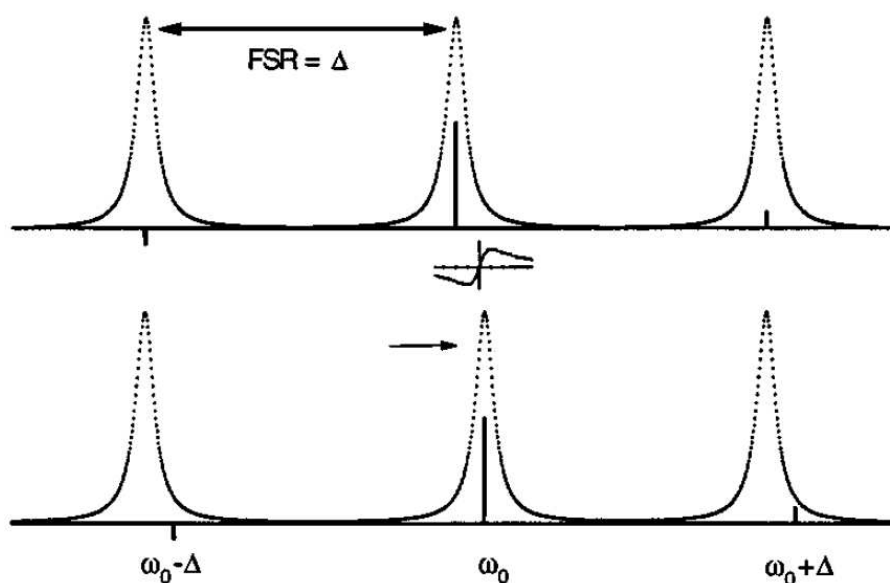


FIG. 2.14 – Schéma de principe de la NICE-OHMS [138]. En haut, la cavité est vide, les composantes spectrales du rayonnement sont alignées avec leur mode respectif, le signal est nul. En bas, le changement de l'indice de réfraction due à la présence de molécules change la position du mode central, un signal apparaît.

nécessitant un balayage sur plusieurs dizaines de GHz. De plus, la délicate mise en oeuvre et la grande sensibilité de l'asservissement électronique à l'environnement (température, vibrations mécanique et acoustique, interférences électromagnétiques) semblent rendre difficile l'emploi d'un tel schéma pour des applications cinétiques impliquant des sources de bruits électromagnétiques tel un laser de photolyse, de brusques changements de concentration, etc.

Une autre possibilité pour asservir la fréquence du laser à celle des modes de la cavité est d'utiliser un asservissement optique *via* une cavité en "V"[89]. On a vu que son principe consiste à réinjecter dans le laser une partie du champ constructif de la cavité afin d'affiner le spectre de l'émission laser qui devient inférieure à la largeur des modes de la cavité. La fonction de transfert peut alors être mesurée directement. La figure 2.15 montre l'enregistrement d'une telle figure de transmission laissant apparaître la structure modale de la cavité (graphique du haut). On obtient ainsi un spectre auto-calibré en fréquence – l'espace séparant deux mesures correspond à un intervalle spectral libre de la cavité – exhibant une sensibilité de $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ pour une seconde de moyennage. Cette approche a été baptisée OF⁷-CEAS et a déjà

⁷Optical Feed-Back

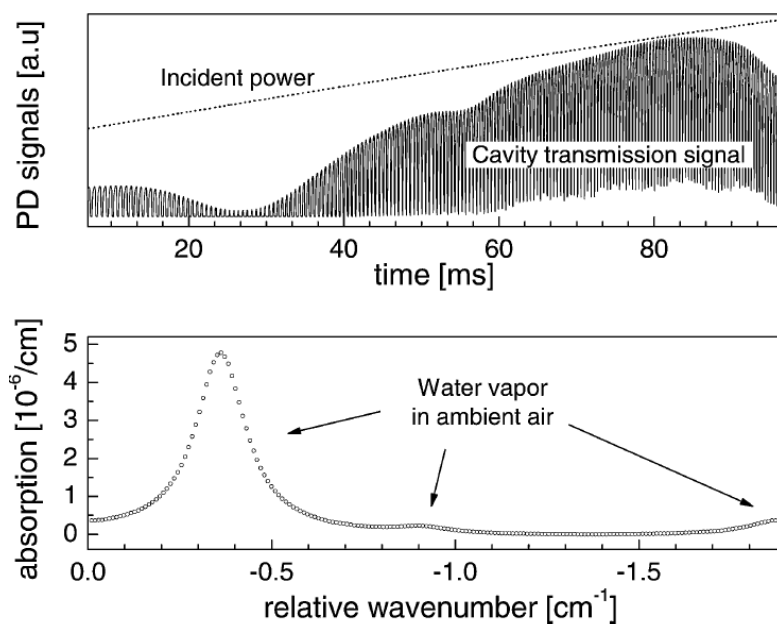


FIG. 2.15 – Peigne de transmission du dispositif OF-CEAS et spectre d'absorption de la vapeur d'eau associé [89].

montré d'excellentes caractéristiques pour la mesure d'absorption, à la fois sur la sensibilité, la gamme dynamique et le temps de réponse [89, 27].

2.3 Travaux de cinétique par spectromètres à cavité optique

La spectroscopie d'absorption est un outil précieux en cinétique chimique (voir section 1.2.4) puisque suivre les variations de concentration d'un réactif ou d'un produit de réaction peut souvent être réalisé simplement en enregistrant les variations d'absorbance de l'échantillon au cours du temps. Nous avons présenté la famille des spectromètres à cavité optique et leurs spécificités dans la section précédente, nous allons désormais aborder leur emploi en cinétique. Le but est d'établir ce qui nous a servi de base lors du début de ce projet afin d'expliquer notre choix d'un dispositif de photolyse laser couplé à la CW-CRDS.

2.3.1 La CRDS impulsionnelle : une technique répandue en cinétique

La CRDS impulsionnelle est, historiquement et de part sa simplicité et le nombre de montages recensés, la stratégie majeure pour mesurer l'absorbance d'une espèce *via* une cavité optique de haute finesse. Elle se révèle également très adaptée aux expériences type "pompe-sonde" puisqu'un simple signal logique de déclenchement permet d'obtenir une décroissance ring-down en déclenchant le tir laser (la "sonde"). On désigne par "pompe" le système qui initie le changement physique et/ou chimique dans le réacteur à l'instant t_0 . Par exemple, à l'instant t_0 est initiée par photolyse laser la production de radicaux et à l'instant t , ces radicaux sont dosés dans la cavité grâce à l'impulsion laser de la CRDS. Le délai $\Delta t = t - t_0$ est balayé au cours de l'expérience, ainsi on enregistre le temps de déclin τ de la cavité en fonction de Δt ce qui nous permet, si la section efficace d'absorption du radical à la longueur d'onde de travail est connue, d'obtenir le profil de concentration en fonction du temps.

Le premier montage CRDS dédié à une étude cinétique fut réalisé en 1992 par Yu et Lin [139]. Il s'agit d'une étude des radicaux phényle dosés par CRDS au alentour de 500 nm avec un laser à colorant après leur production par photolyse laser du nitrosobenzène à 248 nm. Les deux faisceaux laser, de pompe et de sonde, sont perpendiculaires et leur intersection vient définir un volume se plaçant au centre d'un réacteur en forme de croix (voir figure 2.16 issue des travaux de Tonokura *et al.* [127]). Un tel dispositif pour l'étude spectroscopique et cinétique de composés radicalaires est devenu par la suite un standard. Les domaines de l'UV [144, 3, 92], du visible [139, 5, 93] et de l'infrarouge proche [143, 37] et moyen [135] sont exploités par ce type de montage.

Cependant, malgré une facilité de mise en oeuvre attractive, la CRDS impulsionnelle souffre d'une résolution spectrale limitée qui s'avère rédhibitoire pour l'étude de HO₂ dans le proche infrarouge. En effet, la largeur Doppler théorique à mi-hauteur et à 300 K du radical HO₂ est de l'ordre de 0.014 cm⁻¹ pour les raies de la bande $2\nu_1$ (voir chapitre 4). En comparaison, la meilleure résolution spectrale obtenue par CRDS impulsionnelle dans le proche IR est annoncée à 0.15 cm⁻¹ [37]. Cette valeur, due à la largeur spectrale de l'impulsion laser, n'autorise donc pas une description résolue en fréquence des raies d'absorption du radical HO₂ à pression réduite.

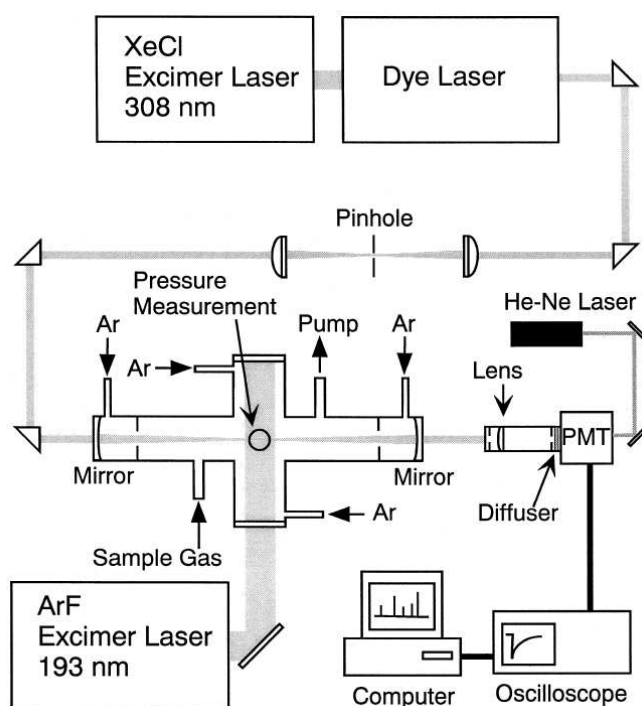


FIG. 2.16 – Dispositif de CRDS couplée à la photolyse laser [127]

2.3.2 Vers la CW-CRDS pour le dosage de HO₂

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution spectrale et la sensibilité d'une mesure par spectromètre à cavité optique peuvent être grandement améliorées en employant une source laser continue. Cependant, nous avons également mentionné les problèmes d'injection de la cavité liées à la structure modale de sa fonction de transfert. Quelque soit l'approche, le montage devient plus complexe pour obtenir une injection satisfaisante du rayonnement continu ce qui rend son application en cinétique délicate. À notre connaissance, seule la CW-CRDS avec résonance par passage a déjà été employée dans ce but⁸. On peut facilement l'expliquer par sa simplicité de mise en oeuvre. En effet, les techniques employant une rétroaction, quelle soit optique ou électronique, nécessite une cavité en "V" ce qui complique sa géométrie, surtout dans un réacteur de photolyse où le volume de formation des radicaux est réduit. L'usage d'un système de régulation électronique pour maintenir les fréquences laser et des modes en résonance s'avère délicat et elle nécessite un matériel et des compétences spécifiques : autant de barrières pour sa mise en oeuvre

⁸Par la suite, nous considérons par défaut que le terme "CW-CRDS" désigne un dispositif avec résonance par passage.

en cinétique. La rétroaction optique est séduisante de part la simplicité du montage et des performances associées. Cependant, on ne connaît pas le comportement d'un tel système en présence d'une impulsion laser de photolyse pouvant perturber la rétroaction. De même, les travaux tirant profit de la rétroaction optique sont réalisés avec un balayage de la fréquence laser dont la vitesse influence le comportement du dispositif. Aucune étude n'a montré la faisabilité de cette approche en statique, c'est à dire à une longueur d'onde fixe (*i.e.* au sommet d'une raie d'absorption). De même pour l'ICOS, le balayage en fréquence, nécessaire à la coïncidence "accidentelle" d'un mode de résonance avec la fréquence laser, est primordial et ne laisse pas apparaître une possible utilisation à fréquence fixe. Un montage type off-axis CEAS, c'est à dire avec un alignement hors de l'axe de la cavité, paraît envisageable puisque cette stratégie affiche des performances comparables au CW-CRDS, elle nécessite juste une cavité linéaire avec des miroirs dont la taille permet d'obtenir une figure de Lissajous. Un avantage par rapport à la CW-CRDS est l'acquisition continue dans le temps du signal d'absorbance alors que la CW-CRDS fournit des événements ring-down périodiquement. Cela pourrait faciliter son emploi pour une application cinétique. Ses points faibles sont un volume sondé plus important, un alignement très délicat et un niveau de signal très faible en sortie de cavité.

Si on ajoute, en plus de ces considérations, le fait que nous bénéficions déjà de l'expérience du développement d'un montage CW-CRDS [33], il est aisé de comprendre pourquoi nous nous sommes tournés vers cette approche. Quelques travaux nous ont également incité dans cette voie en démontrant l'usage de la CW-CRDS pour la détection résolue dans le temps.

Ainsi, Hippler *et al.* montrèrent dès 1999 qu'il était possible de coupler un jet supersonique pulsé avec la CW-CRDS pour la détection de l'oxyde nitreux et du méthane dans le proche IR [57]. En exploitant la périodicité de l'acquisition des événements ring-down, ils parvinrent à synchroniser le déclenchement du jet moléculaire avec le spectromètre CW-CRDS pour obtenir un événement ring-down au délai désiré, 80% des décroissances intervenant dans un intervalle de temps de 300 μ s.

En 2002, Atkinson et Spillman mettaient au point le premier couplage entre photolyse laser et CW-CRDS [4]. Ce montage fut réalisé pour l'étude cinétique des radicaux peroxydes méthyles (CH_3O_2) et éthyles ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$). Il restait en 2004, lors du début de ce travail de thèse, l'unique dispositif de ce type et cette communication se révéla être une des pierres fondatrices de ce projet de thèse. Trois principaux

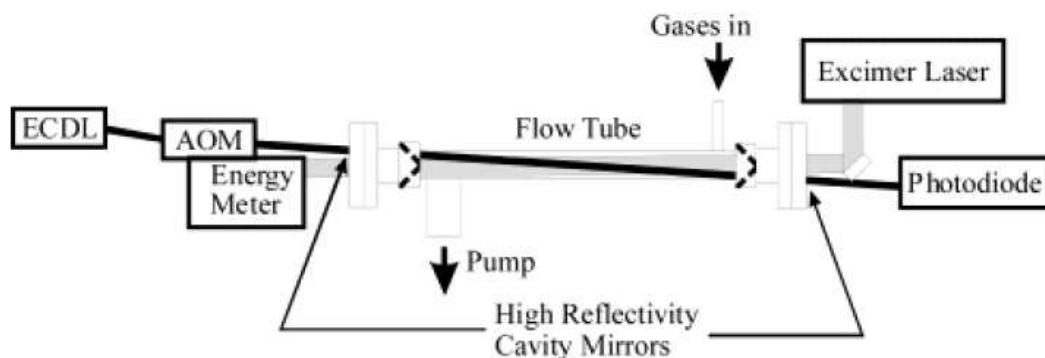


FIG. 2.17 – Dispositif de CW-CRDS couplée à la photolyse laser par Atkinson et Spillman [4].

éléments constituent le montage : un laser excimère délivrant périodiquement une impulsion laser à 193 nm pour la photolyse des précurseurs, le spectromètre CW-CRDS exploitant le rayonnement proche IR d'une diode laser à cavité étendue et enfin le réacteur autorisant ce couplage grâce à un recouvrement optimal des faisceaux laser comme illustré par la figure 2.17.

Si ces travaux nous ont démontré la faisabilité d'un tel couplage pour l'étude cinétique de radicaux peroxydes, ils ont également mis en évidence certaines limites. La première est une synchronisation délicate du tir de photolyse périodique avec l'acquisition des décroissances du CW-CRDS. Le délai Δt entre le déclenchement de l'impulsion laser de photolyse et l'acquisition du premier événement ring-down est soumis à des fluctuations⁹ apportant une incertitude de l'ordre de 2 millisecondes. Concrètement, une fenêtre d'acquisition de 3 millisecondes est ouverte après le tir de photolyse et seuls les événements intervenant dans cet intervalle sont enregistrés. Avec cette stratégie, un spectre de 2000 points fut enregistré en environ 10 heures. Comme un point du spectre correspond à cinq valeurs de temps τ moyennées, on calcule une vitesse d'acquisition de 1000 décroissances/heure. Sachant que la cadence de photolyse, limitée par la vitesse de renouvellement de l'échantillon gazeux dans le réacteur, est de l'ordre du hertz soit 3600 impulsions/heure, on obtient un ratio de tirs de photolyse exploités, c'est à dire qui peuvent être associés à un événement ring-down, inférieur à 30%. Ce chiffre reflète la difficulté du contrôle du délai Δt lors du dosage d'une espèce dont la concentration varie à l'échelle de la milliseconde.

Un deuxième point peu encourageant pour dédier un tel couplage photolyse laser/CW-CRDS à la détection de HO_2 résidait dans la conclusion de l'auteur à

⁹les causes de ces perturbations sont discutées chapitre 3

ce propos puisqu'il statua qu'il était quasi-impossible de le réaliser par cette approche. Ses arguments font état d'une concentration de HO₂ plus faible que les radicaux alkyles peroxy dans les conditions expérimentales de l'étude pour des sections efficaces d'absorption du même ordre de grandeur¹⁰ au alentour de 1.3 μm. Cependant, on a vu que d'autres dispositifs [121], théoriquement moins sensible que la CW-CRDS, ont permis sa détection au alentour de 1.5 μm où les quelques valeurs de section efficace d'absorption disponibles révélèrent des maxima de l'ordre de 10⁻¹⁹ cm² molecule⁻¹ [70] et pour des concentrations de HO₂ voisines de 10¹⁴ cm⁻³. Cela confirmait donc la faisabilité d'une détection du radical HO₂ par CW-CRDS.

À notre connaissance, une autre équipe a également réalisé une détection résolue dans le temps par CW-CRDS. En 2004, Macko *et al.* [82] réalisèrent des profils temporels de la densité de l'ion H₃⁺ en exploitant son spectre connu à 6807 cm⁻¹. Ces travaux démontrèrent qu'il est possible d'obtenir un dosage résolu dans le temps d'une espèce absorbant dans le proche IR sur une plage de temps d'une milliseconde. Cependant, la mesure est réalisée dans un plasma initié par un train de décharges micro-onde caractérisé par une fréquence de 250 Hz. Cela permet une vitesse d'acquisition de ring-down bien plus grande comparée à un couplage avec un système de photolyse pulsé puisque la fréquence est alors généralement de l'ordre du Hz.

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons d'abord rappeler les trois points qui ont été traités : dans un premier temps, nous avons abordé les notions clés pour la compréhension de la physique des cavités optiques, nous avons ensuite passé en revue les principales méthodes développées afin de mettre en évidence une absorption moléculaire au sein d'une cavité pour terminer sur l'application qui nous intéresse plus spécifiquement : la cinétique chimique. Cette démarche nous a permis de confronter les caractéristiques des différents dispositifs développés et de voir parmi eux lesquels ont déjà été employés dans le but de réaliser une mesure résolue dans le temps d'une espèce réactive. De ce travail bibliographique ainsi que des compétences et volontés présentes au laboratoire, il a été décidé de développer le couplage d'un système de photolyse laser à un spectromètre CW-CRDS par passage en résonance pour l'étude cinétique du radical HO₂.

¹⁰ $\sigma_{1335.1\text{cm}^{-1}}(\text{MeO}_2) = (1.5 \pm 0.8) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [4]

Chapitre 3

Instrumentation et développement du spectromètre

Au début de ce travail de thèse (*i.e.* octobre 2004), notre équipe disposait d'un système composé d'un réacteur, d'un laser excimère et d'un laser à colorant pompé par un laser Nd:YAG. La technique employée consistait à générer des radicaux dans le réacteur par photolyse laser pour les détecter par la suite par fluorescence induite par laser ou LIF¹ (voir la thèse [38]). Notre démarche fut d'adapter la configuration du montage à l'emploi d'un spectromètre CW-CRDS afin de garder les éléments déjà en place. Parmi les modifications effectuées, nous pouvons citer l'ajout d'une table optique afin de fixer et d'ajuster les différents optiques, la conception de nouveaux flancs de réacteur intégrant les emplacements des miroirs de la cavité ou bien l'achat de miroirs de renvoi opérant dans l'UV pour remplacer les prismes précédemment utilisés et ainsi augmenter le volume de photolyse au sein du réacteur.

Le but de ce chapitre est central puisqu'il vise à exposer le travail de développement instrumental effectué lors de la conception du dispositif de photolyse laser couplée à la CW-CRDS. La première partie détaille l'ensemble constitué du laser excimère, du réacteur et de l'instrumentation dédiée à la gestion des gaz. Le deuxième point est quant à lui axé sur le montage de CW-CRDS développé lors de ce travail. Après la description du dispositif, les protocoles d'acquisition mis au point seront présentés et le spectromètre sera caractérisé. Enfin, la dernière partie traite du contrôle du système ainsi que de l'acquisition des données en présentant notamment les instruments virtuels développés sous *LabVIEW 7.1*.

Ce travail a fait l'objet d'une publication [123].

¹Laser Induced Fluorescence

3.1 Réacteur et système de photolyse

3.1.1 Le réacteur

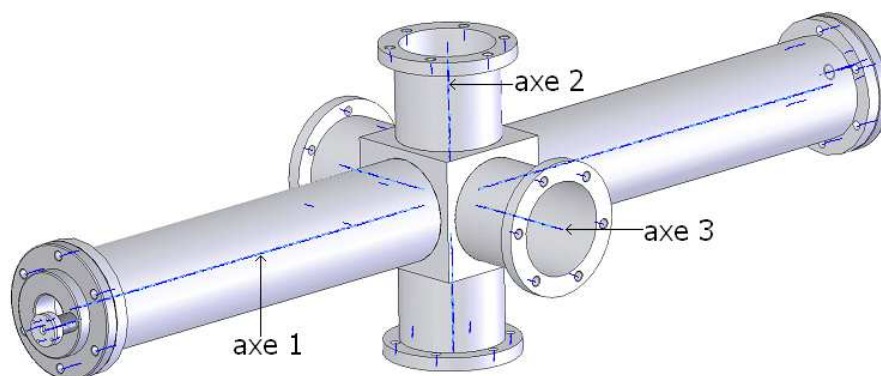


FIG. 3.1 – Schéma du réacteur.

Le réacteur est une enceinte constituée de 6 tubes en acier inoxydable assemblés selon 3 axes, perpendiculaires deux à deux, par l'intermédiaire d'une structure centrale cubique. Il présente donc une forme de croix dans les trois dimensions. Le diamètre interne de chaque tube est de 6 cm ; la longueur du réacteur est de 75 cm selon l'axe 1 et de 27 cm selon les axes 2 et 3 (voir figure 3.1). La conception des pièces fermant le réacteur selon l'axe 1 a fait l'objet d'un grand soin puisqu'en plus d'assurer l'étanchéité de la cellule et le passage du faisceau de photolyse, elles reçoivent les supports des miroirs constituant la cavité du spectromètre. Chaque ensemble fermant le réacteur à ses extrémités selon l'axe 1 est composé de trois pièces (voir figure 3.2). La première est directement fixée à l'enceinte par des tiges filetées : elle présente ainsi un diamètre égal à celui du diamètre du réacteur et comprend une ouverture circulaire en son centre de 3 cm de diamètre pour le passage du faisceau de photolyse. Des fenêtres en quartz, transparentes dans l'ultraviolet, assurent l'étanchéité. La deuxième pièce présente une forme de col et un diamètre extérieur d'environ 1 cm. Elle est filetée à une de ses extrémités pour être vissée dans la première pièce qui comprend une ouverture taraudée prévue à cet effet. Un angle de 4° est défini entre la normale au plan décrit par la pièce n°1 et l'axe de symétrie des pièces n°2 et 3. En plus d'assurer la jonction entre le réacteur et le support de miroir, cette pièce permet l'admission d'un flux d'hélium propre devant le miroir grâce à une arrivée (tube en inox de 2 mm de diamètre) perpendiculaire à l'axe du miroir. Enfin, la troisième pièce est la boîte du miroir : il s'agit d'un bloc

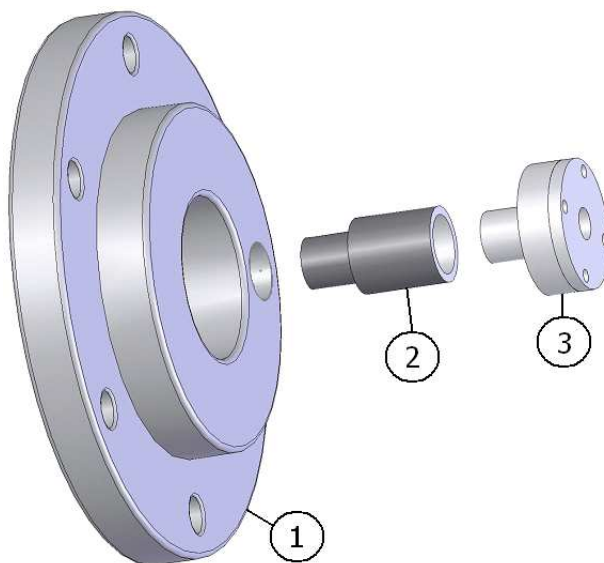


FIG. 3.2 – Schéma des trois pièces assurant la liaison entre le réacteur et chaque miroir de la cavité optique. Cette vue simplifiée ne présente pas l'arrivée perpendiculaire sur la pièce n°2 prévue pour le flux d'hélium ni les emplacements des joints et des filetages.

cylindrique contenant le miroir et présentant deux diamètres différents à chacune de ses extrémités. D'un côté, cette pièce est enfichée dans la pièce n°2 et, de l'autre, elle est fixée à un support d'optique commercial X-Y-Z *Newport U100-A Ultima series*. Le système permet ainsi de garantir une étanchéité satisfaisante grâce à un joint torique tout en laissant assez de liberté entre les pièces n°2 et 3 pour permettre un ajustement fin de la position des miroirs avec les vis micrométriques des platines *Newport*. Chacune de ces platines est elle-même insérée et fixée à un support réglable en hauteur qui va recevoir 3 tiges en Invar² de diamètre 1 cm et de longueur 90 cm. Le but est de stabiliser la cavité optique en empruntant une configuration présentée par certaines cavités laser.

L'ensemble a été conçu dans le but d'obtenir une distance de chevauchement maximale entre le volume où sont générés les radicaux par photolyse dans le réacteur et le rayonnement intra-cavité du spectromètre CW-CRDS. En minimisant la distance entre les fenêtres en quartz laissant le faisceau du laser excimère pénétrer dans le réacteur et les miroirs de la cavité optique, nous avons réduit l'angle α , défini par l'axe de photolyse et l'axe de la cavité optique, ce qui maximise la distance d'interaction entre le mélange gazeux et le rayonnement optique. L'objectif est finalement d'obtenir la sensibilité la plus élevée possible. La cavité optique présente une

²alliage de fer et de nickel présentant un faible coefficient de dilatation thermique

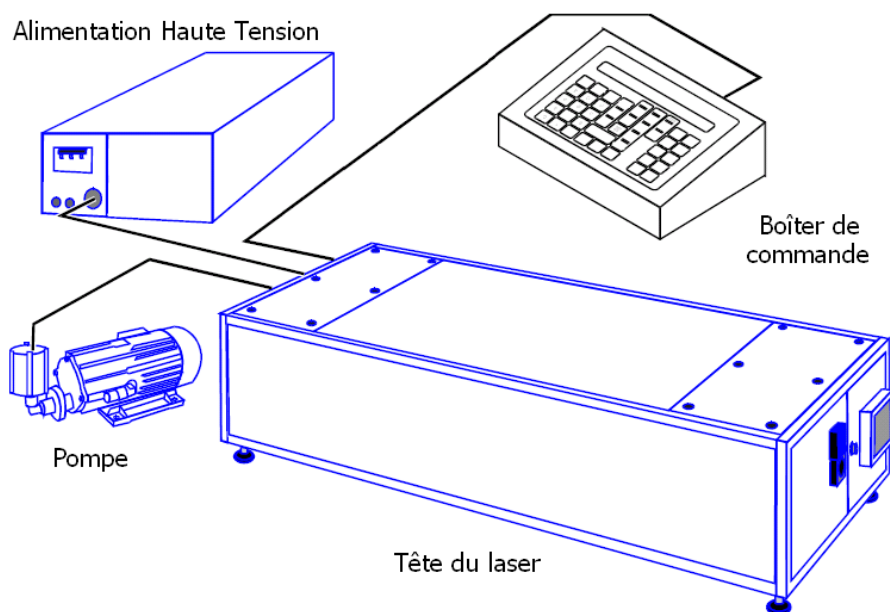


FIG. 3.3 – Les différents modules du laser excimère.

longueur $L = 78$ cm et un angle $\alpha = 4^\circ$. La longueur de chevauchement calculée est $L_A = 37$ cm.

3.1.2 Photolyse laser et gestion des gaz

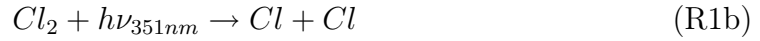
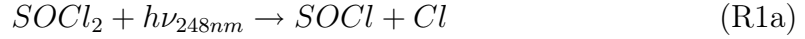
Les radicaux HO_2 sont générés dans le réacteur par photolyse laser. A cet effet, nous disposons d'un laser excimère (*Lambda Physik LPX 202i*) émettant un rayonnement pulsé dans l'UV. Ce type de source doit son nom aux dimères à l'état excité (ou *excited state dimers*) présents dans la cavité laser et à l'origine du rayonnement. Il est possible de choisir entre trois mélanges gazeux permettant de travailler à trois longueurs d'ondes distinctes :

- 193 nm avec un mélange argon/fluor ;
- 248 nm avec un mélange krypton/fluor ;
- 351 nm avec un mélange xénon/fluor.

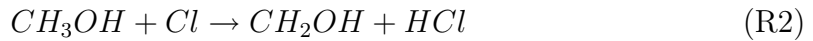
Le faisceau généré présente un profil rectangulaire de dimensions $16 \text{ mm} \times 28 \text{ mm}$. L'énergie mesurée en sortie de cavité laser peut varier entre 300 et 750 mJ en fonction du type de mélange utilisé et du nombre de tirs déjà effectués avec ce mélange.

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, trois précurseurs ont été utilisés pour former les radicaux HO_2 , à deux longueurs d'onde de photolyse différentes. En premier lieu, nous avons travaillé avec des composés chlorés en présence

d'oxygène O_2 et de méthanol CH_3OH (voir chapitre 4) afin d'obtenir la séquence :



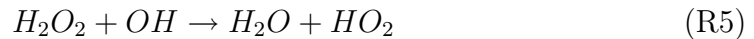
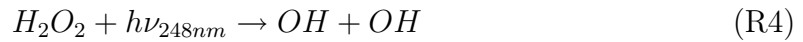
puis



Ce schéma réactionnel mène finalement à la formation de formaldéhyde CH_2O et du radical hydroperoxyde HO_2 . Les ordres de grandeur des concentrations utilisées sont :

réactif	précurseur	CH_3OH	O_2
concentration (cm^{-3})	$1-5 \times 10^{14}$	5×10^{15}	5×10^{16}

Nous avons également employé le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme source de radicaux OH et HO_2 (voir chapitre 5) selon :



Selon l'étude réalisée, le gaz tampon est soit l'hélium, soit l'azote, dont la concentration va dépendre de la pression de travail choisie. Tous les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués à pression réduite (entre 10 et 100 torr) et constante grâce à l'utilisation d'un régulateur de pression (*Leybold-Heraeus MR 16*) positionné entre le réacteur et la pompe à vide. La pression est mesurée par une jauge 0–1000 torr *MKS Baratron (390HA-01000)*.

L'ensemble des gaz admis dans le réacteur est géré en amont par un bâti en verre offrant de multiples connexions et vannes en téflon. Il comprend également cinq régulateurs de débit massique (*Tylan FC-260*) contrôlés par un boîtier de régulation conçu au laboratoire. La gamme des débits est comprise entre 10 et 1000 $cm^{-3} min^{-1}$. Un étalonnage est réalisé régulièrement avec un calibrateur *DryCal*.

La valeur du débit de l'intégralité du mélange gazeux est généralement comprise entre 500 et 1000 $cm^{-3} min^{-1}$ pour des valeurs de pression comprises entre 20 et 50 torr. Les valeurs de vitesse d'écoulement sont donc comprises entre quelques $cm s^{-1}$ à une vingtaine de $cm s^{-1}$ limitant la fréquence de tir de photolyse à quelques dixièmes

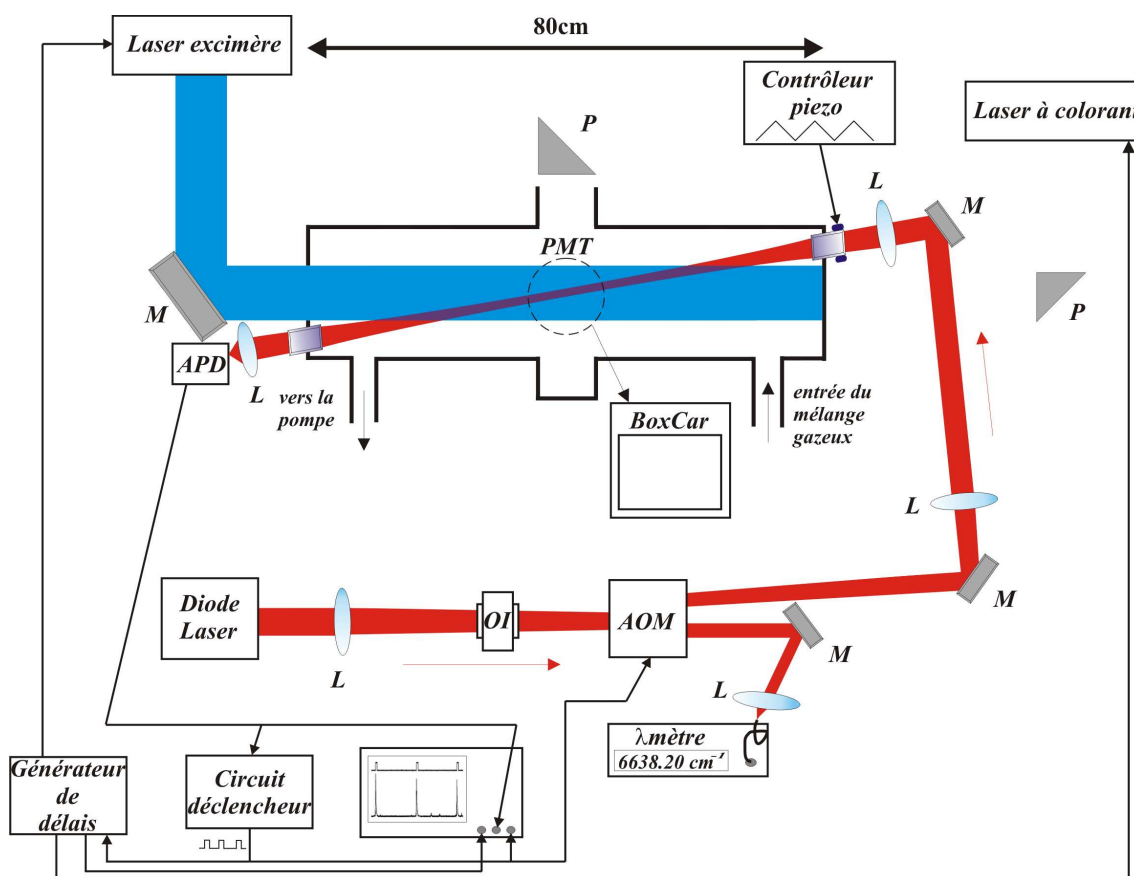


FIG. 3.4 – Schéma du dispositif expérimental PL-CW-CRDS. L : Lentille – OI : Isolateur Optique – AOM : Modulateur Acousto-Optique – PDA : PhotoDiode à effet Avalanche – PMT : PhotoMultiplificateur. Il est à noter que le laser à colorant, le boxcar, le PMT ainsi que les prismes de renvoi représentés sont employés pour la LIF (voir chapitre 5).

de Hz afin de permettre le renouvellement du mélange gazeux dans le réacteur entre chaque tir.

3.2 Le spectromètre CW-CRDS

Le système mis en place est représenté sur la figure 3.4. On peut distinguer trois principales composantes : le système de photolyse matérialisé par le laser excimère, le réacteur, qui a été décrit dans la section 3.1 et le spectromètre. Ce troisième et dernier élément est décrit dans cette partie.

3.2.1 Description du montage optique

Le système exploite le rayonnement monomode d'une diode laser DFB³ *Fitel-Furukawa* accordable entre 1504 et 1508 nm. La puissance de l'émission laser atteint une valeur maximale de 20 mW à 1506.8 nm. L'utilisation d'un analyseur de spectre nous a permis de mesurer une largeur spectrale inférieure à 2 MHz. La géométrie de la diode est de type "Butterfly" à 14 broches ; ce composant est inséré dans une monture *ILX Lightwave LMD-4980* qui assure une fonction d'interface entre la diode et le contrôleur de température et de courant *Thorlabs ITC 502*. La fréquence d'émission laser est en effet liée aux valeurs de température et de courant d'injection ; ce contrôleur combine le contrôle et la régulation de ces deux paramètres. Si le balayage en fréquence sur toute la gamme d'accordabilité nécessite de jouer sur ces deux paramètres, en pratique, pour balayer une plage plus restreinte, le courant d'injection peut être modulé en appliquant une tension 0-10V sur un connecteur BNC disponible en façade.

Le faisceau laser rencontre en premier lieu un ensemble formé de deux lentilles de focale égale à 10 cm, d'un isolateur optique et d'un Modulateur Acousto-Optique ou AOM⁴ *Gooch and Housego M040*. Les lentilles, placées à l'entrée et à la sortie de cet ensemble, assurent la focalisation au centre de l'AOM puis la collimation du faisceau. Le rôle de l'isolateur optique est de prévenir les problèmes de réflexion pouvant perturber le fonctionnement de la diode laser. L'AOM assure une fonction d'interrupteur rapide ; il est composé d'un cristal TeO_2 et d'un module de fréquence (80 MHz). Quand un signal de déclenchement parvient au module, celui-ci applique une onde acoustique au cristal qui va alors se comporter comme un réseau de diffraction. Exploiter l'ordre 1 de cette figure de diffraction permet ainsi d'utiliser l'AOM pour interrompre rapidement la propagation du rayonnement. Le temps de commutation est lié à la vitesse de propagation de l'onde dans le cristal ; nous avons réduit à 350 ns ce délai en élargissant la fenêtre d'accès au cristal pour faire passer le faisceau dans la partie où se propage l'onde en premier lieu.

Par la suite, le rayonnement issu de l'ordre 1 est dirigé vers la cavité optique. Elle est composée de 2 miroirs plan-concave de 1 m de rayon de courbure et distants de 78 cm. Notre configuration apparaît sur le diagramme 2.3 dans la zone stable. Il ne s'agit pas d'une configuration particulière et les modes transverses sont non dégénérés. On calcule un intervalle spectral libre $ISL = c/2L = 192$ MHz. Plusieurs jeux de miroirs ont été utilisés lors de ces travaux : nous avons mesuré une réflectivité

³Distributed Feed-Back

⁴Acousto-Optic Modulator

maximum égale à 99.980% ($\tau_0 = 13 \mu\text{s}$) pour les miroirs *Layertec* et égale à 99.997% ($\tau_0 = 96 \mu\text{s}$) pour les miroirs *Los Gatos*. Le couplage spatial est assuré par deux miroirs de renvoi et par une lentille de focale égale à 40 cm.

La cavité optique voit sa longueur modulée au cours du temps par un signal triangulaire. Ceci est rendu possible en fixant le miroir d'entrée de la cavité sur un élément piézo-électrique *Physic Instrumente P-305*. Ce composant permet en effet d'ajuster avec précision la position du miroir sur une plage de 5 μm en appliquant une tension variant entre 0 et -1000 volts. Le signal de modulation est délivré par un générateur de fonctions dont la sortie est connectée à un étage d'amplification de tension réalisé au laboratoire. L'élément piézo-électrique reçoit un signal triangulaire de fréquence comprise entre 40 et 80 Hz et d'amplitude suffisante pour couvrir un ISL de la cavité. On s'assure ainsi de l'excitation du mode TEM_{00} sur la pente positive et sur la pente négative du signal triangulaire ce qui nous donne deux événements ring-down par période de modulation.

Le rayonnement lumineux transmis par la cavité est focalisé par une lentille de focale $f = 5$ cm sur la partie sensible de diamètre $d = 200 \mu\text{m}$ d'une photodiode à effet avalanche *Perkin Elmer C30662E*. Ce type de détecteur offre une grande sensibilité grâce à un gain intrinsèque permettant d'obtenir un photocourant de 9.3 ampères par watt reçu à 1550 nm. Ce circuit est inséré dans un montage réalisé au laboratoire qui assure, d'une part, son alimentation et, d'autre part, la conversion du courant généré par un montage amplificateur transimpédance délivrant une tension exploitable pour notre système d'acquisition.

Comme mentionné précédemment, la cavité optique reçoit le faisceau d'ordre 1 issu de l'AOM. L'ordre 0 de la figure de diffraction est quant à lui dirigé vers l'entrée d'un lambdamètre *Burleigh WA-1100* en charge de la mesure de la longueur d'onde de l'émission laser. Cet appareil dispose d'une entrée fibrée ; un système utilisant une lentille asphérique et une cage de translation permet d'effectuer efficacement le couplage dans la fibre.

Un oscilloscope numérique *Tektronix TDS 5052* assure l'acquisition du signal de la photodiode et des signaux de déclenchement. La taille maximale du nuage de points qui peut être enregistré est de 200000 points par voie simultanément sur deux voies. Pour des mesures aussi longues que 100, 40 ou 20 millisecondes, cela se traduit par des résolutions temporelles respectives de 500, 200 ou 100 ns/pt. L'amplitude des signaux est codée sur 8 bits.

3.2.2 Passage en résonance et gestion du temps

La cavité optique voit sa longueur modulée par un signal triangulaire appliqué à l'élément piézo-électrique afin de satisfaire périodiquement la condition de résonance et ainsi obtenir une augmentation de l'amplitude du champ intra-cavité. Si elle permet d'atteindre la valeur seuil d'intensité fixée par l'utilisateur, cette montée va activer l'AOM pour dévier le faisceau arrivant à l'entrée de la cavité. Une fois ce flux entrant interrompu, on peut enregistrer la relaxation exponentielle de l'intensité lumineuse transmise par la cavité optique : il s'agit d'un "ring-down" appelé également "événement".

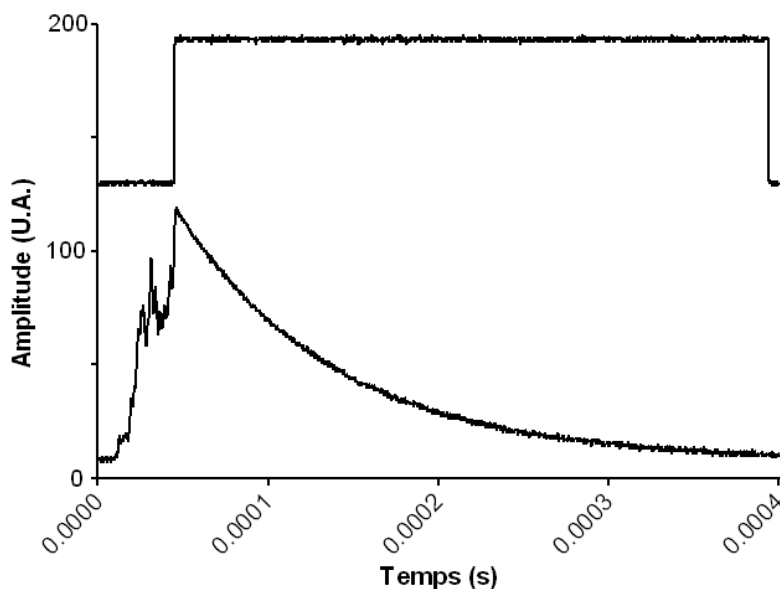


FIG. 3.5 – Signal de déclenchement de l'AOM et ring-down associé, du haut vers le bas.

Pour effectuer cette acquisition, nous avons réalisé au laboratoire un circuit de déclenchement qui reçoit le signal de la photodiode. L'utilisateur fixe une valeur de tension seuil par le biais d'un potentiomètre et quand l'intensité lumineuse enregistrée par la photodiode dépasse cette valeur seuil, le boîtier émet un signal de déclenchement vers l'AOM. Il s'agit d'un signal impulsionnel TTL⁵ dont la largeur est ajustable *via* un potentiomètre jusqu'à une valeur de 350 μ s. Durant ce délai, l'AOM perd sa capacité de diffraction, l'intégralité du rayonnement est alors transmis suivant l'ordre 0 ce qui rend possible une mesure de la longueur d'onde par le lambdamètre.

⁵Transistor Transistor Logic

3.2.2.1 Mesures résolues dans le temps

Comme le système est dédié à la détection du radical HO₂ généré par photolyse laser impulsionnelle, sa courte durée de vie impose un contrôle des délais entre le tir du laser excimère et l'acquisition des décroissances ring-down. En effet, la concentration du radical est maximale quelques μs après le tir de photolyse et elle décroît ensuite sur une plage de temps qui varie selon nos conditions expérimentales mais qui reste de l'ordre de plusieurs dizaines de millisecondes (voir des mesures cinétiques typiques en figure 4.1). Il est donc nécessaire d'enregistrer les signaux ring-down peu après le tir du laser excimère pour détecter la présence de HO₂ au sein du mélange gazeux. La stratégie employée pour répondre à cette contrainte est schématisée par le chronogramme de l'illustration 3.6. En premier analyse, il met en évidence que ce n'est pas le tir de photolyse qui cadence la mesure mais le train d'impulsions générées par les passages en résonance successifs (c). En effet, la modulation de la longueur de la cavité (a) sur une amplitude légèrement supérieure à un ISL nous permet d'obtenir une excitation du mode TEM₀₀ deux fois par période, au temps t_0 sur le front montant et au temps t_1 sur le front descendant (b). L'intervalle de temps entre ces deux événements est lié à la composante continue du signal de modulation et également aux dérives lentes et vibrations affectant la longueur de la cavité. Par conséquent, il semble difficile de contrôler ce délai sur une échelle de temps supérieure à quelques minutes. En revanche, la durée séparant les événements intervenant à t_0 et t_2 est égale à la période de modulation T^6 . Le contrôle de ce délai *via* la fréquence du signal triangulaire nous permet de prédire quand interviendra l'événement au temps t_2 au moment où nous enregistrons l'événement au temps t_0 . Cette information nous permet d'obtenir le délai désiré D entre l'impulsion laser de photolyse et l'événement à t_2 en déclenchant le tir au délai $t_D = T - D$. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'un générateur de délais *Princeton Applied Research Model 9650* recevant le train d'impulsions (c) comme signal d'entrée. Il suffit alors d'entrer la valeur de délai égale à $T - D$ dans le générateur de délais pour obtenir en sortie une impulsion TTL au temps t_D qui va déclencher le tir du laser excimère (d). Afin de renouveler le mélange gazeux dans le réacteur, une temporisation comprise entre 1 et 6 secondes est respectée entre deux tirs de photolyse. Cette valeur est ajustée par l'expérimentateur sur une voie du générateur de délai.

L'impulsion de déclenchement du tir de photolyse est également utilisée pour synchroniser l'acquisition assurée par l'oscilloscope numérique *Tektronix TDS 5052*

⁶en faisant abstraction de la dispersion des délais imputable aux fluctuations de fréquence évoquées dans la partie 3.2.2.4

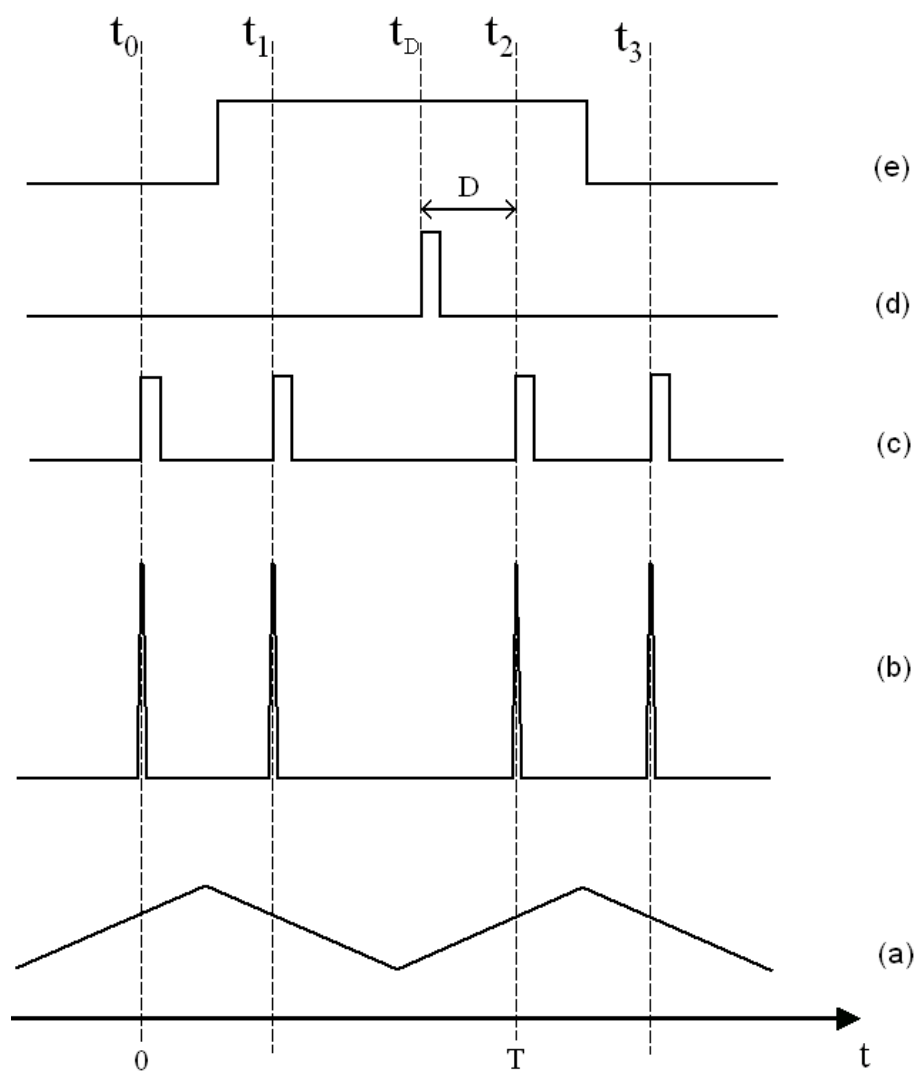


FIG. 3.6 – Représentation de la gestion de la synchronisation. (a) signal de modulation appliqué au piézo (b) modes de la cavité détectés par la photodiode (c) signal logique déclenchant les événements (d) signal logique déclenchant le tir de photolyse (e) fenêtre d'acquisition de l'oscilloscope.

disposant de trois voies d'entrée. Le signal de déclenchement (d) issu du générateur de délai parvient à la voie auxiliaire, la photodiode (b) est connectée à la voie 1 et la voie 2 reçoit le train des impulsions (c) émises par le circuit déclencheur à chaque dépassement du niveau seuil. La fenêtre de temps (e) pendant laquelle est effectuée l'acquisition est fixée par la plage de temps couverte sur l'axe horizontal de l'oscilloscope (*i.e.* l'échelle de temps multipliée par le nombre total de divisions). Typiquement, on fait varier cette fenêtre d'une largeur allant de 20 à 100 millisecondes en fonction de la durée de vie de HO₂ dans les conditions de l'étude. L'oscilloscope autorise l'emploi d'un délai horizontal; cette fonction permet de fixer la position horizontale du signal trigger par rapport à la fenêtre de mesure. Cette option s'avère très utile puisqu'en demandant un délai non nul, on va enregistrer le signal de la photodiode avant et après le tir du laser excimère. Les décroissances ring-down détectées avant photolyse nous donne ainsi notre signal de référence (sans radicaux) tandis que les événements traités après la photolyse livrent le signal dû aux radicaux formés. Cette stratégie d'acquisition permet également d'extraire très facilement l'intervalle de temps entre le tir de photolyse et les décroissances ring-down puisque le temps "zéro" de l'acquisition correspond à l'impulsion laser de l'excimère.

3.2.2.2 Gestion du temps pour la mesure de spectres

La figure 3.7 illustre cette approche en affichant les signaux typiquement acquis lors d'une impulsion de photolyse. La longueur de l'acquisition, qui est de 20 millisecondes, correspond à l'intégralité de l'échelle horizontale de l'oscilloscope. Cette capture d'écran fut réalisée dans la configuration dédiée aux mesures de spectres, c'est à dire que le but de la synchronisation est d'obtenir un événement juste après chaque tir de photolyse et au moins un événement avant. En appliquant une fréquence de modulation de 57 Hz (*i.e.* $T = 17.5$ ms) et un délai entre la décroissance à t_0 et le déclenchement du tir de photolyse à t_D égal à 17 millisecondes, on obtient l'événement à t_2 juste après le tir de photolyse. Le délai horizontal permis par l'oscilloscope est utilisé pour fixer l'intervalle de temps d'enregistrement autour du tir de photolyse. Si sa valeur vaut zéro, cela se traduit par une acquisition exclusivement après le tir de photolyse. Cependant, il est très intéressant d'obtenir à chaque impulsion du laser excimère le temps de déclin τ_0 avant celui-ci et le temps τ après son intervention. Nous fixons donc une valeur de délai horizontal non nul et qui varie en fonction du type de mesure. Pour la figure 3.7, il s'agit de l'enregistrement d'un spectre. Le délai horizontal vaut 18 millisecondes afin, d'une part, d'obtenir des

événements avant le tir qui constitueront la spectre de référence et, d'autre part, de limiter la plage d'acquisition après la photolyse à deux millisecondes. Cette valeur de deux millisecondes fut fixée en fonction de l'amplitude des fluctuations affectant le moment pour lequel intervient le déclenchement de la décroissance par l'AOM. Ces fluctuations sont expliquées et évaluées en section 3.2.2.4. Lors de ces travaux, huit valeurs de temps de déclin individuels furent mesurées et moyennées sur ce court intervalle de temps après l'impulsion laser de photolyse pour chaque pas de longueur d'onde.

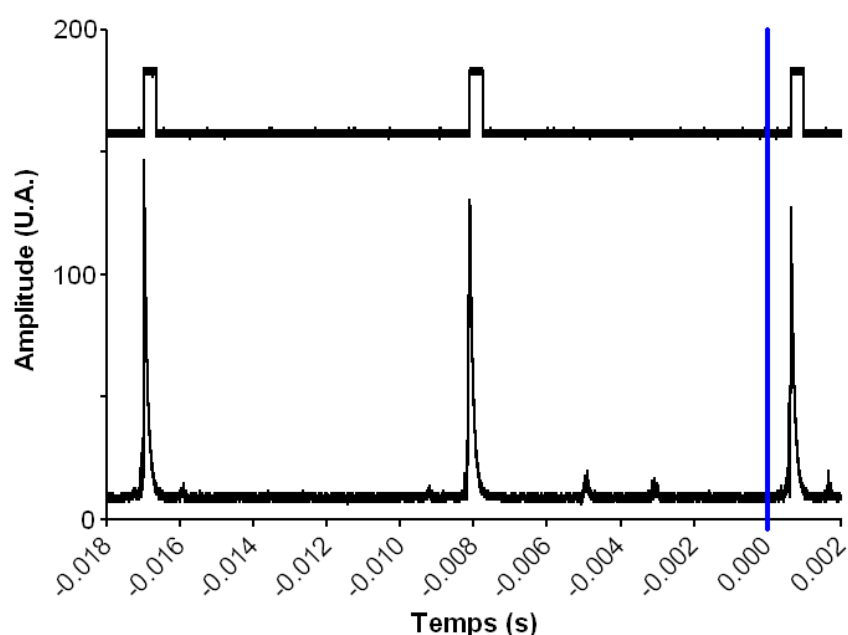


FIG. 3.7 – Signaux ring-down acquis pour un tir de photolyse lors de l'acquisition d'un spectre. En haut, on observe l'activation de l'AOM par une suite de trois signaux logiques. En bas, le signal de la photodiode est enregistrée, laissant apparaître une décroissance pour chaque porte logique. Le trait vertical bleu indique l'intervention de l'impulsion de photolyse.

3.2.2.3 Gestion du temps pour la mesure de cinétiques

En ce qui concerne les mesures de cinétiques, le délai horizontal est ramené à une valeur plus basse, typiquement 4 millisecondes pour une plage d'acquisition totale de 40 millisecondes. Cela permet d'obtenir le niveau de la référence grâce aux événements enregistrés entre -4 et 0 millisecondes et ensuite de voir comment évolue le temps de déclin en fonction du délai sur la plage de temps restante après la photolyse. Dans cette configuration, la fréquence du laser est fixée au sommet d'une raie d'absorption et on observe l'évolution du signal d'absorbance en enregistrant les

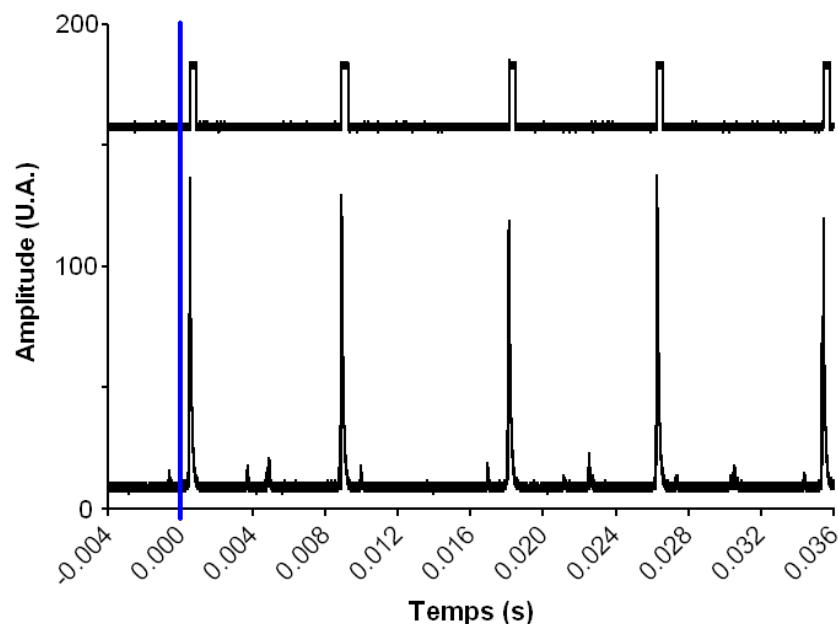


FIG. 3.8 – Signaux ring-down acquis pour un tir de photolyse lors de l’acquisition d’une cinétique. Le signal de la photodiode laisse apparaître une succession de cinq décroissances à différents délais. Si on observe une absorbance due au radical HO_2 formé par photolyse laser, tracer les temps de déclin en fonction de leur délai permet d’obtenir les cinq premiers points de la cinétique de HO_2 .

variations du temps de ring-down en fonction du délai. Si on néglige les fluctuations rapides de la valeur du délai prédit⁷, on a vu que l’acquisition des événements ring-down est périodique, à une fréquence double de celle du signal de modulation de la longueur de la cavité (voir les signaux (a) et (b) de la figure 3.6). Afin d’enregistrer un nuage de points qui tend vers une distribution homogène, il est nécessaire d’ajuster la synchronisation au cours de la mesure cinétique. Pour y parvenir, on fait varier soit le délai $t_D - t_0$ fixé avec le générateur de délai, soit la fréquence de modulation avec le générateur de signaux à basse fréquence, ce qui modifie naturellement les temps pour lesquels interviennent les ring-down.

3.2.2.4 Mesure de la distribution des valeurs de délai

Nous avons vu que la modulation de la longueur de la cavité permet de satisfaire périodiquement la condition de résonance donnant lieu à une augmentation de l’intensité lumineuse transmise par la cavité suivie du déclenchement d’une décroissance exponentielle (voir figure 3.6). Si le temps pour lequel intervient chaque ring-down est majoritairement gouverné par la fréquence du signal de modulation

⁷traitées dans la section 3.2.2.4

de la longueur de la cavité, il est également affecté par les fluctuations de fréquence du rayonnement émis par la diode laser.

En effet, la largeur spectrale de l'émission laser est supérieure à la largeur du mode de résonance. On peut considérer l'enveloppe définissant la raie d'émission du laser dans l'espace des fréquences comme la somme des fréquences instantanées émises. Chacune de ces valeurs de fréquence va donner lieu à une interférence dont la nature dépend de la position spectrale du mode de la cavité. Ces fluctuations de fréquence vont donc être converties dans un premier temps par le résonateur de haute finesse en fluctuations d'amplitude lors du passage en résonance. Comme nous cherchons à atteindre une valeur d'intensité fixe pour déclencher la déviation du faisceau infrarouge et enregistrer la relaxation exponentielle, le temps pour lequel intervient ce déclenchement va varier. Cette série de conversions est schématisée par la figure 3.9.

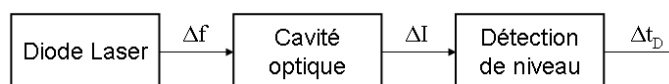


FIG. 3.9 – Schéma illustrant la conversion des fluctuations de fréquence en variations d'intensité puis de temps t_D .

Nous avons mesuré la distribution des valeurs de délai obtenues autour de la valeur attendue pour une fréquence de modulation de 60 Hz. Le diagramme 3.10 révèle un intervalle d'environ 2 ms.

On peut donc conclure en soulignant que les fluctuations dans le domaine des fréquences⁸, notamment illustrées par la largeur spectrale de l'émission laser, sont converties par notre spectromètre en fluctuation dans le domaine du temps à l'échelle des délais avec lesquels nous devons travailler. Nous avons mesuré une dispersion des valeurs sur une plage d'environ deux millisecondes autour de la valeur de délai demandée dans les conditions expérimentales typiques. L'amplitude de cette plage de distribution n'est pas négligeable vis-à-vis de la vitesse des réactions impliquant le radical HO_2 c'est pourquoi les stratégies détaillées dans les sections 3.2.2.2 et 3.2.2.3 prennent ce paramètre en considération. Ceci est effectué pour les mesures de spectre en enregistrant les décroissances intervenant entre zéro et deux millisecondes après l'impulsion laser de photolyse. Pour l'acquisition de cinétiques, cette dispersion n'est pas contraignante dans la mesure où chaque temps de ring-down est associé à un

⁸le lecteur désirant plus d'information quant à la nature des fluctuations de fréquence dans les systèmes CW-CRDS peut se référer à [90]

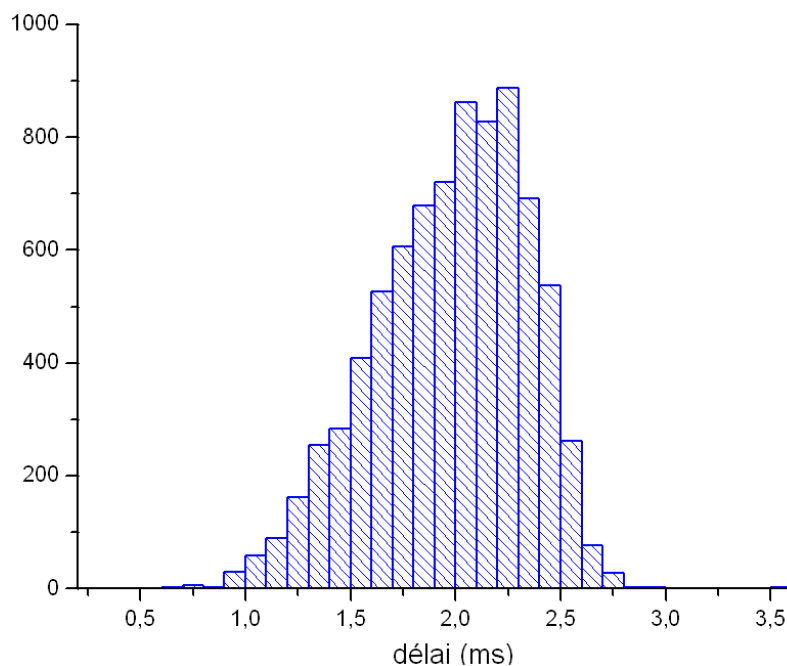


FIG. 3.10 – Distribution des délais pour un total de 8005 événements désirés arbitrairement au temps $t_D = 2$ ms. Le but de la mesure est de déterminer la plage de distribution des événements autour de t_D : on observe que cet intervalle de temps, centré sur la valeur visée t_D , est de deux millisecondes.

délai afin de tracer la cinétique.

3.2.3 Emploi du spectromètre et caractéristiques

Cette partie vise à mettre en évidence les spécificités de notre dispositif sur le plan opératoire. Globalement, elles sont similaires à celles présentées par tout spectromètre CW-CRDS par passage en résonance. Cependant, la géométrie de l'ensemble réacteur/cavité d'une part et le fait que nous détectons une espèce dont la concentration varie rapidement d'autre part induisent quelques particularités.

3.2.3.1 Procédure d'alignement de la cavité

Le rayonnement en sortie de l'ensemble isolateur optique/modulateur acousto-optique/lentilles est collimaté. Afin de réaliser le mode matching – *i.e.* exciter uniquement le mode TEM_{00} –, une lentille convergente de focale $f = 40$ cm est placée en amont de la cavité sur une platine de translation X-Y-Z. Nous disposons de deux miroirs de renvoi entre la source laser et la cavité pour contrôler la propagation du

faisceau dans l'espace. Concrètement, la procédure vise à obtenir le beamwaist⁹ du rayonnement laser au centre de la cavité ainsi qu'un diamètre de faisceau projeté sur chacun des miroirs de la cavité identique. En sortie de cavité, la lentille $f = 5$ cm et la photodiode sont également montées sur des supports réglables dans les trois dimensions.

La première étape consiste à travailler sans qu'aucun miroir de la cavité ne soit présent à leur emplacement. En ajustant les miroirs de renvoi, on s'assure du passage du faisceau au centre de chaque emplacement des miroirs grâce à une carte qui réémet le rayonnement proche IR reçu dans le visible. Outre ce positionnement du faisceau, les points à vérifier et à ajuster sont :

- la taille des spots laser à l'entrée et à la sortie de la cavité qui doivent être de même diamètre, ce qui assure notamment le positionnement du beamwaist au centre de la cavité ;
- la position de la photodiode en aval du réacteur ainsi que celle de la lentille de focalisation.

Le premier point est ajustable avec la lentille de mode matching tandis que le second point nécessite une éventuelle translation de ces éléments d'optiques. Afin de ne pas saturer la photodiode, cette étape se fait visuellement sans que le détecteur ne soit alimenté.

Pour la deuxième étape, le miroir de sortie de la cavité est positionné. Le rayonnement laser est modulé par un signal créneau *via* le modulateur acousto-optique et la photodiode est mise en marche. On observe ainsi à l'oscilloscope l'intensité modulée de la radiation détectée. On ajuste la puissance émise par la diode laser pour ne pas saturer le détecteur. On cherche ensuite à maximiser l'amplitude du signal créneau transmis par le miroir de sortie en translatant la lentille $f = 5$ cm et la photodiode. Une fois cette optimisation effectuée vient la tâche la plus délicate : il s'agit de rendre parfaitement colinéaire les faisceaux incident et réfléchi du miroir de sortie de la cavité. En effet, le réacteur en inox utilisé ne permet pas de voir le faisceau réfléchi en dehors de l'enceinte et l'orientation du miroir en début de réglage peut réfléchir le rayonnement bien loin de la direction souhaitée. Cependant, l'ouverture centrale au sommet du réacteur permet de glisser dans l'enceinte la carte proche IR fixée au bout d'une fine tige. Cela permet de détecter la présence du rayonnement réfléchi tout en changeant si nécessaire l'orientation du miroir avec les vis micromé-

⁹diamètre minimum présenté par le faisceau gaussien

triques de la platine. Une fois trouvé, on cherche à orienter le faisceau réfléchi pour rendre indiscernable les deux spots – incident et réfléchi – au centre du réacteur. On va ensuite renouveler cette dernière opération à une position plus éloignée du miroir de la cavité – en amont de la cavité – pour rendre les deux faisceaux colinéaires avec le maximum de précision.

La troisième étape est réalisée avec les deux miroirs de la cavité en place. Le rayonnement laser n'est plus modulé mais, en revanche, la longueur de la cavité suit la valeur d'un signal triangulaire qui est appliqué à l'élément piezo-électrique présent au niveau de la monture du miroir d'entrée. Cette modulation de la distance entre les deux miroirs permet de satisfaire périodiquement la condition de résonance – la longueur de la cavité doit être un multiple de la demie longueur d'onde – en balayant les modes de la cavité dans l'espace des fréquences sur un intervalle supérieur à l'ISL. Le réglage du miroir d'entrée est similaire à la procédure décrite pour le miroir de sortie : on rapproche le faisceau réfléchi du faisceau incident en jouant sur l'orientation du miroir jusqu'à ne plus pouvoir discerner qu'une seule tache. Tout en tendant vers cet alignement, le signal de la photodiode est visualisé à l'oscilloscope sur un intervalle de temps égal à la période de modulation. On observe l'apparition d'une série de pics quand l'alignement permet l'excitation des modes de la cavité.

La dernière étape consiste à aligner la cavité tout en observant le signal transmis. Le but est d'exciter uniquement le mode fondamental TEM_{00} afin d'obtenir des intensités maximale pour ce mode et minimale pour les modes d'ordre supérieur. La figure 3.8 montre le type de signal obtenu pour un alignement satisfaisant. Elle met en évidence la différence d'amplitude entre les signaux exploités, dus à l'excitation du mode fondamental, et des signaux parasites, dus à l'excitation des modes d'ordre supérieur. Cet écart va permettre par la suite de discriminer aisément ces deux types de signaux en déclenchant les événements ring-down à une valeur seuil inaccessible pour les signaux parasites.

3.2.3.2 Ajustement des paramètres expérimentaux et limite de détection du dispositif

Un paramètre clé dans un dispositif de CW-CRDS par passage en résonance est la fréquence de modulation F de la longueur de la cavité. Sa valeur est directement liée à la fréquence F_{acq} d'acquisition des ring-down par la relation $F_{acq} = 2F$ si

chaque passage en résonance mène à l'enregistrement d'un ring-down. Augmenter F_{acq} permet ainsi de moyenniser un nombre croissant de valeurs de temps de déclin τ pour un intervalle de temps donné. Si les conditions expérimentales sont stables pendant cet intervalle, on accroît la précision sur la mesure proportionnellement à la racine carrée du nombre de valeurs moyennées.

Cependant, l'intensité du rayonnement transmis par la cavité est également un paramètre influant sur la précision de la mesure. Celle-ci dépend du temps de recouvrement entre les fréquences du laser et du mode de la cavité, temps qui varie significativement avec la fréquence de modulation [90]. Pour notre application, l'intérêt d'augmenter la fréquence d'acquisition F_{acq} au détriment de l'intensité des signaux ring-down mesurés est peu évidente. Lors de la mesure d'un spectre, nous enregistrons le signal de la photodiode sur une fenêtre de 20 ms pendant laquelle intervient la photolyse à 18 ms (voir figure 3.7). L'objectif est alors d'obtenir un ring-down entre 18 et 20 ms (*i.e.* juste après la photolyse) et un ou deux ring-down avant la photolyse. Ceci est réalisé avec une fréquence comprise entre 40 et 60 Hz. Augmenter cette fréquence permettrait uniquement d'accroître les ring-downs enregistrés avant la photolyse or ce sont les événements après la photolyse qui nous donnent le signal d'absorbance du radical HO₂. Notre fréquence d'acquisition est limitée par la cadence du tir de photolyse, non pas par la fréquence de modulation de la longueur de la cavité. Il est donc préférable de travailler avec une vitesse de balayage modérée entraînant une intensité transmise par la cavité relativement élevée. Lors de la mesure de cinétique, les valeurs de fréquence de modulation sont limitées à une plage comprise entre 40 et 80 Hz. Ces valeurs permettent d'obtenir en moyenne ~ 5 ring-down pour une fenêtre d'acquisition de 40 ms. Pour une vitesse du flux gazeux dans le réacteur qui limite le laser excimère à un tir toutes les six secondes, on calcule qu'une cinétique décrites par 500 points (1 point = 1 mesure du temps de ring-down) nécessite 100 tirs de photolyse soit 10 min.

Nous venons de voir que la fréquence de modulation F est un paramètre influant sur la précision du temps de déclin τ . Discutons à présent des différents types de bruit affectant la sensibilité de notre spectromètre.

La lumière transmise par la cavité est convertie en photocourant par la photodiode puis en tension par le montage amplificateur qui lui est associé. Ce signal analogique est transmis à l'oscilloscope numérique qui va le digitaliser afin de le traiter. Le bruit électronique introduit par la photodétection et la digitalisation s'ajoute au bruit intrinsèque du signal optique gouverné par le bruit de photon. La déviation

standard en volt des différentes sources de bruit s'exprime comme [91] :

- bruit de photon : $\sigma_{photon} = \sqrt{h\nu \cdot S \cdot G \cdot V(t) \cdot 2B_{det}}$
- bruit du détecteur : $\sigma_{detect} = G \cdot S \cdot NEP \cdot \sqrt{B_{det}}$
- bruit de la digitalisation : $\sigma_{digit} = V_d/2^N$

avec le photodétecteur caractérisé par sa bande passante B_{det} (Hz), son gain G (V/A), sa sensibilité S (A/W) et son NEP^{10} (W/ \sqrt{Hz}) qui représente la puissance minimum détectable pour un temps d'intégration de 1 seconde. Le système de digitalisation possède N bits et une gamme dynamique V_d exprimée en volt. Le bruit de photon dépend de l'énergie du photon $h\nu$ et du signal exponentiel décroissant $V(t)$ représentant le signal ring-down. Les fluctuations des signaux ring-down mesurés sont ainsi caractérisées par $\sigma_{rd}^2(t) = \sigma_{photon}^2 + \sigma_{detect}^2 + \sigma_{digit}^2$ avec le premier terme diminuant exponentiellement dans le temps. Dans la grande majorité des systèmes CW-CRDS, le bruit technique $\sigma_{tech}^2(t) = \sigma_{detect}^2 + \sigma_{digit}^2$ domine le bruit de photon. Nous nous plaçons dans cette situation. Nous supposons également que le temps de réponse t_r est suffisamment court pour mesurer un événement ring-down sans induire de distorsion. Ainsi, chaque point du signal peut être considéré statistiquement indépendant et la précision sur la mesure du ring-down peut être exprimée par [91] :

$$\frac{\Delta\tau}{\tau_0} = \frac{2\sigma_{tech}}{V(t=0)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot B_{det} \cdot \tau_0}} \quad (3.1)$$

$V(t=0)$ est l'amplitude du signal ring-down mesuré à l'instant de la coupure, il s'exprime en fonction de l'intensité transmise I_{trans} par la cavité et des caractéristiques du détecteur :

$$V(t=0) = S \cdot G \cdot I_{trans} \quad (3.2)$$

On peut exprimer la limite de détection d'un système CRDS comme la plus petite valeur de coefficient d'absorption mesurable α_{min} donnée par [84] :

$$\alpha_{min} = \frac{1}{c\tau_0} \frac{L}{d} \frac{\Delta\tau_{min}}{\tau_0} \quad (3.3)$$

avec L la longueur de la cavité et d la longueur du chemin d'absorption. En exprimant $\Delta\tau_{min}/\tau_0$ selon (3.1) et $V(t=0)$ selon (3.2), on obtient :

$$\alpha_{min} = \frac{\sqrt{2} L}{c} \frac{NEP}{d \tau_0^{3/2} I_{trans}} \quad (3.4)$$

¹⁰Noise Equivalent Power

Cette expression est valable si on considère que le nombre de bits du système de digitalisation est suffisant pour que le bruit technique soit décrit uniquement par le bruit du photodétecteur. Elle met en évidence que la valeur de détection limite de notre système (en cm^{-1}) est proportionnelle au NEP de la photodiode et inversement proportionnelle à l'intensité transmise par la cavité. Si on considère un dispositif stable et une concentration constante dans le temps, le moyennage des valeurs mesurées permet d'améliorer la précision de la détermination du temps τ : α_{min} (en $\text{cm}^{-1} \text{Hz}^{-1/2}$) devient alors également inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence d'acquisition F_{acq} .

Nous mesurons pour notre système un temps de déclin à vide τ_0 de $\sim 96 \mu\text{s}$ à 1506 nm et un rapport $\Delta\tau_{min}/\tau_0$ égal à 1.5 % déterminé en multipliant par deux l'écart-type d'une série de 100 événements mesurés. La longueur de la cavité est de 78 cm tandis que le chemin d'absorption est de 37 cm (chevauchement des faisceaux laser de photolyse et de mesure). De ces valeurs, nous calculons selon l'expression (3.3) : $\alpha_{min} = 1.1 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1}$. Comme nous l'avons précédemment discuté, il est difficile de moyennner les valeurs obtenues avec notre système car la concentration de HO_2 varie rapidement dans le temps. Cependant, à titre informatif, si on considère une fréquence d'acquisition $F_{acq} = 120 \text{Hz}$ correspondant à une fréquence de modulation $F = 60 \text{Hz}$ et un événement par passage en résonance, on obtient $\alpha_{min} = 1 \times 10^{-9} \text{cm}^{-1} \text{Hz}^{-1/2}$.

Ces valeurs nous apparaissent satisfaisantes pour deux raisons :

- elles sont dans la gamme des valeurs citées dans la littérature pour des montages CW-CRDS de référence [109, 88] ;
- elles nous permettent de détecter HO_2 directement avec une sensibilité jamais atteinte auparavant ce qui laisse entrevoir de nombreuses applications.

Afin de déterminer le paramètre limitant la sensibilité, revenons sur la relation (3.4) pour discuter de chaque variable :

- L est fixée par la longueur du réacteur et le chemin d'absorption d est maximisé par la faible valeur de l'angle obtenu entre les rayonnements UV et IR ;
- la photodiode à effet avalanche employée bénéficie d'un NEP faible permettant une conversion lumière/courant très sensible ;
- le dernier jeu de miroirs acquis possède une réflectivité importante donnant lieu à un temps de ring-down τ_0 proche de $100 \mu\text{s}$;
- l'intensité transmise I_{trans} dépend notamment de l'intensité émise par la source laser et de l'efficacité du couplage entre son rayonnement et la cavité. Le premier paramètre est maximisé en utilisant une diode laser DFB bénéficiant

d'une puissance relativement élevée (jusqu'à 20 mW) tandis que le second est optimisé *via* un alignement minutieux et une vitesse de balayage réduite. Cette analyse rapide ne révèle pas de point facilement améliorable pour diminuer la limite de détection du spectromètre. Cependant, ceci est réalisée en supposant que le bruit technique provient uniquement de la photodétection, omettant ainsi le bruit dû à la digitalisation. La résolution verticale permise par les 8 bits de l'oscilloscope numérique de notre dispositif pourrait être facilement améliorée par l'emploi d'une carte d'acquisition 12 ou 16 bits. Mazurenka *et al.* [84] ont récemment mis en évidence qu'une telle amélioration se répercute directement sur la limite de détection.

3.3 Contrôle et acquisition

Le but de cette section est de voir comment furent conçus et réalisés le contrôle du dispositif et l'acquisition des données. Dans cette optique, nous décrirons le réseau que forme les différents éléments du dispositif et nous détaillerons le fonctionnement des principaux instruments virtuels ou VI écrits sous *LabVIEW 7.1*.

3.3.1 Réseau d'instruments

Le schéma 3.11 illustre le réseau constitué par les principaux éléments du montage expérimental. Les quatre types de liaisons sont représentées par différents traits. On constate une centralisation de l'information vers un ordinateur de type PC qui va gérer des signaux analogiques, logiques et GPIB¹¹. Ceci est rendu possible par l'emploi d'une carte d'acquisition *PCI6221* de chez *National Instruments* qui offre 16 entrées et 2 sorties analogiques ainsi que 24 entrées/sorties numériques. Le protocole GPIB est pris en charge par une carte spécifique du même fabricant. Cet important nombre de ports d'acquisition permet de recevoir les informations en parallèle sans intervention de l'utilisateur. Nous allons voir comment elles sont gérées par les VI développés sous *LabVIEW*.

¹¹General Purpose Interface Bus

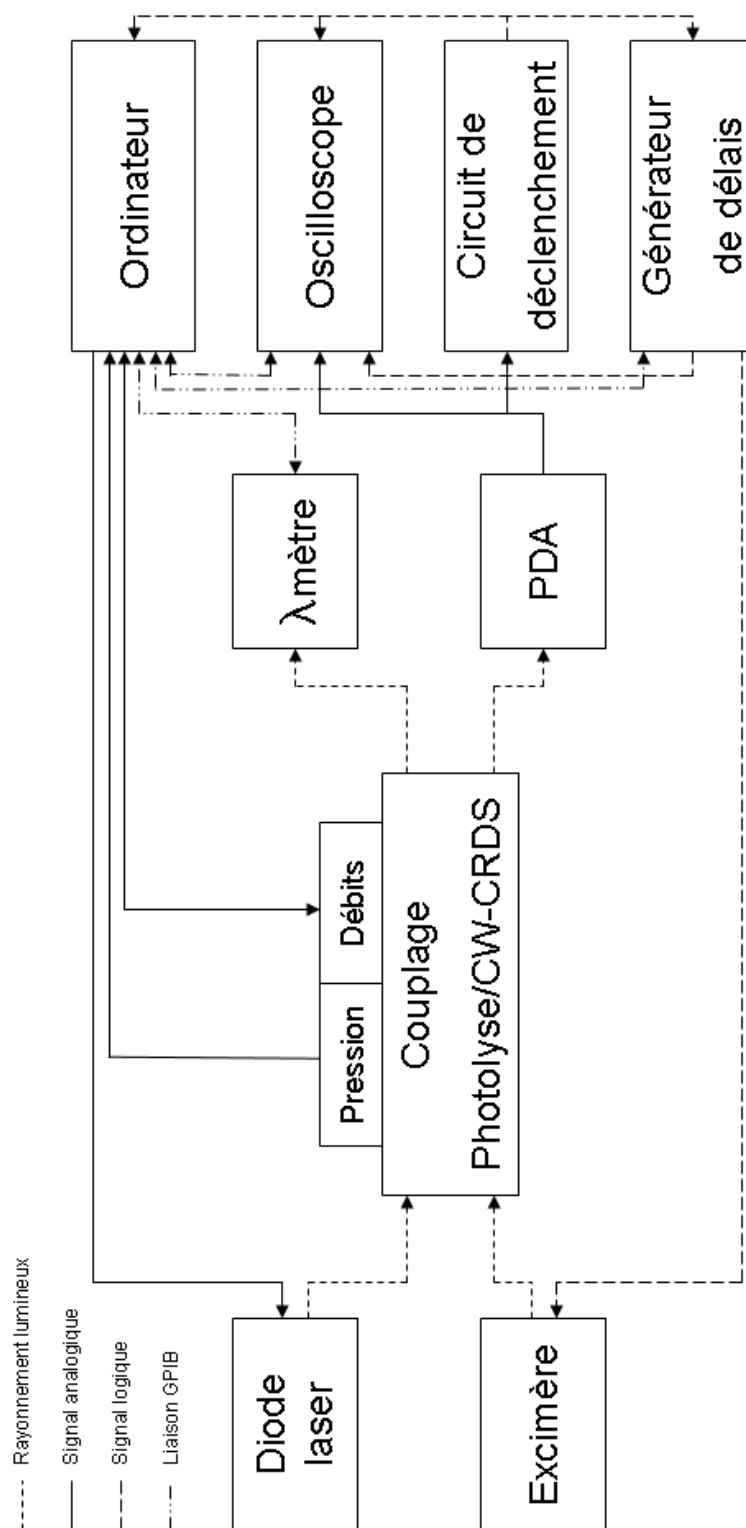


FIG. 3.11 – Liaisons entre les principaux éléments du dispositif PDA : Photodiode à effet Avalanche

3.3.2 Protocoles d'acquisition et instruments virtuels

On peut distinguer deux principaux types de mesure effectués avec notre système de PL/CW-CRDS : l'acquisition de cinétiques et l'acquisition de spectres d'absorption. À chacune de ces approches correspond un protocole expérimental exécuté par un instrument virtuel développé sous *LabVIEW*. On compte donc deux VI principaux, "cinetique.vi" et "spectre.vi", qui sont chacun dédiés à un type de mesures. Cependant, même si leur protocole opératoire est différent, ces deux programmes comptent des tâches communes. C'est pourquoi plusieurs tâches sont réalisées par des sous-VI qui sont appelés lors de l'exécution du VI principal. La hiérarchie entre les VI développés dans le cadre de cette thèse est schématisée par la figure 3.12. Cet organigramme, généré par *LabVIEW*, établit le lien entre les différents VI, chaque VI étant représenté par sa propre icône. Établissons succinctement la fonction de chacun de ces VI :

- **delay_gen.vi** emprunte la liaison GPIB entre le PC et le générateur de délais pour fixer la valeur du ou des délais utilisés ;
- **attente_front.vi** est simplement un programme de temporisation qui attend de recevoir une impulsion TTL pour changer de valeur ;
- **acq_to_delai_v6.vi** est chargée d'exploiter les traces acquises par l'oscilloscope à chaque tir de photolyse, son fonctionnement est détaillé par le schéma 3.13 ;
- **acq_to_delai_fast_v6.vi** fonctionne comme "acq_to_delai_v6.vi" excepté qu'il emploie un algorithme de fit plus rapide – "CSI_only.vi" – que celui fourni par *LabVIEW* ;
- **analog_input.vi** traite et enregistre les données analogiques transmises par les régulateurs de débit massique ;
- **sigma_max.vi** donne la moyenne et l'écart-type sur la série de temps de déclin τ acquise pour une valeur de longueur d'onde pendant un spectre ;
- **CSI_only.vi** a été développé et fourni par Halmer *et al.* [52], il s'agit d'un VI exploitant un algorithme rapide d'ajustement de décroissances exponentielles ;
- **buffer_2_graph.vi** convertit les données issues de la mémoire tampon de l'oscilloscope en valeurs numériques décimales ;
- **cond_RD.vi** conditionne les signaux ring-downs en modifiant l'origine des échelles de temps et d'intensité pour obtenir un nuage de points commençant au temps zéro et ne présentant pas d'offset ;
- **RD_2_linfit.vi** procède à une estimation rapide du temps de déclin en réa-

lisant l'ajustement linéaire du logarithme de la décroissance ring-down ;

- **lab_exp_fit.vi** utilise la méthode de Levenberg-Marquardt fournie par *LabVIEW* pour ajuster les décroissances exponentielles.

Nous avons mentionné l'emploi d'un VI basé sur un algorithme rapide de fit des décroissances exponentielles qui est annoncé 700 fois plus rapide que le VI fourni par *LabVIEW* [52]. Ce fichier, nommé "CSI_only.vi"¹², fonctionne correctement dans notre système lorsqu'il est inséré dans un VI recevant et ajustant continuellement les signaux ring-down en provenance de l'oscilloscope. Cependant, pour les VI qui exécutent des protocoles d'acquisition plus complexes car recevant non continuellement des ring-downs (*i.e.* mesures de spectre ou de cinétique de HO₂), l'usage de "CSI_only.vi" occasionne une instabilité du système aboutissant à un arrêt prématuré du VI. Malgré nos efforts, ce problème demeure et cet algorithme rapide n'est utilisé que pour les phases de test et d'ajustement de la cavité. L'utilisation de la méthode de Levenberg-Marquardt pour ajuster les décroissances exponentielles obtenues au voisinage du tir de photolyse nécessite plus de temps (jusqu'à quelques secondes) mais elle ne provoque aucun problème logiciel. De plus, elle reste généralement une étape non limitante puisque le temps entre deux tirs de photolyse est dicté par la vitesse de renouvellement du mélange gazeux dans le réacteur, soit une valeur comprise entre 2 et 6 secondes selon nos conditions expérimentales.

Les deux VI "acq_to_delai_v6.vi" et "acq_to_delai_fast_v6.vi" accomplissent la même tâche consistant à recevoir les signaux issus de la photodiode (voie 1) et du circuit déclencheur (voie 2) pour les traiter afin d'en extraire le nombre d'événements ring-down ainsi que le délai, l'amplitude et le temps de déclin τ associés à chaque décroissance. Leur fonctionnement est décrit par la séquence du schéma 3.13. À chaque tir du laser excimère, "acq_to_delai_v6.vi" est exécuté, il traite les signaux ring-down enregistrés avant et après l'impulsion de photolyse afin de délivrer un tableau contenant les valeurs de délai, d'amplitude et de constante de temps τ propres à chaque décroissance exponentielle.

Les organigrammes des figures 3.14 et 3.15 dévoilent le protocole de mesure exécuté respectivement par les instruments virtuels principaux "cinetique.vi" et "spectre.vi".

¹²CSI = Corrected Successive Integration

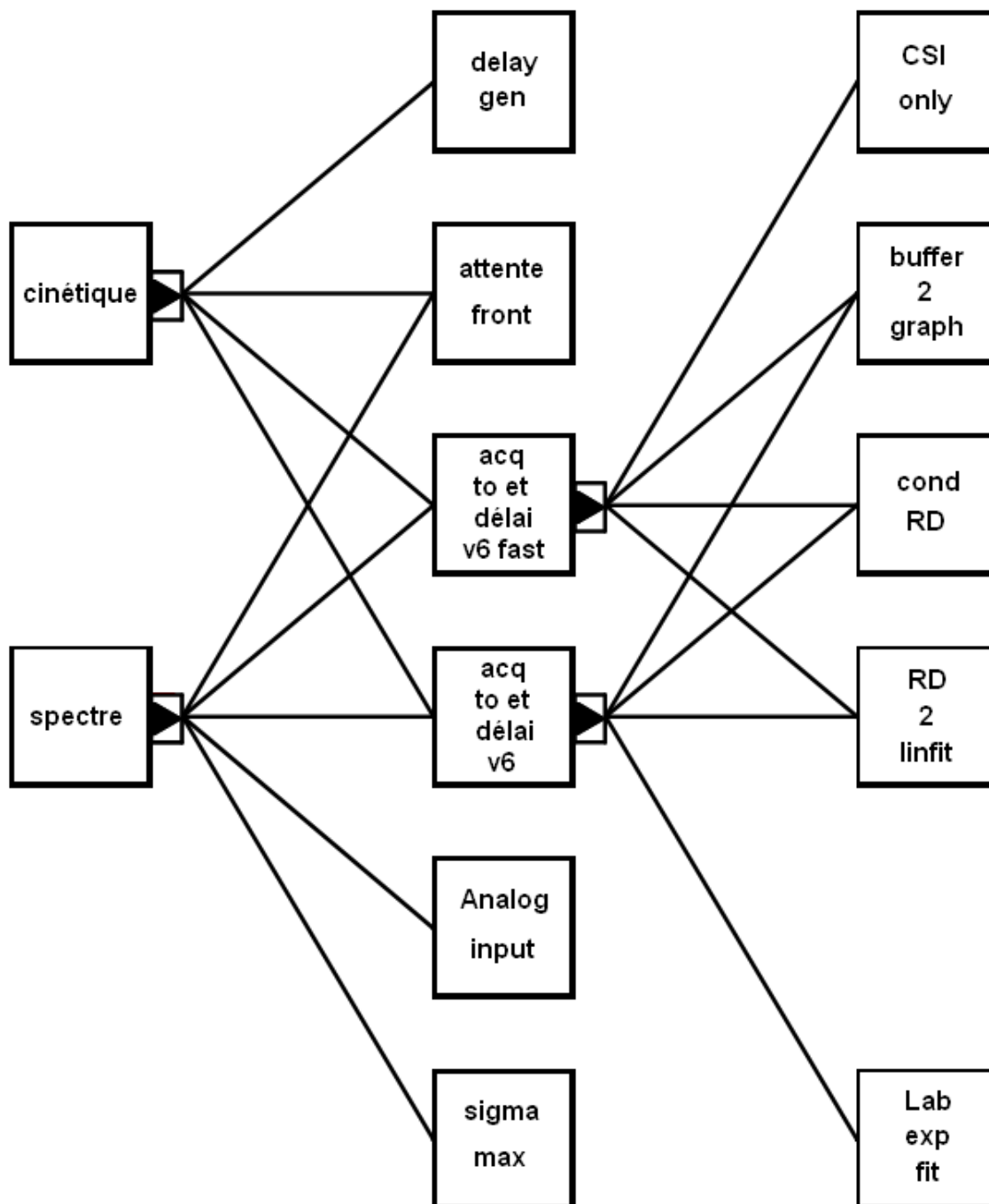


FIG. 3.12 – Hiérarchie des instruments virtuels appelés par les VI principaux "cinétique" et "spectre".

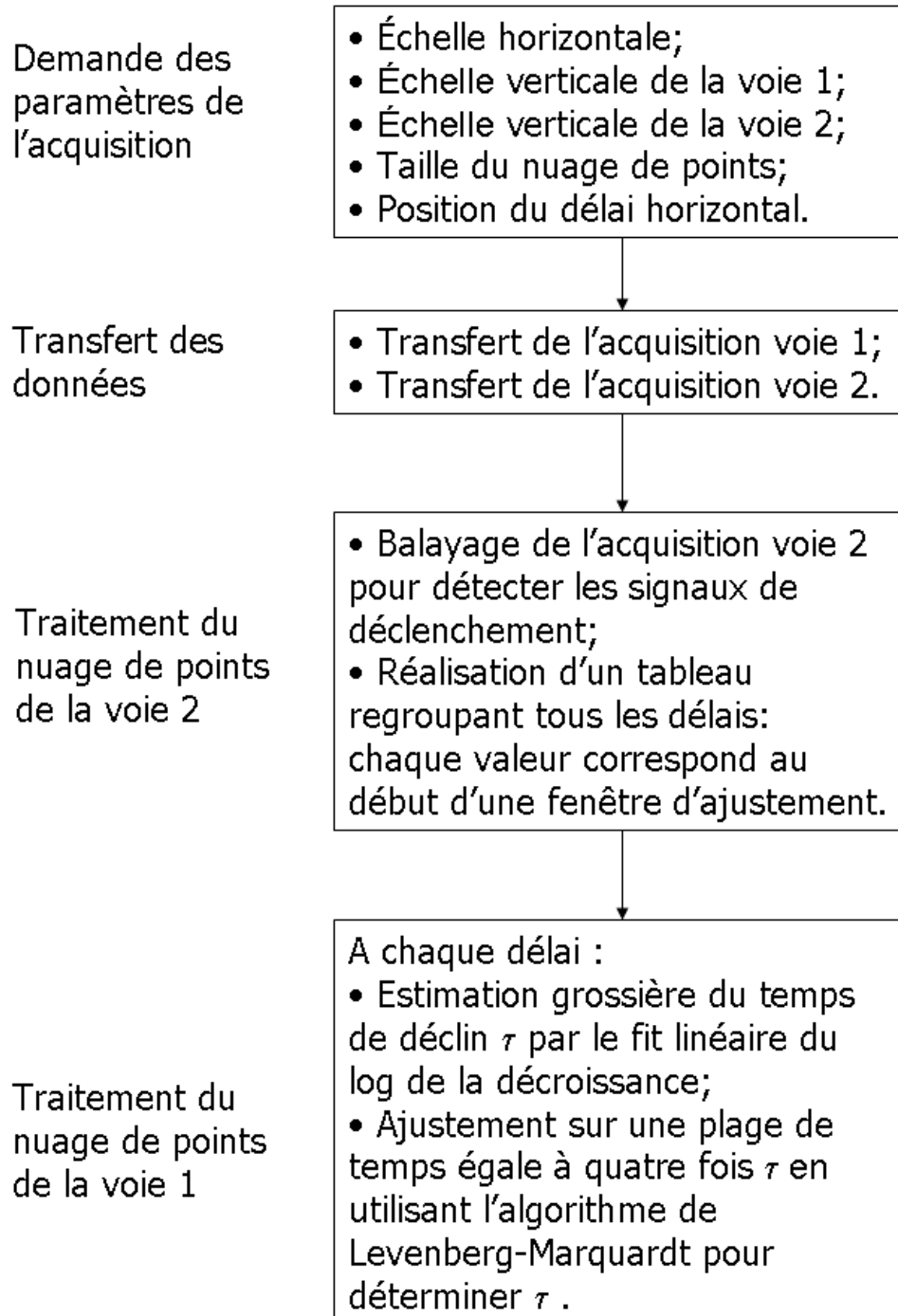


FIG. 3.13 – Organigramme de l'instrument virtuel "acq_to_delai_v6.vi"

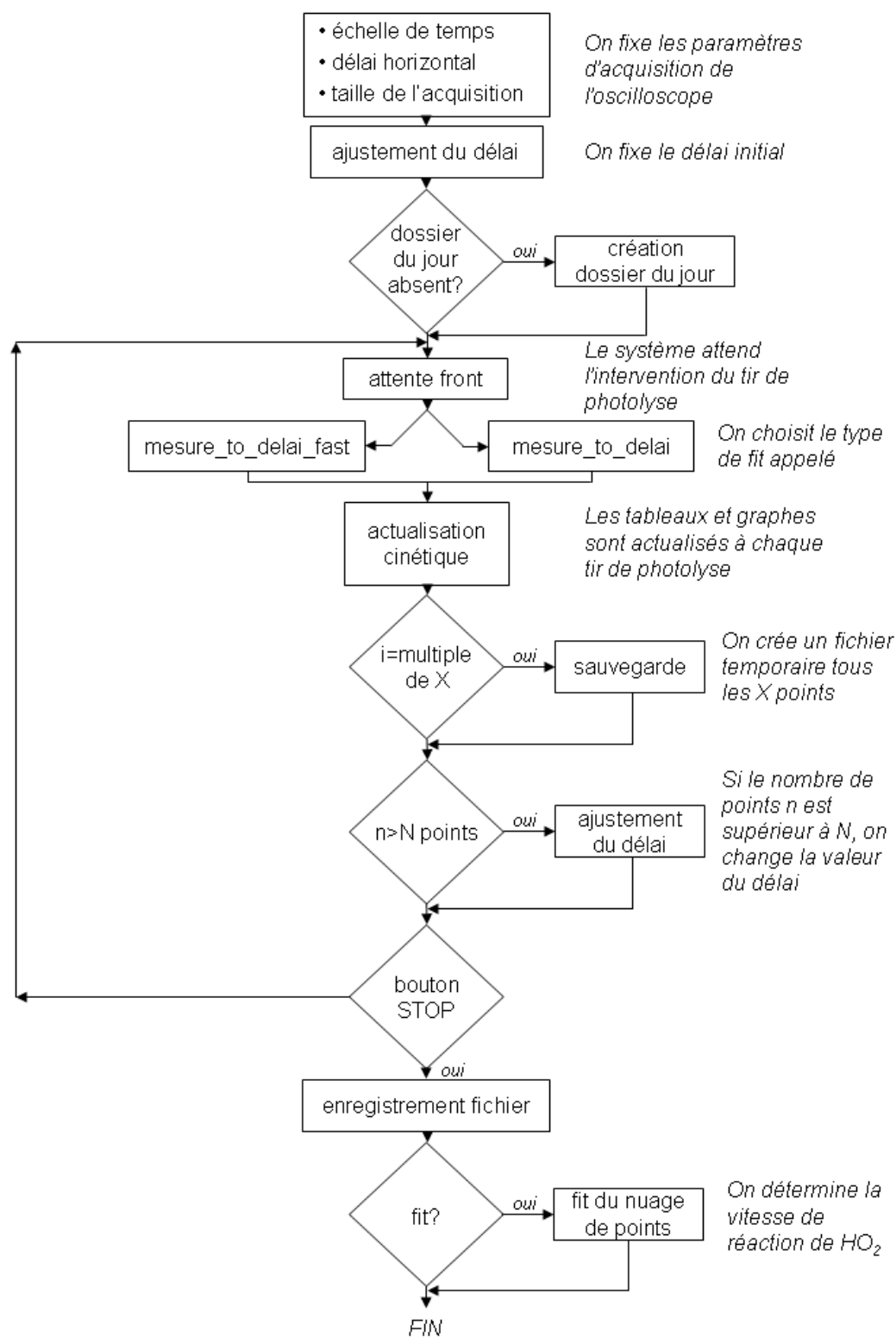


FIG. 3.14 – Organigramme de l'instrument virtuel "cinetique.vi"

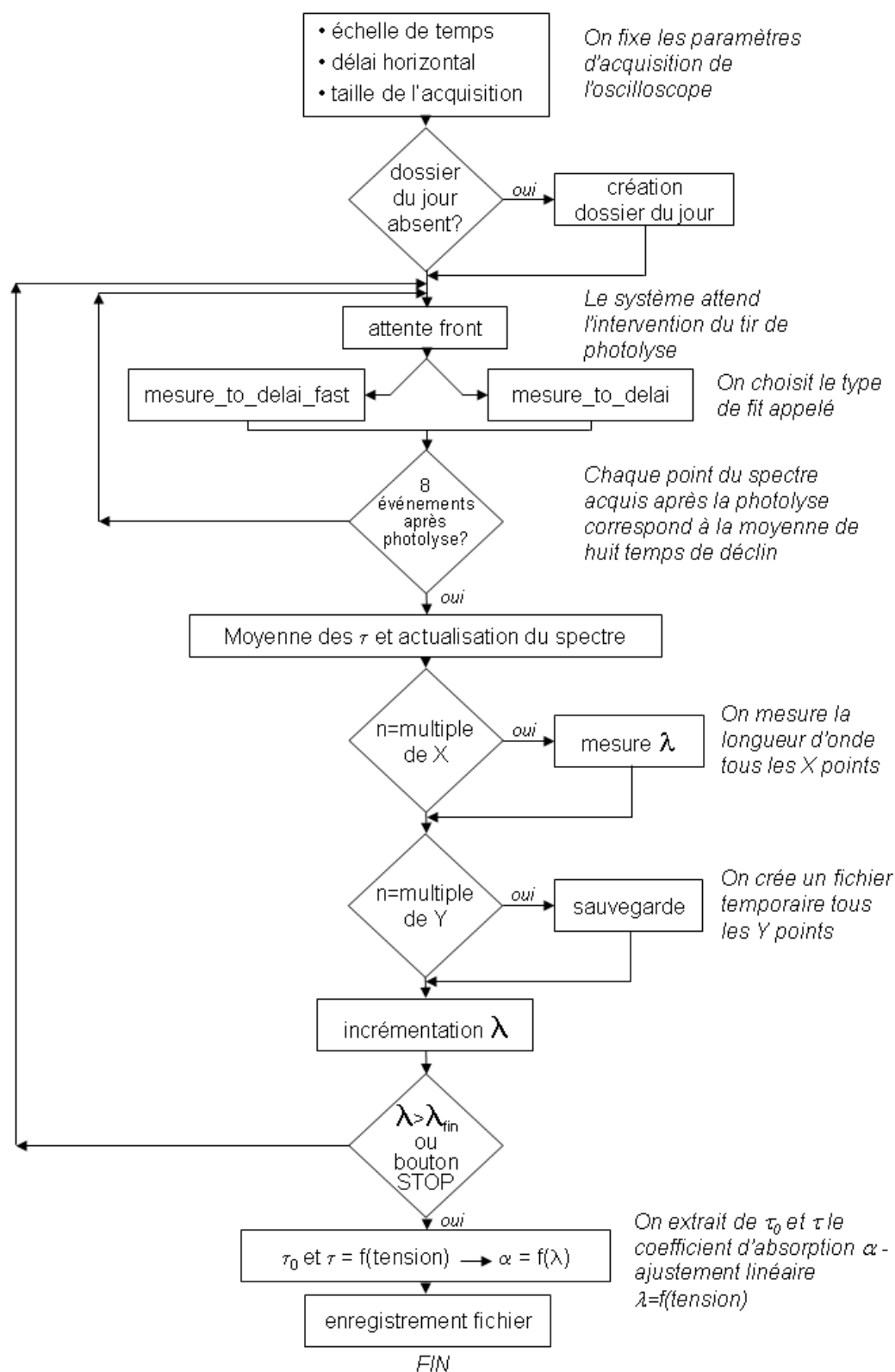


FIG. 3.15 – Organigramme de l'instrument virtuel "spectre.vi"

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons affirmer que nous avons couplé avec succès un spectromètre CW-CRDS à notre réacteur de photolyse. Le dispositif a été décrit, les protocoles de mesure développés furent explicités et ses caractéristiques furent discutées. La phase de développement instrumental est achevée : nous disposons d'un spectromètre de haute sensibilité couplée à la photolyse laser afin de détecter les radicaux HO₂ formés dans le réacteur. Si ce travail constitue un résultat important en soi, il ne demeure qu'une étape préliminaire. L'objectif finalement visé reste l'étude expérimentale du radical HO₂ *via* la mesure de son absorbance dans la gamme du proche IR. Dans cette optique, les derniers travaux réalisés dans le temps imparti à ce projet de thèse s'attachent à étudier le radical HO₂. Ils sont articulés en deux chapitres, le premier étant focalisé sur la spectroscopie du radical tandis que le second aborde son couplage avec le radical OH.

Chapitre 4

Étude de la bande d'absorption $2\nu_1$ du radical HO₂ : mesure des sections efficaces et de l'élargissement par l'air de ses raies

Exploiter la spectroscopie d'absorption pour doser une espèce nécessite de bien connaître le spectre d'absorption de cette espèce dans la gamme spectrale considérée. Nous avons mis en place ce dispositif de CW-CRDS couplée à la photolyse laser dans le but d'étudier la réactivité du radical HO₂ *via* son dosage par spectroscopie d'absorption dans le proche infrarouge. Cependant, les lacunes de la base de données spectroscopiques de ce radical dans cette région nous ont imposé d'étudier dans un premier temps son spectre pour améliorer la précision des mesures de concentrations futures.

4.1 Mesure des sections efficaces d'absorption de HO₂ dans la bande $2\nu_1$

Nous avons vu précédemment qu'un nombre grandissant de travaux exploitent la région spectrale du proche IR pour détecter les radicaux HO₂. Malgré cet attrait, l'intensité des raies d'absorption de HO₂ dans cette gamme est très peu connue. Les études publiées révélant des mesures de sections efficaces d'absorption de ce radical dans le proche IR étaient au nombre de trois en 2006 dont une seule peut être considérée comme majeure : Johnson *et al.* en 1991 [70]. L'état des lieux effectué en

section 1.2.4.3 révèle que ces travaux ont permis d'évaluer la force de 23 raies d'absorption autour de 1509 nm enregistrées par TTFMS et étalonnées par comparaison avec les bandes d'absorption dans l'UV qui sont bien connues. Une autres étude à mentionner fut publiée par Taatjes et Oh [121] en 1997. Elle propose une valeur de la force de la raie centrée à 6625.8 cm^{-1} sans donner d'explication sur la méthode employée pour son obtention. Enfin, des travaux plus récents de Christensen *et al.* [21] laissent apparaître une valeur de section efficace d'absorption pour la raie centrée à 6638.20 cm^{-1} mais cette valeur est déterminée relativement aux valeurs obtenues par Johnson *et al.*

L'objectif de notre montage expérimental n'était pas initialement d'enregistrer le spectre de HO_2 mais ce manque de données s'avère très limitant pour réaliser une détection quantitative de HO_2 . En effet, la loi de Beer-Lambert exige de connaître l'absorbance A , la longueur du chemin d'absorption l et la section efficace d'absorption σ pour pouvoir en déduire la concentration de l'espèce absorbante. Comme le paramètre σ est très mal connu, la concentration déduite de la mesure d'absorbance devient très approximative. Inversement, les travaux visant à quantifier l'intensité du spectre de HO_2 sont très rares puisqu'il faut connaître la concentration $[\text{HO}_2]$ pour en déduire la section efficace σ . Cette tâche difficile fut réalisée par Johnson *et al.* en 1991 mais les auteurs mentionnent de multiples sources d'incertitude : l'étalonnage des signaux TTFMS par les signaux acquis dans l'UV, des variations de la concentration de HO_2 dues à des instabilités de la pression et de l'énergie de photolyse pendant les mesures et des changements de la puissance I_0 émise par la diode laser.

Ainsi, la base de données constituée par ces précédents travaux nous est apparue, tant sur le plan qualitatif que sur le plan quantitatif, insuffisante. Si l'intérêt premier de notre groupe réside plus dans la réactivité du radical HO_2 que dans son étude spectroscopique, il nous a semblé primordial de commencer l'exploitation de notre dispositif de PL/CW-CRDS par l'enregistrement d'un spectre de HO_2 sur l'intégralité de l'intervalle spectral accessible. En effet, cette première étape permet, d'une part, d'identifier les raies les plus intenses afin de bénéficier de la limite de détection la plus basse possible et, d'autre part, d'estimer les sections efficaces d'absorption afin de pouvoir doser avec précision le radical HO_2 . Ce travail a également été motivé par le prêt d'un module laser accordable sur une large plage spectrale : cette source nous a permis d'explorer le spectre d'absorption de HO_2 entre 6604 et 6696 cm^{-1} , ce qui a constitué la première étape de ce travail. La seconde partie fut finalisée quelques mois plus tard : elle consista à étalonner l'intensité du spectre

précédemment enregistré à partir de mesures cinétiques de la réaction de HO₂ avec lui-même. Avec cette approche, nous avons extrait la section efficace d'absorption σ de huit raies dont les intensités varient sur un intervalle le plus large possible. Ces huit valeurs ont ensuite été associées aux valeurs d'absorbance obtenues sur le spectre initial pour obtenir une droite d'étalonnage.

Cette partie s'articule suivant deux principaux points : le premier est centré sur les conditions expérimentales de ces travaux alors que le second présente la méthode d'étalonnage employée puis le spectre d'absorption obtenu. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication [125].

4.1.1 Conditions expérimentales et caractéristiques du dispositif

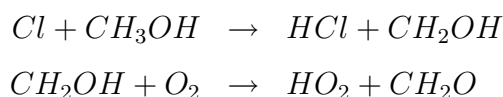
Comme nous venons de le mentionner, les résultats qui seront présentés dans la section suivante furent obtenus en deux temps : d'abord l'enregistrement du spectre et ensuite l'étalonnage de son intensité. Ces deux étapes ont été réalisées à plusieurs mois d'intervalle et dans des conditions expérimentales différentes : nous allons voir quelle est l'origine de ces différences et détailler les conditions de travail de chacune de ces étapes.

L'enregistrement du spectre entre 6604 et 6696 cm⁻¹ fut la première étape et elle a été permise par le prêt d'une source laser *Agilent 81680A* appartenant au laboratoire PhLAM de l'université de Lille I. La documentation technique de l'appareil indique une accordabilité entre 1460 et 1580 nm sans saut de mode. La précision relative en fréquence est annoncée égale à ± 5 pm et la précision absolue à ± 0.01 nm. La sortie du rayonnement laser est fibrée, nous avons mesuré à cette sortie une puissance variant entre 180 μ W à 1460 nm et 1.6 mW à 1570 nm. Notre diode laser DFB permet de travailler avec une puissance plus élevée (jusqu'à 20 mW) mais sur une plage de longueur d'onde limitée à $\sim 1506 \pm 3$ nm. Il est à remarquer que ces deux sources sont interchangeables très facilement sur notre dispositif grâce à leur sortie fibrée.

D'un point de vue instrumental, quelques améliorations ont été faites entre la mesure du spectre et son étalonnage. La plus importante est l'achat de nouveaux jeux de miroirs : nous utilisons initialement des miroirs *Layertec* dont le coefficient de réflectivité était $R = 99.974\%$ avant d'acquérir des miroirs *Los Gatos Research* dont le coefficient était lors de ce travail $R = 99.9956\%$. Les temps de déclin τ_0 cor-

respondants à ces valeurs de réflectivité sont respectivement égaux à 10 et 60 μs pour notre système. Un autre changement intervint au niveau du faisceau de photolyse puisque le prisme de 2 cm qui était initialement chargé de diriger le rayonnement vers le réacteur fut remplacé par un miroir diélectrique de 1 pouce de diamètre. La conséquence de ce changement fut une augmentation du volume de photolyse au sein du réacteur faisant passer sa longueur de recouvrement L_A avec le rayonnement IR de 30 à 37 cm. L'amélioration de la limite de détection induite par ces changements est indiquée dans le tableau 4.1.

Les radicaux HO_2 furent générés dans le réacteur par la séquence de réactions suivante :



Le chlore atomique fut obtenu par photolyse à partir de deux précurseurs différents : $SOCl_2$ à 248 nm et Cl_2 à 351 nm. $SOCl_2$ a été employé lors de la mesure du spectre car le laser excimère était configuré pour travailler à 248 nm et ce composé est connu pour être un précurseur efficace de chlore atomique par photodissociation à cette longueur d'onde [19]. Les concentrations de chacun des réactifs lors de l'acquisition du spectre étaient : $O_2 = 3.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $CH_3OH = 1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $SOCl_2 = 2.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. L'énergie du rayonnement de photolyse ayant été mesurée égale à 300 mJ/impulsion, on peut estimer une concentration initiale de HO_2 pendant l'enregistrement égale à $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Si l'emploi du $SOCl_2$ s'est révélé satisfaisant lors de la mesure du spectre, le manque d'information sur la réactivité du co-produit $SOCl$ ne nous permet pas de connaître avec certitude le devenir des radicaux HO_2 générés dans le réacteur. Or ce point est primordial pour l'étalonnage de l'intensité du spectre mesuré puisque nous devons parfaitement connaître le mécanisme de consommation de HO_2 dans le volume sondé. Ceci explique pourquoi nous nous sommes tournés dans un second temps vers la photolyse du chlore moléculaire Cl_2 à 351 nm pour produire HO_2 en réduisant au maximum les incertitudes portant sur le schéma réactionnel. Les concentrations de Cl_2 utilisées furent comprises dans la gamme $1\text{--}50 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ conduisant à des concentrations de HO_2 comprises dans l'intervalle $1\text{--}10 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Le spectre d'absorption a été enregistré à une pression constante de 50 torr tandis que les mesures cinétiques furent effectuées entre 20 et 100 torr. Le débit total

du mélange gazeux était de l'ordre de 700 cm³ min⁻¹ menant pour une pression de 50 torr à une vitesse d'écoulement de ~ 7 cm s⁻¹. Cette vitesse est le paramètre limitant la fréquence de photolyse à des valeurs comprises entre 0.17 et 0.5 Hz. Ces travaux furent réalisés à température ambiante soit 296 ± 3 K.

	spectre	étalonnage
précurseur	SOCl ₂	Cl ₂
source laser IR	module laser Agilent	diode laser DFB
miroirs	Layertec	Los Gatos
R	0,99974	0,99996
L _A (cm)	30	37
α_{min} (cm ⁻¹ Hz ^{-1/2})	2×10^{-8}	$1,2 \times 10^{-9}$
[HO ₂] _{min} (cm ⁻³)*	$1,5 \times 10^{12}$	$6,5 \times 10^{10}$

TAB. 4.1 – Comparaison des caractéristiques du dispositif pour l'enregistrement du spectre et pour son étalonnage. R : coefficient de réflectivité des miroirs de la cavité – L_A : distance parcourue par le rayonnement IR dans le volume de photolyse – α_{min} : valeur de coefficient d'absorption minimale mesurable (S/N=1) – [HO₂]_{min} : valeur de concentration minimale mesurable (S/N=1) pour $\sigma=2.72 \times 10^{-19}$ cm². *[HO₂]_{min} est plus élevée que ce que laisse espérer α_{min} car nous travaillons en présence de méthanol, composé qui absorbe fortement dans cette gamme spectrale et qui induit donc une baisse du temps de déclin τ_0 .

Lors de l'acquisition du spectre, huit valeurs de temps de déclin furent moyennées à chaque pas de longueur d'onde réclamant à une fréquence de photolyse de 0.5 Hz un temps minimum de 16 secondes. L'intervalle spectral séparant deux points du spectre étant égal à 0.5 pm (~ 0.0022 cm⁻¹), nous avons calculé une vitesse moyenne d'acquisition de l'ordre de 0.6 cm⁻¹ h⁻¹ pour un temps total de mesure d'environ 180 heures. En ce qui concerne l'acquisition de cinétiques, elles étaient fixées lors de ces travaux à des tailles d'environ 400 points. Chaque point résultant du fit d'une décroissance exponentielle individuelle, le temps de la mesure n'excède pas la dizaine de minutes.

4.1.2 Résultats et discussion

Le temps de déclin ou de "ring-down" est extrait du signal de décroissance par son ajustement selon :

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.1)$$

avec $I(t)$ et I_0 les intensités lumineuses transmises par la cavité à l'instant t et à l'instant $t = 0$. Comme nous désirons mesurer le signal d'absorbance dû aux radicaux HO_2 présents dans le volume sondé, il est nécessaire d'associer le temps de déclin τ_t à la valeur de temps t séparant le tir de photolyse de l'acquisition du ring-down. Les signaux typiques résultant de cette approche sont présentés en figure 4.1.a. Chaque point est issu de l'enregistrement et de l'ajustement exponentielle d'une décroissance "ring-down" individuelle qui est associée à son délai ; aucune procédure de moyennage est effectuée. La figure 4.1.b est obtenue en calculant le paramètre de coefficient d'absorption α_t à partir des mesures de temps de déclin τ_0 (avant le tir de photolyse) et τ_t (à un délai t suivant le tir de photolyse) suivant la relation :

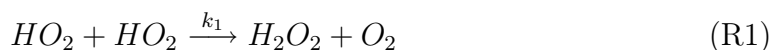
$$\alpha_t = [HO_2]_t \cdot \sigma = \frac{R_L}{c} \left(\frac{1}{\tau_t} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (4.2)$$

avec R_L le rapport entre les longueurs de cavité optique L et de chemin d'absorption L_A et c la vitesse de la lumière. Cette relation met en évidence qu'une mesure du coefficient d'absorption α_t par CRDS permet d'en déduire soit une valeur de concentration $[HO_2]_t$ si on connaît la section efficace d'absorption σ , soit une valeur de section efficace σ si on connaît $[HO_2]_t$.

Nous allons décrire dans la section suivante la démarche originale qui fut adoptée afin de déterminer, pour une raie d'absorption donnée, sa section efficace d'absorption depuis une série de mesures cinétiques de la réaction de HO_2 avec lui-même.

4.1.3 Détermination de la section efficace par mesures cinétiques

À notre échelle de temps, la formation de HO_2 apparaît instantanée suite à l'impulsion du laser excimère puis le déclin de sa concentration intervient sur plusieurs dizaines de millisecondes comme l'illustre la figure 4.1.b. Cette consommation est majoritairement due à la réaction bien connue [22, 74, 119, 145, 146] du radical avec lui-même selon :



et minoritairement à la diffusion hors du volume sondé :



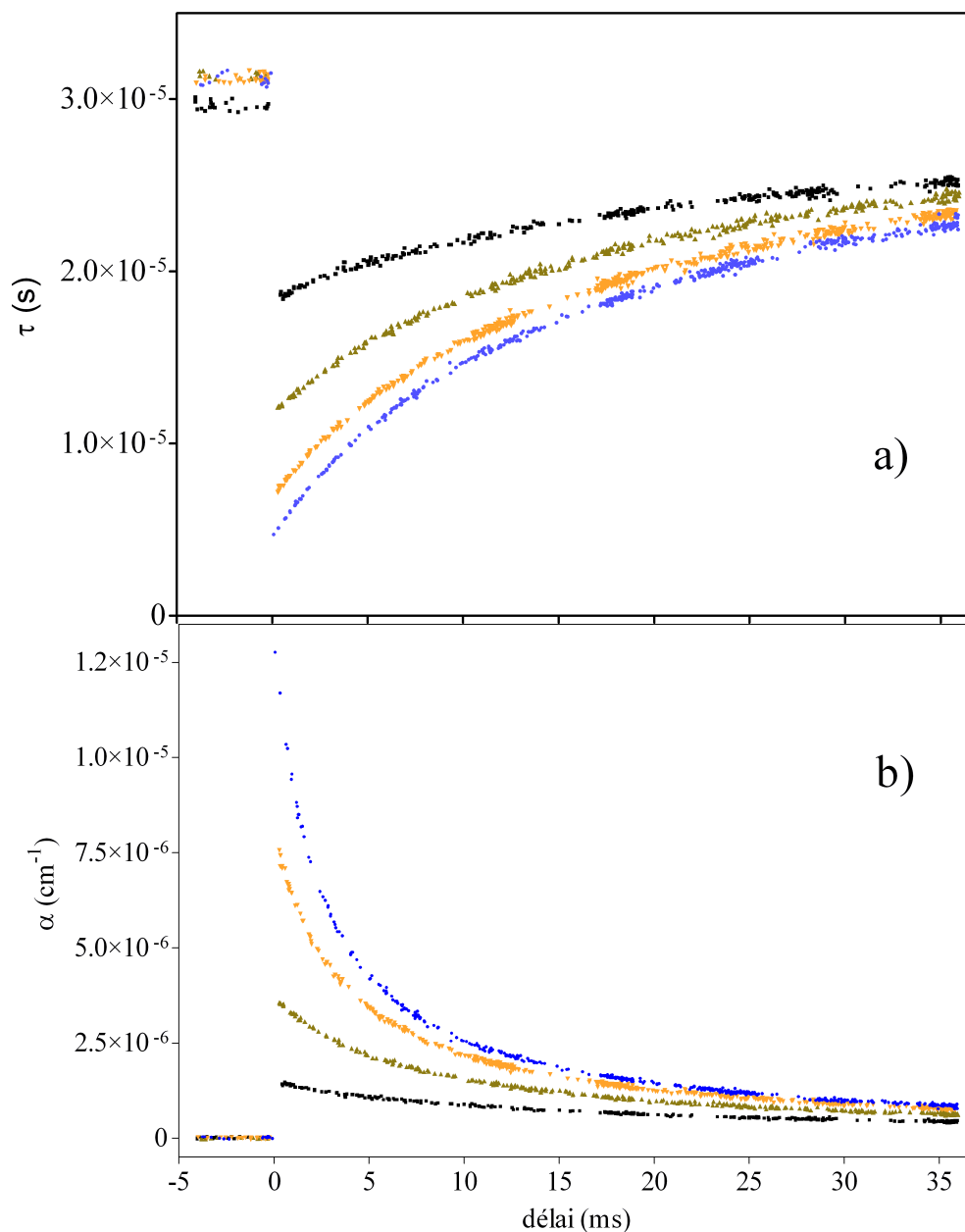


FIG. 4.1 – Mesures cinétiques enregistrées à 6640.31 cm^{-1} pour quatre concentrations initiales de Cl_2 : 1.25×10^{15} , 2.7×10^{15} , 5.6×10^{15} et 10×10^{15} molécules cm^{-3} en parcourant du haut vers le bas le graphe a). a) Temps de déclin τ tracé en fonction du délai par rapport au tir de photolyse. b) Coefficient d'absorption α tracé en fonction du délai par rapport au tir de photolyse.

Si on exprime approximativement le processus de diffusion selon une décroissance exponentielle, le profil temporel décrit par la concentration de HO_2 est alors dicté par les constantes de vitesse k_1 de la réaction (R1) et k_{diff} de la réaction (R2) selon :

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = -2k_1[HO_2]^2 - k_{diff}[HO_2] \quad (4.3)$$

Si on se place dans des conditions pour lesquelles la réaction (R1) est le processus prépondérant de consommation de HO_2 (ce qui est d'autant plus vrai que le délai est court), on peut exprimer la cinétique selon la relation linéaire :

$$\frac{1}{[HO_2]_t} = \frac{1}{[HO_2]_0} + \left(\frac{k_{diff}}{[HO_2]_0} + 2k_1 \right) t \quad (4.4)$$

avec $[HO_2]_t$ et $[HO_2]_0$ les concentrations du radical aux temps t et $t = 0$. En traçant $1/[HO_2]_t = f(t)$, on obtient un nuage de points corrélés linéairement de pente $m = k_{diff}/[HO_2]_0 + 2k_1$ et d'ordonnée à l'origine $I = 1/[HO_2]_0$. Une série de mesures cinétiques avec différentes concentrations initiales $[HO_2]_0$ permet alors de distinguer les contributions de chacun des processus (R1) et (R2). De la même manière, tracer

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{[HO_2]_t \cdot \sigma_\lambda} = f(t) \quad (4.5)$$

mène à extraire les paramètres de pente

$$m = k_{diff}/([HO_2]_0 \cdot \sigma_\lambda) + 2k_1/\sigma_\lambda \quad (4.6)$$

et d'ordonnée à l'origine

$$I = 1/([HO_2]_0 \cdot \sigma_\lambda) \quad (4.7)$$

La figure 4.2 montre les signaux obtenus en traçant $1/\alpha = f(t)$ au sommet de trois raies d'absorption dont les valeurs de section efficace d'absorption σ couvrent une plage comprise entre 0.32 et $1.15 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. La concentration initiale $[HO_2]_0$ étant identique pour les trois acquisitions, l'influence de la section efficace σ sur les paramètres de pente m et d'ordonnée à l'origine I est clairement vérifiée par ces mesures. Nous avons tracé de la même manière les signaux présentés en figure 4.1. Dans cette série, la section efficace est la même (*i.e.* les mesures sont toutes réalisées à la même longueur d'onde) et les concentrations $[HO_2]_0$ varient ; le résultat est illustré par la figure 4.3. Les traits pleins sont issus de l'ajustement linéaire des nuages de

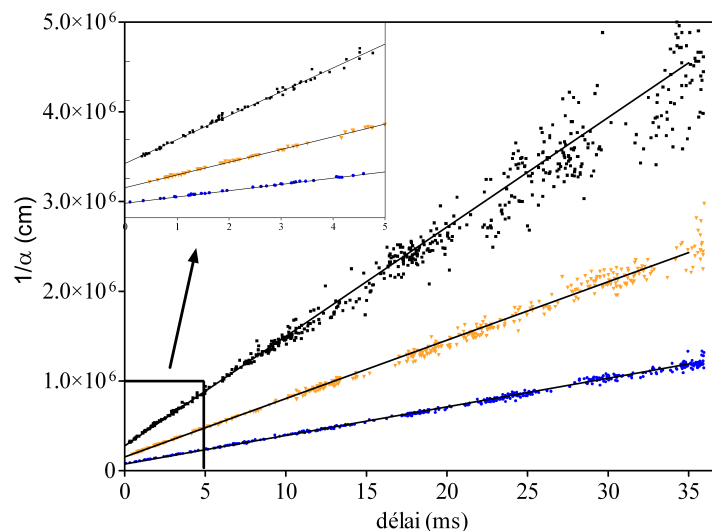


FIG. 4.2 – $1/\alpha = f(t)$ avec une concentration initiale $\text{Cl}_2 = 10^{16}$ molécules cm^{-3} pour trois différentes raies d'absorption : 6637.45, 6640.98 et 6640.31 cm^{-1} ayant respectivement pour sections efficaces d'absorption 3.15×10^{-20} , 5.92×10^{-20} et 11.5×10^{-20} cm^2 en parcourant le graphe du haut vers le bas. Les traits pleins sont issus de la régression linéaire des nuages de points entre 0 et 5 ms, intervalle de temps mis en avant par la portion de graphe présentée en haut à gauche.

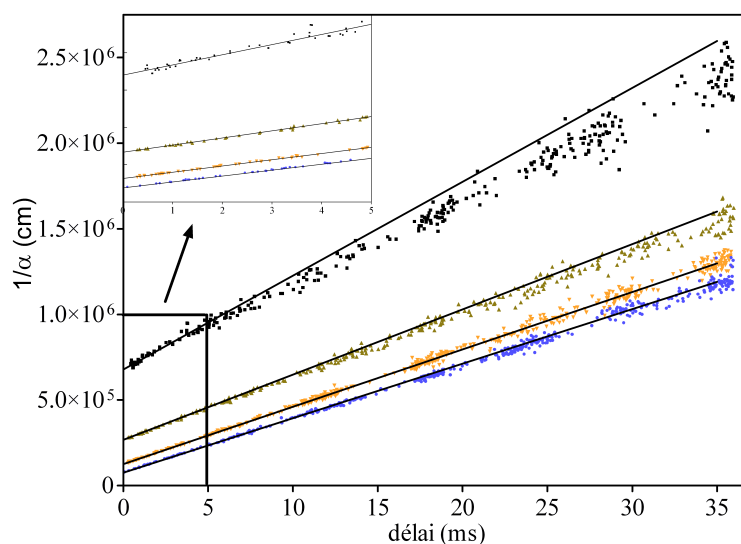


FIG. 4.3 – $1/\alpha = f(t)$ pour les cinétiques présentées en figure 4.1. Les traits pleins sont issus de la régression linéaire des nuages de points entre 0 et 5 ms, intervalle de temps mis en avant par la portion de graphe présentée en haut à gauche.

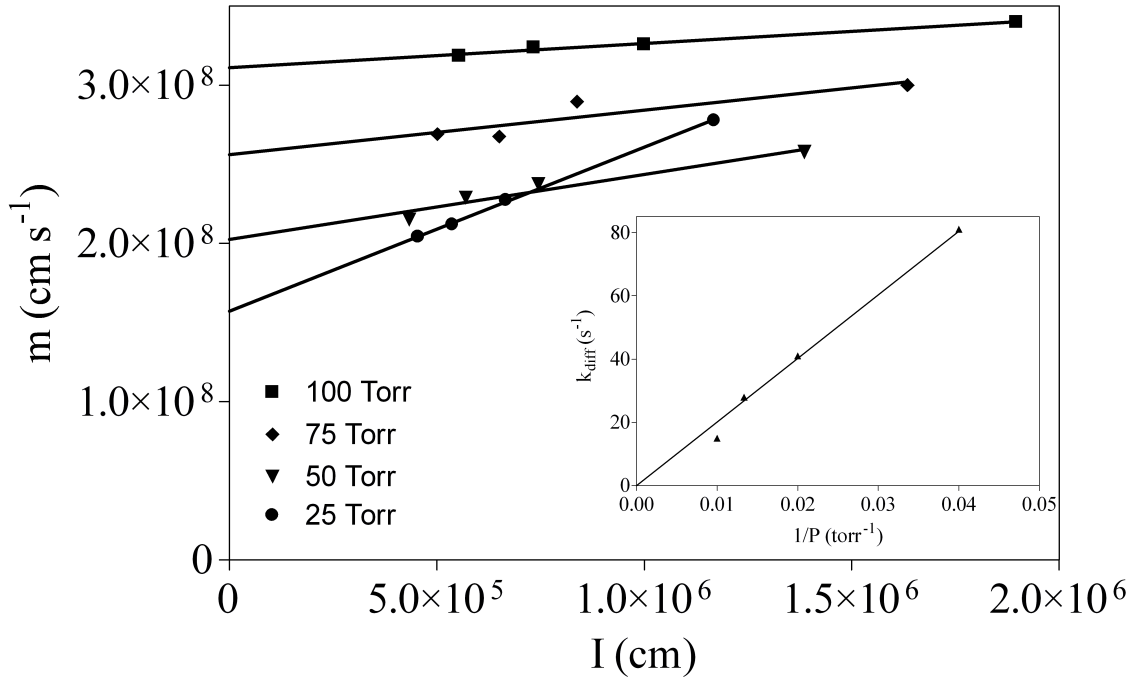


FIG. 4.4 – Graphique illustrant la pente m en fonction de l'ordonnée à l'origine I obtenus par des régressions similaires à celles présentées par les figures 4.2 et 4.3. Quatre ensembles de points sont représentés correspondant à des mesures effectuées à quatre valeurs de pression : 25, 50, 75 et 100 torr en parcourant la figure de bas en haut. Dans chacun de ces ensembles, chaque point correspond à une cinétique pour une concentration initiale $[Cl_2]_0$ différentes. La raie exploitée pour ces mesures est centrée à 6637.29 cm^{-1} . Le graphique inséré en bas à droite révèle la corrélation linéaire observée entre les pentes obtenues aux différentes pressions – k_{diff} – et l'inverse de la pression.

points entre 0 et 5 ms. Les portions agrandies de ces graphiques révèlent une bonne corrélation linéaire sur cette plage de temps alors qu'on observe pour des délais plus longs – et donc des concentrations plus faibles – une déviation par rapport aux droites d'ajustement : l'approximation introduite par l'équation (4.4) n'est plus valable. On peut également noter pour les signaux de la figure 4.3 une légère augmentation de la pente m quand la concentration $[HO_2]_0$ diminue : ce phénomène s'explique par une influence de la diffusion d'autant plus élevée sur les pertes en HO_2 que sa concentration initiale est faible. La figure 4.4 illustre les variations de l'influence de la diffusion en fonction des paramètres de pression et de concentration. Nous avons tracé, à une longueur d'onde donnée, la pente $m = k_{diff}/([HO_2]_0 \cdot \sigma_\lambda) + 2k_1/\sigma_\lambda$ en fonction de l'ordonnée à l'origine $I = 1/([HO_2]_0 \cdot \sigma_\lambda)$ pour quatre valeurs de concentrations initiales en HO_2 à quatre valeurs de pression comprises entre 25 et 100 torr. L'ajustement linéaire de chaque série de mesures effectuée à une pression

donnée nous livre :

- la constante de vitesse unimoléculaire k_{diff} égale à la pente de la régression ;
- la section efficace d'absorption σ_λ tirée de l'ordonnée à l'origine $m_{I=0} = 2k_1/\sigma_\lambda$ de la régression. Quand $I = 1/([HO_2]_0 \cdot \sigma_\lambda) = 0$, la concentration initiale $[HO_2]_0$ tend vers l'infini et l'influence de la diffusion sur la valeur de section efficace σ_λ extrapolée est rendue négligeable.

Le graphique inséré en bas à droite révèle la variation linéaire de k_{diff} en fonction de l'inverse de la pression ce qui est cohérent avec notre hypothèse expliquant l'augmentation de la pente m quand $[HO_2]$ diminue par une influence accrue de la diffusion. Les contributions des réactions (R1) et (R2) étant identifiées par cette approche, nous l'avons réitérée pour déterminer la section efficace de plusieurs raies d'absorption en vue de l'étalonnage du spectre initialement mesuré. Concrètement, cela a consisté pour chaque raie d'absorption choisie à :

- ajuster la longueur d'onde à la valeur λ correspondant au sommet de la raie ;
- enregistrer une série de cinétiques à différentes concentrations initiales de HO₂ ;
- exprimer $m=f(I)$ – comme réalisé sur la figure 4.4 – et effectuer une régression linéaire ;
- extraire le paramètre σ_λ de l'ordonnée à l'origine $m_{I=0} = 2k_1/\sigma_\lambda$.

La constante de vitesse k_1 est connue pour être influencée par la présence de molécules telles que H₂O, CH₃OH ou NH₃ [23, 74, 119, 28, 146, 80, 53] mais les concentrations de ces espèces lors de nos travaux étaient trop faibles pour qu'elles soient prises en compte. En effet, l'étude menée par Stone et Rowley [119] a conclu qu'une concentration de méthanol $[CH_3OH] = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ provoquait une augmentation de la constante de vitesse de $4.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 296 K – soit 0.02%. Plus récemment, Christensen *et al.* [23] ont publié une étude cinétique et thermodynamique sur la formation du complexe HO₂·CH₃OH. Leurs résultats concernant la constante de vitesse de la réaction d'addition formant ce complexe les amenèrent à conclure à une réinterprétation des données expérimentales obtenues par Stone et Rowley. Quoi qu'il en soit, l'extrapolation de la valeur de la constante d'équilibre qu'ils ont déterminée à nos conditions de température et de concentration en méthanol montre que seulement $\sim 1 \%$ des radicaux HO₂ sont piégés par la formation de ce complexe. Ainsi, même si la réaction de HO₂ avec le complexe HO₂·CH₃OH est ~ 10 fois plus rapide que celle avec lui-même, nous pouvons, dans nos conditions expérimentales, négliger sans ambiguïté toute accélération de la réaction de HO₂ qui serait due à la formation de ce complexe. Par conséquent, nous avons adopté

pour valeur de constante de vitesse k_1 la moyenne des dernières valeurs recommandées par l'IUPAC [6] et la NASA [112] : $k_1 = 1.65 \times 10^{-12} + 4 \times 10^{-32} [\text{He}] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

La figure 4.4 illustre l'influence de la pression sur la diffusion mais également sur l'élargissement de la raie d'absorption : l'ordonnée à l'origine $m_{I=0} = 2k_1/\sigma_\lambda$ augmente d'un facteur presque égal à deux en faisant varier la pression de 25 à 100 torr d'hélium. Le graphique inséré en bas à droite de la figure 4.5 met en évidence l'élargissement du profil de la raie en traçant la section efficace d'absorption au sommet de la raie mesurée par cinétiques en fonction de la pression. Sur une gamme de pression comprise entre 25 et 100 torr, la valeur de section efficace σ est passée respectivement de 2.5 à $1.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Afin d'enregistrer les variations de la largeur spectrale en fonction de la pression, cette même raie, centrée à 6637.29 cm^{-1} , fut intégralement balayée pour 4 valeurs de pression et ajustée par un profil de Voigt employant en donnée entrante la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM¹) théorique Doppler $\gamma_D = 7.09 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Les demi-largeurs à mi-hauteur mesurées sont tracées en fonction de la pression en figure 4.5 : la régression linéaire livre un coefficient d'élargissement $\gamma_{coll}^{He} = 0.057 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Aucune mesure d'élargissement dans l'hélium n'a été relevé dans la littérature, mais cette valeur peut être comparée à celles récemment publiées dans d'autres gaz : Kanno *et al.* [73] obtinrent en 2005 des valeurs de coefficient d'élargissement γ_{coll} égaux à 0.101 et $0.216 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ avec respectivement N_2 et H_2O et nous avons dernièrement publié des valeurs d'élargissement dans l'air comprises entre 0.101 et $0.216 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ selon le nombre quantique rotationnel (voir la partie 4.2). Ces données sont sensiblement supérieures à la valeur $\gamma_{coll}^{He} = 0.057 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ déterminée dans ce travail ce qui est satisfaisant puisque l'efficacité collisionnelle de l'hélium est moindre que celle des autres gaz tampon utilisés. Le trait plein du graphique inséré en bas à droite de la figure 4.5 est issue d'une simulation de la section efficace d'absorption au sommet de la raie ajustée par un profil de Voigt². Cette simulation reçoit comme données entrantes les paramètres déterminés expérimentalement $\gamma_{coll}^{He} = 0.057 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ et $S = 4.5 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, la force de raie dont la valeur fut obtenue en moyennant les valeurs issues de l'intégration des profils de Voigt enregistrés aux quatre différentes pressions. Ce bon accord entre les données expérimentales, obtenues par cinétiques, et la simulation, se basant sur les valeurs de largeur et d'aire de la raie acquises aux différentes pressions, met en évidence la bonne cohérence

¹Half Width at Half Maximum

²voir la définition du profil en annexe

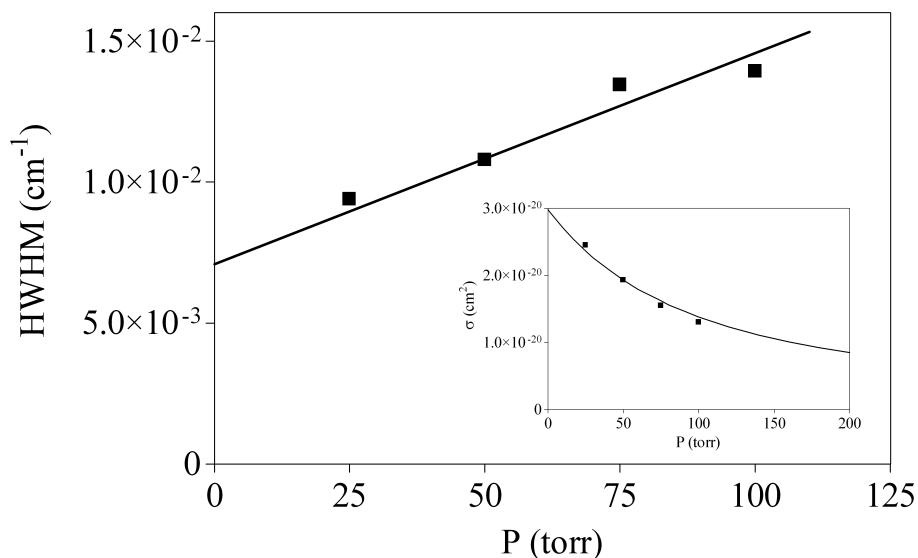


FIG. 4.5 – Variation de la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) en fonction de la pression. Ces valeurs de largeur sont issues de l'enregistrement de l'intégralité de la raie centrée à 6637.29 cm^{-1} pour quatre valeurs de pression ; ces raies ont ensuite été ajustées par des profils de Voigt. Le graphique inséré en bas à droite montre comment la section efficace d'absorption σ , obtenue par mesures cinétiques, évolue en fonction de la pression.

offerte par cette approche et justifie son emploi pour étalonner l'intensité du spectre initialement enregistré.

4.1.4 Enregistrement du spectre d'absorption et étalonnage

Le spectre d'absorption du radical HO₂ fut mesuré à une pression de 50 torr dans l'hélium entre 6604 et 6696 cm^{-1} via l'emploi de la source laser *Agilent 81680A*. Dans cet intervalle spectral, plus de 40000 points furent enregistrés offrant à ce spectre une résolution supérieure à 0.003 cm^{-1} . Chaque point résulte de la moyenne de huit temps de déclin τ obtenus pour des événements dont le délai après l'impulsion de photolyse est inférieur à 2 ms, la fréquence de tir du laser excimère étant égale à 0.5 Hz. L'intégralité du spectre enregistré est dévoilée par la figure 4.6 avec pour échelle verticale la section efficace d'absorption σ déterminée selon la procédure détaillée ci-après. Plus de 900 raies furent détectées dans cette région, une vue agrandie du spectre est proposée en annexe avec les positions de 491 raies assignées par DeSain *et al.* [42] en 2003. Un très bon accord est mis en évidence entre cette étude et nos résultats.

L'ensemble des raies détectées furent ajustées selon un profil de Voigt comme

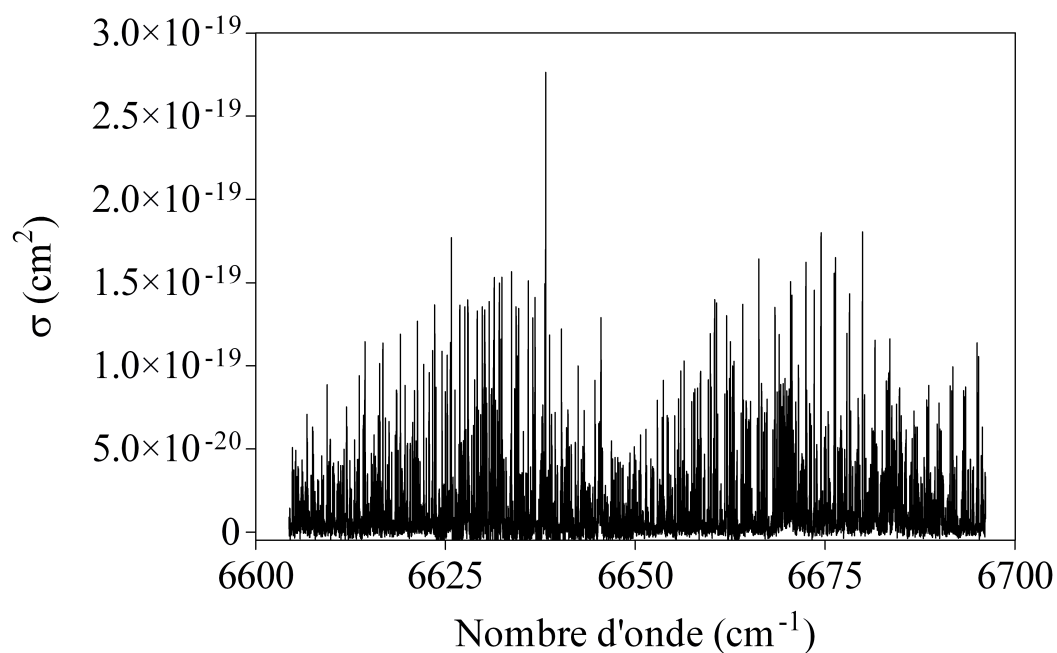


FIG. 4.6 – Spectre d'absorption de HO_2 enregistré entre 6604 et 6696 cm^{-1} à une pression totale de 50 torr.

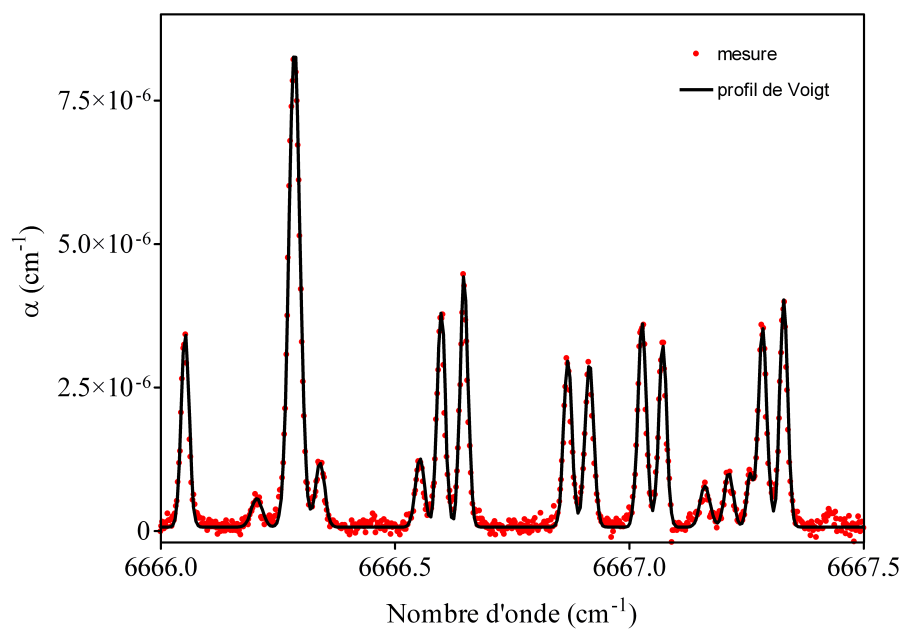


FIG. 4.7 – Portion du spectre présenté par la figure 4.6 dans l'intervalle compris entre 6666.0 et 6667.5 cm^{-1} . Le trait plein correspond à l'ajustement de chacune des raies par un profil de Voigt.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	σ_{50torr} (10 ⁻¹⁹ cm ²)
6633,70	1,43
6635,92	1,30
6637,46	0,32
6637,73	0,66
6638,20	2,72
6638,58	0,25
6640,31	1,11
6640,98	0,59

TAB. 4.2 – Nombre d'onde central et section efficace d'absorption pour chacune des raies utilisées pour réaliser la procédure d'étalonnage par mesures cinétiques.

illustré par la figure 4.7. Grâce à cette étape d'ajustement, les valeurs de coefficient d'absorption α furent obtenues au sommet de chaque raie. La procédure d'étalonnage de l'intensité du spectre vise à convertir le spectre $\alpha = f(\tilde{\nu})$ en $\sigma = f(\tilde{\nu})$, σ étant la section efficace d'absorption. Pour ce faire, la valeur de la section efficace d'absorption σ fut mesurée selon l'approche décrite en section 4.1.3 pour huit raies d'absorption.

Les critères de sélection de ces raies étaient :

- qu'elles soient dans la gamme couverte par notre diode laser DFB³ ;
- qu'elles soient bien isolées des raies voisines pour éviter les chevauchements ;
- qu'elles couvrent une gamme d'intensité la plus large possible afin de limiter les extrapolations de la droite d'étalonnage.

Comme décrit précédemment, nous avons réalisé au sommet de chacune de ces raies une série de mesures cinétiques pour différentes concentrations initiales de précurseur Cl₂ afin d'extraire la valeur de la section efficace d'absorption d'une régression linéaire similaire à celle présentée par la figure 4.4. Les huit raies exploitées pour l'étalonnage sont listées dans le tableau 4.2. La figure 4.8 fut obtenue en traçant les valeurs de σ du tableau 4.2 en fonction des valeurs de coefficient d'absorption α_{max} relevées sur le spectre au sommet du profil de Voigt ajusté à chacune des huit raies utilisées pour l'étalonnage. La régression linéaire est matérialisée par un trait plein qui constitue donc notre droite d'étalonnage.

Nous avons, à partir de la pente de cette droite, converti les valeurs de coefficient d'absorption α mesurées au sommet de l'intégralité des raies du spectre en valeurs de section efficace σ . Le tableau 4.3 recense, pour les 100 raies les plus intenses de

³la procédure d'étalonnage fut effectuée alors que nous ne disposions plus de la source laser *Agilent*

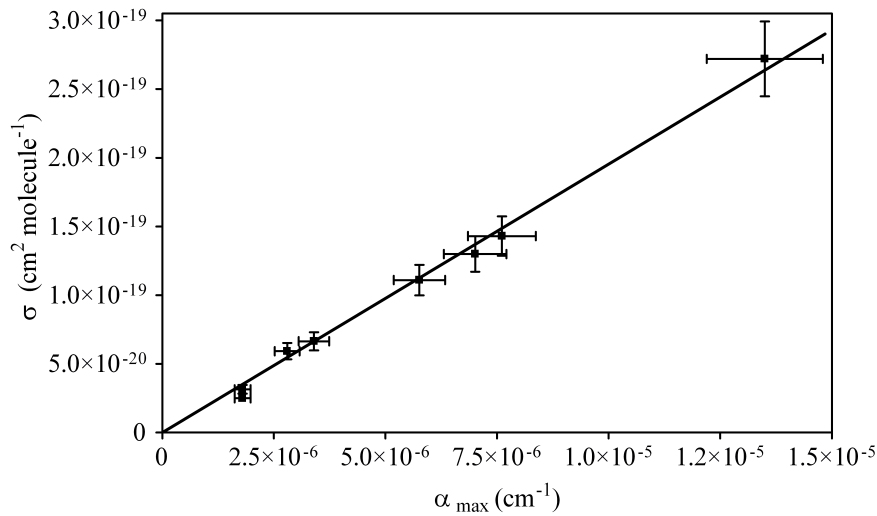


FIG. 4.8 – Variation de la section efficace d’absorption, issue de mesures cinétiques, en fonction de la valeur maximale du coefficient d’absorption obtenue au sommet de huit raies ajustées par des profils de Voigt. La région spectrale couverte par l’ensemble de ces raies est comprise entre 6633 et 6641 cm^{-1} et la pression de travail est de 50 torr. Les barres d’erreur représentées sont de 10% .

la région couverte, les valeurs de nombre d’onde central ν , de section efficace σ et de largeur à mi-hauteur FWHM mesurées.

Comme le montre le spectre en figure 4.6, la raie d’absorption centrée à 6638.20 cm^{-1} est presque deux fois plus grande que les secondes raies les plus intenses. Nous avons estimé la valeur de sa section efficace égale à $\sigma_{6638.20\text{cm}^{-1}} = 2.72 \times 10^{-19}$ cm^2 à 50 torr. Il est probable que cette raie résulte de la convolution de deux transitions moléculaires mais nous n’avons jamais pu le vérifier et ce même à très basse pression.

Les valeurs d’intensité déterminées à l’issue de ce travail peuvent être comparées aux valeurs disponibles dans la littérature ; à notre connaissance, les quelques données disponibles concernent des raies enregistrées entre 6623 et 6639 cm^{-1} . La figure 4.9 répertorie les valeurs de section efficace que nous avons relevées dans la littérature. Afin de pouvoir comparer ces valeurs, nous avons calculé la valeur de la section efficace de chacune de ces raies dans les conditions Doppler⁴ (*i.e.* pas d’élargissement collisionnel). Dans ce but, nous avons utilisé la moyenne des valeurs d’élargissement collisionnel que nous avons obtenues dans l’air⁵ [62] donnant $\gamma_{coll} = 0.0115$ cm^{-1} atm^{-1} . Johnson *et al.* ont publié pour la raie la plus intense de la gamme couverte centrée à ~ 6626.9 cm^{-1} une valeur de force de raie maximale $S = 1.6 \times 10^{-21}$

⁴voir en annexe

⁵voir partie 4.2

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	σ (10 ⁻¹⁹ cm ²)	FWHM (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	σ (10 ⁻¹⁹ cm ²)	FWHM (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	σ (10 ⁻¹⁹ cm ²)	FWHM (cm ⁻¹)
6609,45	0,82	0,020	6632,42	1,45	0,027	6664,15	1,29	0,024
6614,42	0,99	0,036	6633,69	1,52	0,023	6666,28	1,63	0,029
6616,36	0,90	0,020	<i>6634,13</i>	<i>0,82</i>	<i>0,018</i>	6666,64	0,82	0,020
6616,77	1,02	0,038	<i>6634,31</i>	<i>1,28</i>	<i>0,025</i>	6668,37	1,32	0,022
6619,08	1,07	0,040	6634,47	0,97	0,024	6668,94	1,09	0,020
6619,67	0,80	0,019	6634,55	0,80	0,019	6669,11	0,80	0,019
6620,91	0,81	0,023	6634,63	1,30	0,025	6669,14	0,82	0,020
6621,34	1,19	0,032	6635,91	1,40	0,023	6669,45	0,79	0,019
6622,15	0,94	0,020	6636,53	1,26	0,022	6669,71	0,84	0,018
6622,89	0,88	0,035	6636,80	1,40	0,044	6670,44	1,45	0,021
6623,32	0,97	0,022	6638,11	1,38	0,023	6670,61	1,29	0,029
6623,57	1,30	0,030	6638,20	2,72	0,023	<i>6671,47</i>	<i>0,85</i>	<i>0,022</i>
<i>6623,73</i>	<i>0,84</i>	<i>0,031</i>	6638,72	0,94	0,016	6672,47	1,55	0,024
6624,56	1,01	0,025	6640,30	1,15	0,021	6672,57	0,82	0,020
6625,02	0,81	0,022	6642,49	0,93	0,020	6673,53	1,40	0,023
6625,27	1,01	0,019	6653,70	0,89	0,022	6674,42	1,39	0,027
6625,66	1,07	0,019	6655,96	0,92	0,021	6674,45	1,70	0,021
6625,78	1,68	0,024	6656,43	0,95	0,022	6677,84	0,99	0,021
<i>6626,28</i>	<i>0,87</i>	<i>0,019</i>	6657,70	0,80	0,022	6678,19	1,37	0,022
6626,90	1,19	0,018	6658,19	0,81	0,024	6679,92	1,63	0,026
6627,58	1,22	0,022	6658,56	0,92	0,022	6681,54	0,99	0,020
6627,99	1,12	0,073	6659,61	0,84	0,021	6683,04	0,83	0,019
<i>6628,86</i>	<i>0,80</i>	<i>0,020</i>	6659,86	1,02	0,021	<i>6683,28</i>	<i>0,84</i>	<i>0,026</i>
6629,20	1,10	0,039	6659,98	0,85	0,020	<i>6683,34</i>	<i>0,83</i>	<i>0,042</i>
6629,85	1,33	0,020	6660,44	1,29	0,027	<i>6683,49</i>	<i>1,04</i>	<i>0,024</i>
6629,89	0,79	0,022	6660,70	1,38	0,025	<i>6684,75</i>	<i>0,85</i>	<i>0,025</i>
6630,15	1,29	0,027	6662,01	1,27	0,022	<i>6688,63</i>	<i>0,81</i>	<i>0,019</i>
6630,21	1,28	0,025	6662,11	0,79	0,020	<i>6691,79</i>	<i>0,92</i>	<i>0,031</i>
6630,36	0,87	0,020	6662,43	0,84	0,021	<i>6693,20</i>	<i>0,83</i>	<i>0,020</i>
6630,76	1,35	0,024	6662,52	1,00	0,018	<i>6693,38</i>	<i>0,82</i>	<i>0,029</i>
6631,09	0,84	0,022	6662,82	0,88	0,021	<i>6693,45</i>	<i>0,83</i>	<i>0,028</i>
6632,09	1,47	0,021	<i>6662,84</i>	<i>0,80</i>	<i>0,020</i>	<i>6695,02</i>	<i>1,02</i>	<i>0,018</i>
6632,32	1,07	0,022	6663,00	0,91	0,018	<i>6695,18</i>	<i>1,02</i>	<i>0,020</i>
6632,35	0,91	0,022						

TAB. 4.3 – Les 100 raies d'absorption les plus intenses entre 6604 et 6696 cm⁻¹ à une pression totale de 50 torr dans l'hélium. Chacune des raies, exceptées celles mentionnées en italique, correspondent à une raie assignée par DeSain *et al.* [42] avec une incertitude inférieure à 0.01 cm⁻¹.

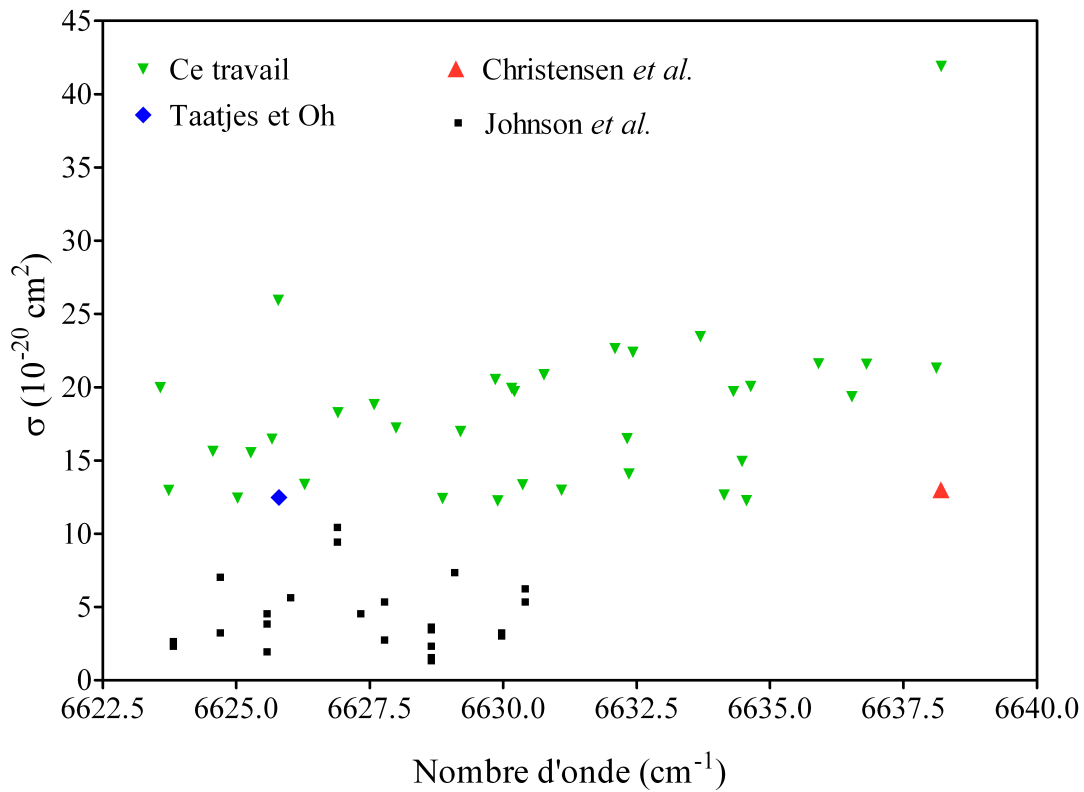


FIG. 4.9 – Comparaison des sections efficaces d'absorption déterminées durant ces travaux avec les données disponible dans la littérature : Johnson *et al.* [70], Taatjes et Oh [121] et Christensen *et al.* [21]

$\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [70] tandis que Taatjes et Oh [121] annonçait une valeur $S = 2.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour la raie centrée à 6625.8 cm^{-1} . De notre part, nous avons estimé pour cette raie une valeur $S = 4.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Justifier les différences entre ces données est un exercice difficile puisque la valeur issue de la publication de Taatjes et Oh [121] est mentionné dans la bibliographie comme article en préparation. Nous n'avons pas eu connaissance de cette communication, il est donc délicat de porter une quelconque appréciation sur cette mesure. Concernant les travaux de Johnson *et al.* [70] effectués en 1991, les auteurs ont rapporté de nombreuses difficultés expérimentales lors du calibrage du spectre entraînant de larges incertitudes en fréquence et en intensité. Les auteurs évoquent des travaux en cours qui n'ont aujourd'hui pas encore donné lieu à communication.

Un bon accord relatif est tout de même constaté entre notre mesure et l'estimation de Christensen *et al.* [21] concernant la raie centrée à 6638.20 cm^{-1} . Ils rapportent dans leur travaux une valeur de la section efficace d'absorption pour cette

raie égale à $\sigma_{100\text{torrN}_2} = (4 \pm 2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Cette mesure n'est cependant pas absolue : elle consista à enregistrer la gamme préalablement étudiée par Johnson *et al.* et la raie centrée à 6638.20 cm^{-1} dans les mêmes conditions pour ensuite estimer la section efficace à 6638.20 cm^{-1} relativement aux sections efficaces déterminées par Johnson *et al.*. Nous avons calculé une valeur de section efficace en condition Doppler de $\sigma_{\text{Doppler}} = 1.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ pour cette raie. Le rapport d'intensité entre cette valeur et la moyenne des 23 valeurs déterminées par Johnson *et al.* [70] est égal à 2.6. Ce rapport est en très bon accord avec la valeur égale à 2.5 que nous trouvons en divisant la valeur issue de notre mesure à 6638.20 cm^{-1} ($\sigma_{50\text{torrHe}} = 2.72 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ correspondant à $\sigma_{\text{Doppler}} = 4.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) avec la valeur moyenne de section efficace issue des 24 raies les plus intenses que nous avons enregistrées sur le même intervalle de longueur d'onde (voir figure 4.9).

Concernant les données listées dans le tableau 4.3, il est primordial de considérer les conditions expérimentales (*i.e.* $P_{\text{totale}} = 50 \text{ torr}$, gaz tampon : He) pour utiliser ces valeurs. Comme l'hélium a une influence modérée sur l'élargissement collisionnel, la valeur $\gamma_{\text{coll}} = 0.057 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ peut être utilisée pour calculer la section efficace d'absorption à d'autres pressions d'hélium. Cependant, une attention particulière doit être portée pour les raies dont la largeur à mi-hauteur affichée ne rentre pas dans la gamme $0.0022 \pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$. En effet, il est très probable que dans ce cas la structure spectrale ajustée par le profil de Voigt résulte de la convolution de plusieurs raies et que le comportement en pression d'une telle combinaison soit par conséquent complexe à déterminer. Considérer un autre gaz tampon tel que l'azote a également un effet sensible sur l'élargissement des raies avec la pression : à titre d'exemple, nous avons mis en évidence que, pour une pression totale de 50 torr, remplacer l'hélium par l'azote conduit à une diminution de la valeur de la section efficace d'absorption jusqu'à 40% [62].

Les incertitudes affectant les valeurs de section efficace que nous avons estimées sont de deux natures : celle émanant de l'emploi de la constante de vitesse k_1 et celles induites par la mesure d'absorbance de notre dispositif. Concernant la constante k_1 , l'incertitude associée à sa valeur est directement reportée sur les valeurs de section efficace déterminées lors de ces travaux. Ainsi, tout changement dans la valeur recommandée de k_1 se répercutera de manière directe sur nos estimations de section efficace. Dans la dernière communication de l'IUPAC [6], l'incertitude liée à la constante de vitesse k_1 à 298 K est de $\pm 40 \%$. Cependant, nous avons constaté un bon accord entre les concentrations initiales de HO₂ estimées par le calcul des concentrations en chlore atomique après photolyse et celles obtenues par la mesure

de l'absorbance et l'utilisation des sections efficaces déterminées lors de ce travail.

L'autre source d'incertitude est celle affectant toute mesure expérimentale : elle est liée à l'instrumentation ainsi qu'au protocole de mesure. L'acquisition de l'intégralité du spectre dura environ 2 semaines, période pendant laquelle la concentration de HO_2 générée par photolyse est considérée constante pour réaliser la procédure d'étalonnage de son intensité. Dans ce but, le laser excimère fonctionnait en mode "énergie constante", laquelle était continûment mesurée, tous les flux gazeux étaient gérés par des contrôleurs de débit massique et la pression était régulée à une valeur constante elle aussi continûment mesurée et enregistrée. Nous avons ainsi réduit au maximum l'incertitude sur la concentration de HO_2 à une valeur que nous estimons inférieure 10 %. La procédure d'étalonnage est également source d'incertitudes à plusieurs étapes : (a) la régression linéaire des profils temporels de HO_2 (voir figures 4.2 et 4.3, $< 3\%$ (2σ)), (b) l'extrapolation de $[\text{HO}_2]_0 \rightarrow \infty$ (voir figure 4.4, $< 5\%$ (2σ)), (c) la régression linéaire de la droite d'étalonnage (voir figure 4.8, $< 3\%$ (2σ)) et (d) l'ajustement des raies du spectre par des profils de Voigt (voir figure 4.8, $< 5\%$ (2σ)). Ainsi, l'incertitude globale apportée par les mesures (*i.e.* sans tenir en compte de l'incertitude sur la constante k_1) est estimée à $\pm 10\%$ pour les sections efficaces des huit raies apparaissant dans le tableau 4.2 (uniquement affectées par (a) et (b)) et à $\pm 20\%$ pour les autres valeurs issues de l'étalonnage (également affectées par (c) et (d)).

Comme nous l'avons précédemment indiqué, les positions des raies répertoriées lors de ce travail furent comparées aux données publiées par DeSain *et al.* [42] : 81 des 100 raies listées dans le tableau 4.3 correspondent à 0.01 cm^{-1} près à une transition moléculaire assignée lors de leur travaux avec un écart-type de 0.003 cm^{-1} . On estime la précision des positions annoncées dans le tableau 4.3 à une valeur meilleure que 0.01 cm^{-1} .

L'état du dispositif (miroirs de réflectivité $R = 0.99996$, $\tau_0 = 40 \mu\text{s}$) lors de la procédure de calibrage permit d'atteindre une limite de détection ($S/N = 1$) égale à $[\text{HO}_2]_{\min} = 6.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ calculée pour la raie la plus intense avec $\sigma_{6638.20\text{cm}^{-1}, 50\text{torr}} = 2.72 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. En réduisant la pression et en moyennant les signaux acquis, cette valeur peut aisément être divisée par un facteur ~ 2 .

Pour conclure cette partie, nous pouvons rappeler que nous avons enregistré le premier spectre à haute résolution du radical HO_2 entre 6604 et 6696 cm^{-1} par photolyse laser couplée à la CW-CRDS. Les valeurs d'absorbance mesurées furent par la suite converties en valeurs de section efficace par une procédure d'étalonnage extra-

yant la concentration initiale $[\text{HO}_2]_0$ de mesures cinétiques. À notre connaissance, la publication de ce travail constitue la plus large contribution de valeurs de section efficace d'absorption pour le radical HO₂ dans le proche IR [125]. Elle constitue un pas important vers le dosage absolu de ce radical dans cette région qui, comme nous l'avons vu, présente de nombreux atouts et compte de plus en plus d'études visant une détection de haute sensibilité. La valeur de section efficace la plus élevée fut mesurée à 6638.20 cm⁻¹ avec $\sigma = 2.72 \times 10^{-19}$ cm² à 50 torr dans l'hélium .

4.2 Étude des coefficients d'élargissement par l'air des raies de HO₂

Afin d'introduire cette étude, rappelons la problématique dégagée dans le chapitre 1. Nous avons vu, par le biais de quelques mécanismes fondamentaux, que le radical HO₂ joue un rôle central dans la chimie atmosphérique, aussi bien dans la troposphère que dans la stratosphère. La réactivité élevée de HO₂ explique sa faible concentration atmosphérique de l'ordre de quelques 10⁷ molécules cm⁻³. Le radical HO₂ peut être dosé dans l'atmosphère par la spectroscopie micro-onde à partir du sol [36, 24, 114], par des instruments embarqués à bord de ballons stratosphériques opérant dans l'infrarouge lointain [128, 71, 103] et par des instruments micro-ondes depuis des satellites [16].

Cependant, la connaissance précise des coefficients d'élargissement par l'air de HO₂ est essentielle pour la restitution de ses concentrations atmosphériques à partir des spectres de haute résolution infrarouge ou micro-onde, surtout dans le cas des mesures au Nadir⁶. Bien que quelques études concernant les coefficients d'élargissement par la pression aient été publiées dans le passé [94, 17, 73], des écarts importants existent entre ces études. De plus, la variation des coefficients d'élargissement par l'air en fonction des nombres quantiques n'a jamais été étudiée jusqu'à présent. Dans la base de données HITRAN2004 [110], le coefficient d'élargissement par l'air de HO₂ est fixé à la valeur de 0.107 cm⁻¹ atm⁻¹ (demi-largeur à mi-hauteur, HWHM) pour toutes les raies. Cette valeur correspond à celle déterminée en 1994 par Nelson et Zahniser [94] qui utilisèrent une diode laser accordable pour étudier une des raies les plus intenses au voisinage de 1411.18 cm⁻¹. Ils obtinrent cette valeur de 0.107 ± 0.009 cm⁻¹ atm⁻¹. Dans la même période, Chance *et al.* [17] étudièrent la

⁶La visée au Nadir représente un point de vue que prend l'instrument durant les mesures. Dans ce cas, l'instrument scanne l'atmosphère en dessous du satellite.

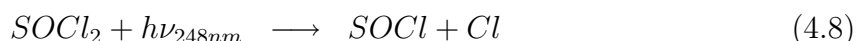
dépendance en pression d'une raie rotationnelle $13_{2,12} \leftarrow 12_{1,11}$ ($J = 27/2 \leftarrow 25/2$) au voisinage de 2.5 THz (83.3 cm^{-1}) en utilisant un spectromètre laser accordable dans l'infrarouge lointain. Ils calculèrent la valeur de $41.6 \pm 3.8 \text{ kHz Pa}^{-1}$ ($0.142 \pm 0.013 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) pour le coefficient d'élargissement par l'air en se basant sur leurs mesures d'élargissement par O_2 et N_2 . Notons que pour la plupart des molécules, il n'y a aucune dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement par la pression, ce qui signifie que la différence entre les deux valeurs ($\sim 33\%$) ne peut pas être expliquée par les différentes régions spectrales dans lesquelles ces études furent effectuées. En effet, dans le domaine des THz, les transitions sont purement rotationnelles dans un mode de vibration fondamental alors qu'au voisinage de 1400 cm^{-1} les transitions impliquent des modes de vibration excités [49].

Dans une étude plus récente, Kanno *et al.* [73] ont mesuré les coefficients d'élargissement par N_2 et H_2O de la raie $16_{1,16} \leftarrow 16_{0,16} F_1$ dans l'infrarouge proche à 7020.766 cm^{-1} en utilisant la spectroscopie laser à modulation de fréquence. Le coefficient d'élargissement par N_2 déterminé ($0.101 \pm 0.013 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) est nettement inférieur (plus de 50%) à celui obtenu par Chance *et al.* ($0.160 \pm 0.015 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$). Ce désaccord montre la nécessité de réaliser de nouvelles études afin de diminuer les incertitudes sur les valeurs des coefficients d'élargissement par l'air.

Par conséquent, l'objectif de cette étude est d'exploiter notre dispositif de Photolyse Laser couplée à la CW-CRDS pour enregistrer des spectres de HO_2 au voisinage de $1.5 \mu\text{m}$ pour plusieurs valeurs de pression d'air afin d'en déduire les coefficients d'élargissement par l'air et la dépendance rotationnelle de ces coefficients. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication [62].

4.2.1 Mesures et résultats

Dans notre système, le radical HO_2 fut généré par la photolyse de SOCl_2 à 248 nm en présence de CH_3OH et O_2 , par les réactions suivantes [123] :



Pour étudier l'élargissement par l'air, nous avons enregistré des spectres de HO_2

dans la région 6631–6671 cm⁻¹ pour plusieurs pressions totales (entre 7 et 160 torr) d'air synthétique (79% de N₂ et 21% de O₂). Nous avons retenu trois pressions (21 torr, 35 torr, et 70 torr) dans l'analyse des données. En effet, pour les valeurs supérieures à 70 torr, les raies deviennent très larges tandis que la pression de 7 torr ne présente qu'une très faible composante Lorentzienne (mi-largeur à mi-hauteur ~ 0.001 cm⁻¹). Les coefficients d'absorption mesurés (α en cm⁻¹) furent convertis en transmission $T = \exp(-\alpha \times L)$ en utilisant un facteur arbitraire $L = 2 \times 10^5$ cm pour éliminer les problèmes numériques dans le programme d'ajustement par des profils de Voigt.

Nous avons mesuré environ 50 raies, mais nous n'avons analysé que 34 d'entre elles car les autres étaient soit très faibles, soit très proches les unes des autres ce qui ne nous permit pas de déterminer leurs coefficients d'élargissement par l'air avec une précision satisfaisante. Afin d'étudier la variation des coefficients d'élargissement en fonction des nombres quantiques rotationnels, nous avons étudié des raies dont les nombres quantiques couvrent une gamme la plus large possible en se référant aux travaux de DeSain *et al.* [42]. Le temps imparti à ces mesures ainsi que la vitesse d'enregistrement relativement faible (0.6 cm⁻¹heure⁻¹) nous limitèrent à l'étude de raies dont les nombres quantiques rotationnels sont compris entre 3 et 10.

Un exemple de mesures de spectres réalisées lors de ce travail pour la pression la plus basse (7 torr) est illustré par la figure 4.10. Notons que les raies expérimentales sont très bien reproduites par l'ajustement par des profils de Voigt. Dans le programme d'ajustement, la composante Gaussienne du profil a été fixée à sa valeur théorique à température ambiante (296 K), tandis que les autres paramètres de la raie (position, intensité, et largeur Lorentzienne) étaient laissés libres. De plus, un polynôme de deuxième degré a été utilisé pour tenir compte des faibles variations de la ligne de base. La figure 4.11 montre l'évolution du spectre en fonction de la pression totale d'air synthétique. Encore une fois, nous constatons un très bon accord entre les raies expérimentales et leurs ajustements par des profils de Voigt.

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous avons utilisé les trois pressions (21 torr, 35 torr, et 70 torr) pour extraire les coefficients d'élargissement par l'air. Ceux-ci ont été obtenus par une régression linéaire des largeurs Lorentziennes en fonction de ces trois pressions. La figure 4.12 montre un exemple de cet ajustement pour six raies. Dans la partie inférieure de cette figure, nous traçons la différence entre les valeurs mesurées et celles obtenues par la régression linéaire. Comme nous pouvons le constater, la régression linéaire reproduit les mesures avec un écart moyen inférieur à 10%. De plus les droites de la régression linéaire passent bien par zéro pour

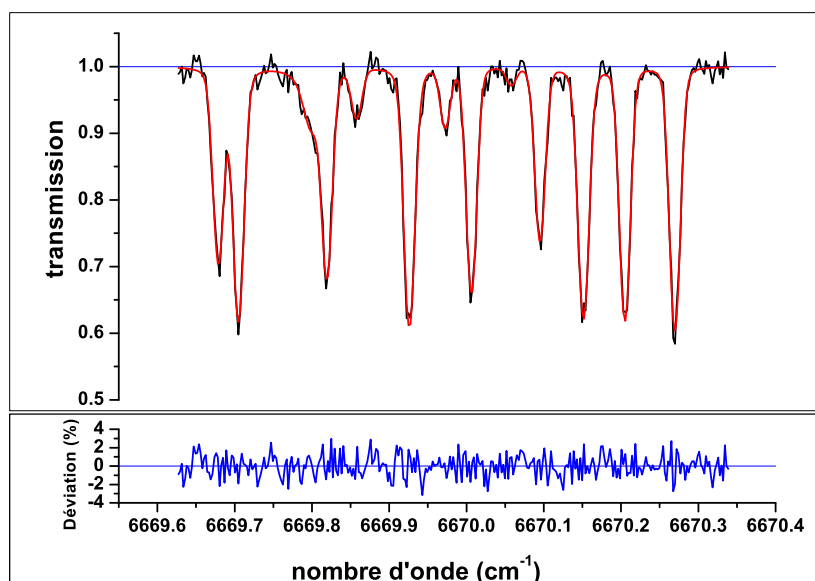


FIG. 4.10 – Un exemple du spectre mesuré et ajusté par un profil de Voigt au voisinage de 6670 cm^{-1} pour une pression totale de 7 torr d'air synthétique. La partie inférieure montre la déviation entre le profil expérimental et celui calculé (mesuré - calculé). Notons que pour cette pression la composante Lorentzienne est très petite ($\sim 0.001 \text{ cm}^{-1}$), ce qui nous a conduit à exclure cette pression de l'analyse et du calcul des coefficients d'élargissement.

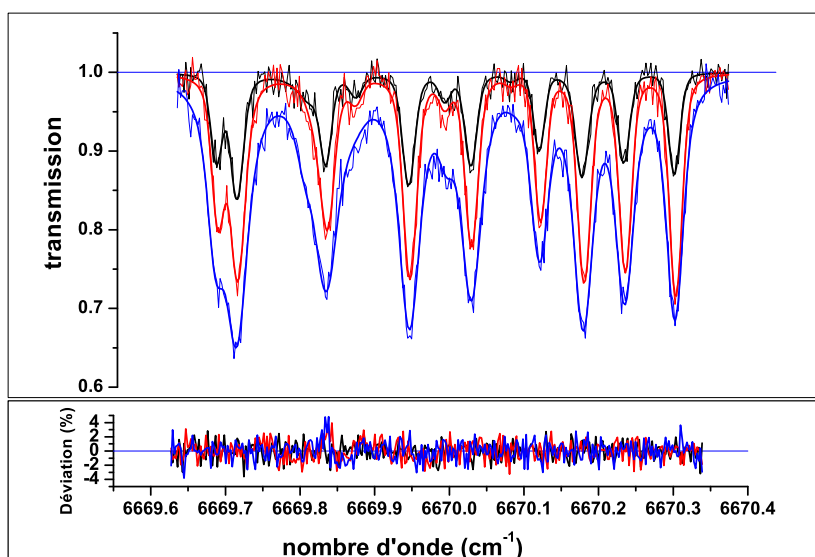


FIG. 4.11 – Exemple des raies mesurées et ajustées au voisinage de 6670 cm^{-1} pour trois pressions différentes d'air (21 torr, 35 torr et 70 torr).

une pression nulle, ce qui indique que la fonction d'appareil issue de la largeur de la raie laser, de la réponse temporelle de la photodiode à avalanche ou du système d'acquisition est négligeable.

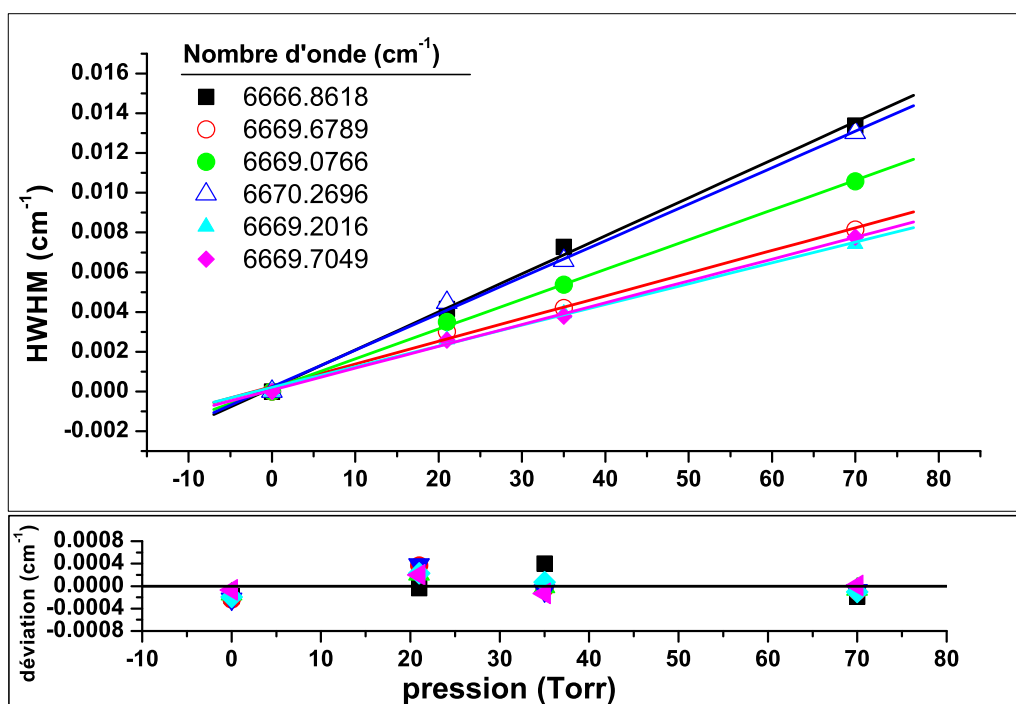


FIG. 4.12 – Exemple des demi-largeurs à mi-hauteur (HWHM) en fonction de la pression d'air pour 6 raies autour de 6670 cm⁻¹. La partie inférieure montre l'écart en cm⁻¹ entre les largeurs calculées et celles obtenues par la régression linéaire. Notons que cet écart est inférieur à 10%. Cette figure montre clairement que les différentes raies n'ont pas les mêmes coefficients d'élargissement par l'air.

Les coefficients d'élargissement par l'air pour les 34 raies mesurées dans ce travail sont listés dans le tableau 4.4. Les positions des raies et leurs attributions sont basées sur les travaux effectués par DeSain *et al.* [42] en 2003.

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- La déviation standard des valeurs des coefficients d'élargissement par l'air pour chaque raie varie entre 3% et 25% (avec une valeur moyenne de 9%). Les incertitudes dans ce tableau sont dues principalement au bruit, à l'incertitude sur la ligne de base et sa corrélation dans le programme d'ajustement avec les paramètres des raies (surtout leur largeur), et à la régression linéaire des largeurs collisionnelles (Lorentziennes) des raies en fonction de la pression.

position (cm^{-1})	état supérieur			état inférieur			γ_0^{air} ($\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)	Sd (1σ) (%)
	N'	K'_a	K'_c	N''	K''_a	K''_c		
6631.0019	6	0	6	6	1	5	0.0967	11.6
6631.0884	7	0	7	7	1	6	0.0901	12.5
6631.1887	5	0	5	5	1	4	0.0948	15.1
6631.3129	4	0	4	4	1	3	0.1251	6.5
6631.3701	3	0	3	3	1	2	0.1244	8.4
6631.4543	8	0	8	9	0	9	0.1394	13.5
6631.4772	-	-	-	-	-	-	0.0964	25.7
6631.6137	5	0	5	5	1	4	0.1421	6.6
6631.8267	4	0	4	4	1	3	0.1178	12.4
6666.5915	8	1	8	7	1	7	0.1185	2.5
6666.6411	8	1	8	7	1	7	0.1277	6.3
6666.8618	10	2	9	9	2	8	0.1548	3.6
6666.9080	10	2	9	9	2	8	0.1204	13.1
6667.0197	-	-	-	-	-	-	0.1287	14.8
6667.0640	10	2	8	9	2	7	0.1308	20.3
6667.2771	8	1	7	7	1	6	0.1170	9.8
6667.3226	8	1	7	7	1	6	0.1207	10.9
6669.0059	11	2	9	10	2	8	0.0882	7.5
6669.0766	11	2	10	10	2	9	0.1128	6.1
6669.1142	4	1	3	4	0	4	0.1400	7.9
6669.1383	11	2	9	10	2	8	0.0780	4.2
6669.2982	5	1	4	5	0	5	0.1307	8.1
6669.4163	9	1	8	8	1	7	0.1225	9.5
6669.4464	9	1	8	8	1	7	0.0993	9.5
6669.4916	6	1	5	6	0	6	0.1169	11.3
6669.5197	3	1	2	3	0	3	0.1447	12.7
6669.6789	5	1	4	5	0	5	0.0855	4.6
6669.7049	7	1	6	7	0	7	0.0823	2.7
6669.9261	8	1	7	8	0	8	0.1210	6.2
6670.0064	7	1	6	7	0	7	0.1174	5.8
6670.0951	-	-	-	-	-	-	0.0938	10.4
6670.1514	9	1	8	9	0	9	0.1030	10.7
6670.2049	8	1	7	8	0	8	0.0959	8.0
6670.2696	-	-	-	-	-	-	0.1404	3.1

Sd : la déviation standard sur nos mesures (1σ).

TAB. 4.4 – Coefficients d'élargissement par l'air à 296 K pour les 34 raies mesurées dans la région 6631–6671 cm^{-1} . Les attributions des raies sont basées sur celles de la référence [42]. Les raies sans nombre quantique sont des raies non attribuées jusqu'à présent.

- Les coefficients d'élargissement trouvés montrent une variation en fonction des nombres quantiques rotationnels N'' des états inférieurs comme montré sur la figure 4.13. Les coefficients d'élargissement de HO₂ par l'air décroissent de $\sim 0.14 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ pour $N'' = 3$ jusqu'à $\sim 0.09 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ pour $N'' = 10$.
- Les coefficients d'élargissement par l'air trouvés varient entre $0.078 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ et $0.155 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ avec une valeur moyenne pour toutes les raies de $0.115 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Cette valeur est proche (écart de 7%) de celle de la base de données HITRAN2004 [110] qui est basée sur le travail de Nelson et Zahniser [94].

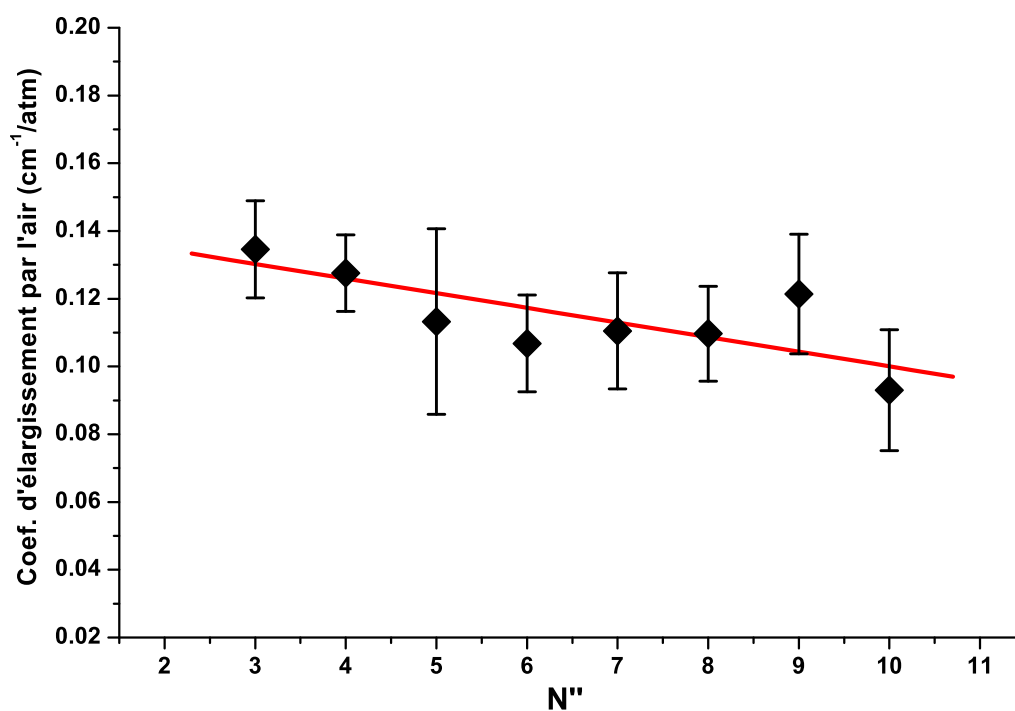


FIG. 4.13 – Les coefficients d'élargissement tracés en fonction des nombres quantiques rotationnels N'' . Pour réaliser cette figure, nous avons fait les moyennes des coefficients d'élargissement pour toutes les raies ayant le même nombre quantique rotationnel inférieur. Les barres d'erreur correspondent aux déviations standards (1σ) de ces valeurs moyennées.

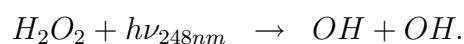
Lors de ce travail, la CW-CRDS fut utilisée pour la première fois dans le but d'étudier l'élargissement des raies d'absorption du radical HO_2 . Ce travail fut réalisée dans la bande $2\nu_1$ dans le proche infrarouge ($\sim 1.5 \mu\text{m}$). Nous avons mesuré les coefficients d'élargissement par l'air pour 34 raies dont les nombres quantiques rotationnels sont compris entre 3 et 10. L'écart-type moyen sur nos valeurs est de 9%. Les coefficients que nous avons trouvés sont en bon accord avec ceux des études précédentes et avec la seule valeur disponible dans la base de données HITRAN. De plus, une dépendance entre ce coefficient et le nombre quantique rotationnel fut mise en évidence : il décroît lorsque la valeur du nombre quantique rotationnel augmente.

Chapitre 5

Vers le dosage de OH : mise en place de la LIF et étalonnage de la fluorescence

Le réacteur qui fut adapté pour le couplage de la photolyse laser avec la CW-CRDS disposait initialement de la fluorescence induite par laser ou "Laser Induced Fluorescence" (LIF) comme système de diagnostic optique. Il s'agit d'une technique complémentaire à la CW-CRDS qui est parfaitement adaptée à la détection résolue dans le temps du radical OH. Ainsi, en travaillant sur la mise en place de la CW-CRDS, nous avons toujours gardé à l'esprit l'idée de restaurer la LIF sur notre réacteur. Cet objectif a finalement été atteint et ce chapitre va présenter les travaux qui furent réalisés pour y parvenir.

On peut scinder la démarche effectuée en trois étapes. Dans un premier temps, le dispositif de LIF fut remis en place avec pour objectif la détection quantitative du radical OH. Cependant, les signaux de fluorescence mesurés sont relatifs, c'est à dire qu'un étalonnage est indispensable pour relier l'intensité de la fluorescence à la concentration de OH. Pour ce faire, il est nécessaire de travailler avec une concentration connue de OH mais cette condition est difficile à satisfaire en raison de la grande réactivité de cette espèce. Dans ce but, nous avons utilisé le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , précurseur connu de OH ayant l'avantage de présenter un mécanisme très simple de photolyse à 248 nm selon :



Cependant, des doutes subsistaient concernant le rendement quantique de cette voie

de photodissociation. Des travaux furent donc nécessaires pour lever ces incertitudes et c'est ce qui constitue la deuxième étape de notre approche. Enfin, une fois le mécanisme de photodissociation confirmé, nous avons développé une procédure d'étalonnage des signaux relatifs obtenus par LIF pour le radical OH par les valeurs de concentration absolues de HO₂ mesurées par CW-CRDS.

5.1 Restauration de la LIF pour la détection du radical OH

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, les mécanismes chimiques impliquant le radical HO₂ font souvent appel au radical OH et réciproquement. Afin de comprendre au mieux les processus intervenant au sein du réacteur, nous avons décidé de remettre en place le dispositif de fluorescence induite par laser qui était initialement utilisé. Le principe de cette méthode est d'exciter une molécule avec un rayonnement laser afin d'observer la fluorescence émise lors de la désexcitation. Il s'agit d'un phénomène de courte durée dont le profil temporel peut être ajusté par une décroissance exponentielle. On se place dans des conditions expérimentales pour obtenir une intensité de fluorescence proportionnelle à la concentration de l'espèce sondée.

Le couplage fut rendu possible par la géométrie du réacteur qui possède six ouvertures principales ainsi que par la disposition et la compacité de la cavité optique du spectromètre CW-CRDS. Le montage est illustré par la figure 5.1. Dans la configuration LIF, le faisceau du laser excimère est dirigé dans le réacteur selon l'axe y pour croiser la radiation excitatrice émise selon l'axe x . Ce rayonnement impulsionnel est fourni par un laser à colorant *Quantel TDL50* pompé par un laser *Nd :YAG Quantel YG 781C* employé à une fréquence de 10 Hz. Ce type de laser bénéficie d'une grande accordabilité ; la gamme spectrale accessible va dépendre du colorant utilisé et la fréquence émise est sélectionnée grâce à un réseau placé dans la cavité laser. À la verticale du volume sondé est placé un photomultiplicateur *Hamamatsu R928* qui détecte les photons émis par la fluorescence. Dans ce but, deux lentilles plans-convexes en quartz de focale 5 cm sont placées entre le volume de mesure et le photomultiplicateur. Un filtre interférentiel est également positionné en amont du détecteur pour réduire l'intensité du signal dû à la diffusion des rayonnements laser.

Le signal de fluorescence, amplifié et converti en tension par le photomultiplicateur, est visualisé sur l'oscilloscope numérique *Tektronix TDS 5052* tandis que sa

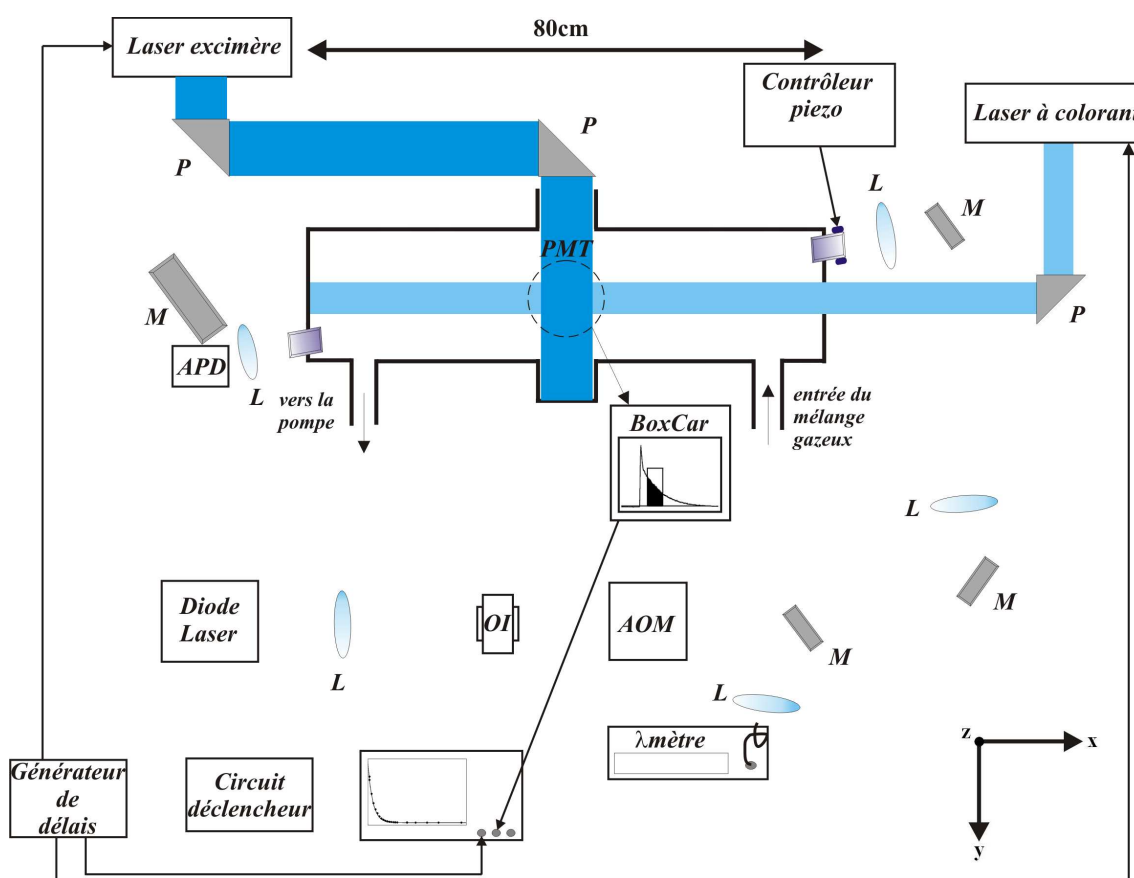


FIG. 5.1 – Schéma du dispositif en configuration LIF. En comparant ce montage à celui illustré par la figure 3.4 du chapitre 3, on s'aperçoit que seul le premier prisme de renvoi du laser excimère est ajouté.

quantification est réalisée par un boxcar moyennneur *EG&G 4121B*. Pour ce faire, un intervalle de temps est fixé par l'expérimentateur pendant lequel le signal de fluorescence est intégré (voir figure 5.2).

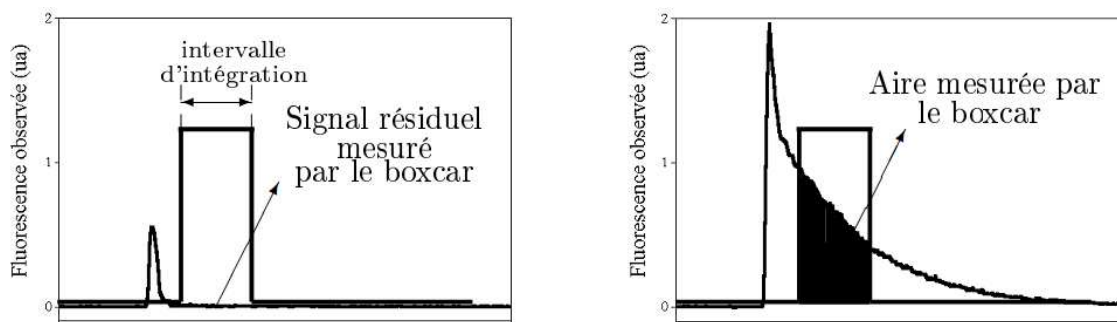


FIG. 5.2 – Intégration du signal de fluorescence par le boxcar en l'absence et en présence de radicaux [38].

Le boxcar est déclenché par la radiation excitatrice *via* une photodiode. La valeur résultante est le rapport de l'aire mesurée par la largeur de la fenêtre temporelle. Le signal de sortie est de type analogique ± 10 V ; il est collecté par la carte d'acquisition *National Instruments PCI6221* pour être traité par ordinateur. Le générateur de délais *Princeton Applied Research Model 9650* permet de fixer l'intervalle de temps Δt entre le tir de photolyse intervenant au temps t_0 et l'impulsion d'excitation. Le schéma 5.3 présente l'organisation du dispositif de LIF.

Le contrôle du dispositif de LIF et le traitement de ses signaux étaient précédemment réalisés par un programme écrit en Quickbasic exécuté par un ordinateur de type PC âgé d'environ 15 ans. Il nous sembla indispensable de mettre à jour ce matériel pour notamment contrôler les techniques de LIF et de CW-CRDS avec la même machine ainsi que pour centraliser les données issues de leurs mesures. Nous avons donc écrit un programme sous LabVIEW 7.1 afin de gérer le contrôle et l'acquisition des mesures LIF. Beaucoup plus simple que les instruments virtuels développés pour la CW-CRDS, la principale tâche de l'algorithme est de générer une liste de délais Δt à partir des données entrées par l'utilisateur (délai maximale de la fenêtre de mesure, résolution temporelle) et d'appliquer ces délais séquentiellement au générateur de délais. Pour chacune de ces valeurs de temps, le VI va récupérer la mesure d'intensité de la fluorescence *via* le boxcar. La figure 5.4 illustre cette procédure.

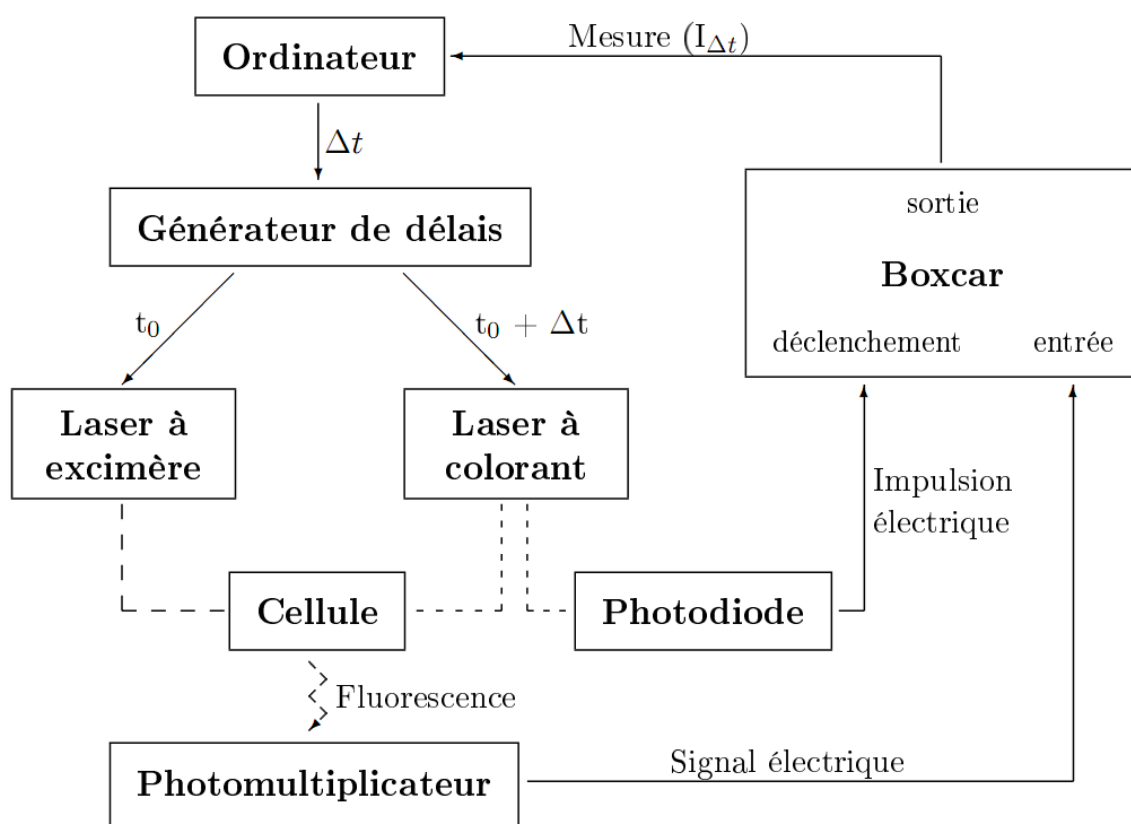


FIG. 5.3 – Illustration du rôle de chaque élément dans une mesure par LIF [38].

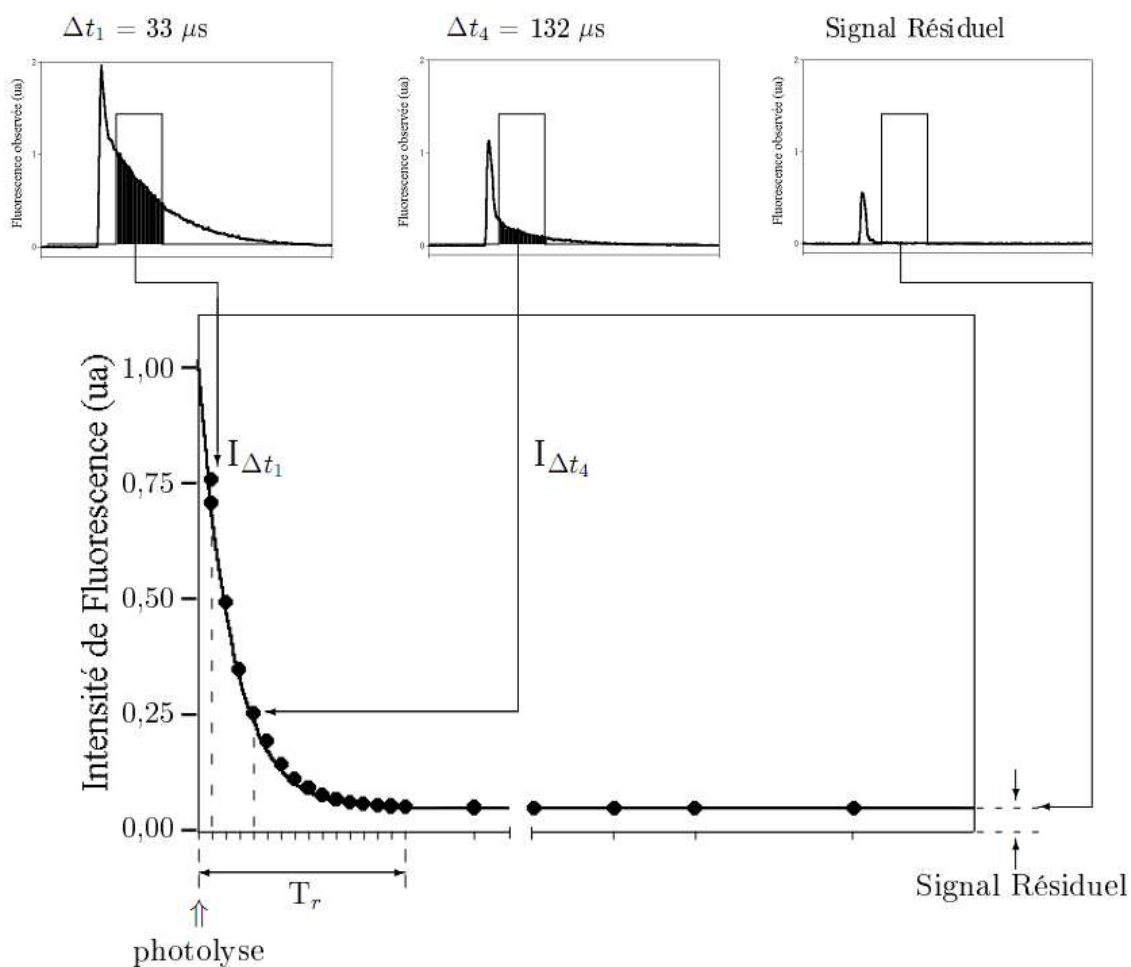


FIG. 5.4 – Mesure cinétique effectuée par LIF [38].

Le passage du dispositif de la configuration LIF à la configuration CRDS nécessite quelques changements dont :

- la translation du miroir de renvoi de l'excimère ;
- la reconfiguration du générateur de délais ;
- la reconfiguration de l'oscilloscope.

L'opération demande entre 10 et 20 min sans que soit nécessaire aucune modification des paramètres expérimentaux.

La fluorescence induite par laser est une technique de détection sensible du radical OH offrant une relative facilité d'installation. Cependant, ses mesures sont relatives et nécessitent donc un étalonnage pour extraire la concentration du radical. De plus, de nombreux paramètres expérimentaux doivent être maîtrisés et régulièrement contrôlés pour effectuer une mesure fiable (longueur d'onde d'excitation stable, photomultiplicateur non saturé, prise en compte du temps de vie de la fluorescence

dans les conditions de travail, alimentation du photomultiplicateur stable, etc). La longueur d'onde d'excitation du radical est de 308 nm. Nous avons précédemment entrepris de travailler à 282 nm de manière à filtrer aisément la lumière diffusée de la radiation excitatrice mais le SOCl₂, qui est le composé que nous voulons finalement étudier, fluoresce à cette fréquence.

Afin d'étalonner l'intensité de fluorescence de OH, nous avons utilisé la photodissociation de H₂O₂ à 248 nm comme source de OH. Cette approche permet de déduire la concentration initiale de OH formés à chaque impulsion de photolyse à partir du profil temporel de HO₂ obtenu par CW-CRDS dans les mêmes conditions. Cependant, pour que la procédure aboutisse à une valeur fiable, le mécanisme de photodissociation intervenant doit être parfaitement connu et c'est pourquoi nous avons tenu à lever certains doutes concernant la photolyse de H₂O₂ à 248 nm.

5.2 Formation de HO₂ issue de la photodissociation de H₂O₂ à 248 nm

La photodissociation du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ peut intervenir à 248 nm selon trois différentes voies :



Les rendement quantiques liés à ces différentes voies furent étudiés par deux groupes. Vaghjani et Ravishankara [130] mesurèrent en 1990 les rendements quantiques de OH, O et H relativement aux valeurs connues des rendements quantiques de la photolyse de O₃ et de CH₃SH. Ils déterminèrent $\Phi_1 = 2.09 \pm 0.36$, $\Phi_2 < 0.002$ et $\Phi_3 < 0.0002$ pour respectivement OH, O et H. En 1993, Schiffman *et al.* [115] mesurèrent le rendement quantique de OH *via* une mesure absolue d'absorbance employant une source laser IR à haute résolution. Ils annoncèrent $\Phi_1 = 1.58 \pm 0.23$. L'écart séparant ces deux valeurs de Φ_1 ne put être expliqué de façon satisfaisante. La même année, Inagaki *et al.* publièrent les résultats provenant de leurs mesures des profils Doppler de l'hydrogène atomique H formé par photodissociation de H₂O₂ à 193 nm. Ils déduisirent que l'état A¹A était à l'origine de la formation de ce frag-

ment, le même état qui fut désigné impliqué dans la formation des radicaux OH à 248 nm [43] et également partiellement à 193 nm [51]. Ainsi, dans la dernière mise à jour de l'IUPAC concernant la photolyse de H₂O₂ [63], un rendement quantique $\Phi_1 = 2$ est recommandé pour OH pour une longueur d'onde de photolyse $\lambda > 230$ nm. Cependant, il est également statué un besoin urgent de travaux supplémentaires afin de lever les incertitudes liées aux divergences des résultats précédemment publiés.

Dans cet objectif, nous avons employé notre dispositif de photolyse laser couplée à la CW-CRDS pour observer la formation de HO₂ suite à la photolyse de H₂O₂ à 248 nm. Nous avons détecté le radical HO₂ à 6638.20 cm⁻¹ (*i.e.* au sommet de la raie la plus intense de la bande $2\nu_1^1$) entre 0 et 20 ms après l'impulsion de photolyse. Les conditions expérimentales de cette étude ont permis d'obtenir une limite de détection inférieure à celle précédemment annoncée dans le chapitre 4. En effet, la valeur de la concentration minimum détectable ($S/N = 1$, pas de moyennage) $[\text{HO}_2]_{\min} = 6.5 \times 10^{10}$ cm⁻³ calculée pour P = 50 torr et $\tau_0 = 40$ μ s décroît jusqu'à $[\text{HO}_2]_{\min} = 4.0 \times 10^{10}$ cm⁻³ pour P = 25 torr et $\tau_0 = 70$ μ s. Diminuer la pression de 50 à 25 torr permet d'augmenter la section efficace d'absorption à 6638.20 cm⁻¹ de respectivement 2.72 à 3.40×10^{-19} cm² et travailler sans méthanol, molécule qui présente une large bande d'absorption dans cette gamme spectrale, permet d'augmenter le temps de déclin τ_0 en l'absence de HO₂ jusqu'à 70 μ s.

Les profils typiques obtenus lors de cette étude sont illustrées par la figure 5.5. Il s'agit du profil temporel de la concentration de HO₂ résultant de la photodissociation de H₂O₂ à 248 nm et à 25 torr. Comme détaillé dans le chapitre 3, chaque point de la cinétique est extrait de l'ajustement du temps de déclin d'une décroissance individuelle qui est associée à la valeur de délai pour laquelle elle est enregistrée. Le H₂O₂ présent dans le réacteur est obtenu *via* un système de bulleur contenant une solution liquide de H₂O₂ concentrée à 50 % par laquelle passe une partie du flux d'hélium. Le profil de concentration illustré en rouge en figure 5.5 correspond à l'emploi d'hélium comme gaz tampon, 10 torr d'hélium furent remplacés par de l'oxygène pour le profil en bleu.

¹voir l'étude en section 4.1

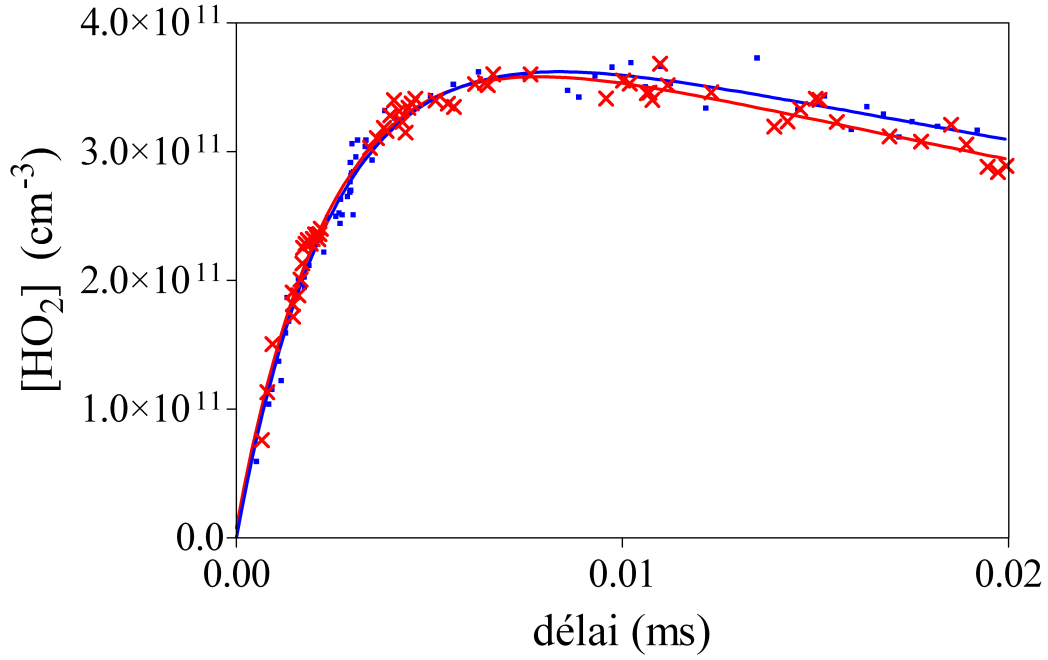
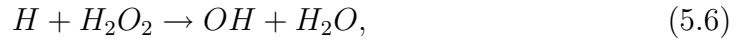
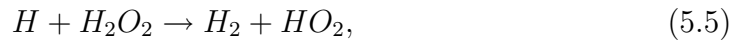
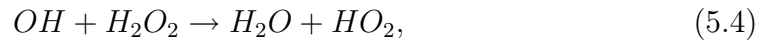


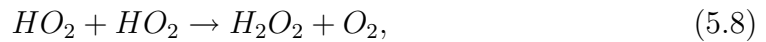
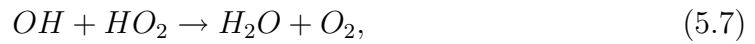
FIG. 5.5 – Profils temporels de $[HO_2]$ suite à la photolyse de H_2O_2 à 248 nm avec : $[H_2O_2]_0 = (2.4 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[OH]_0 = (4.7 \pm 0.1) \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et $E_{248nm} = 40 \text{ mJ}$. En rouge : 25 torr He. En bleu : 15 torr He et 10 torr O_2

Le système réactionnel intervenant suite à la photodissociation est :

Formation



Consommation



Les constantes de vitesse de ces réactions sont bien connues et des recommandations furent publiées récemment [6]. L'ajustement des profils de HO₂ enregistrés permet ainsi de déterminer les concentrations initiales de H₂O₂ et de OH ; pour la cinétique présentée en rouge en figure 5.5, le meilleur ajustement correspond à [H₂O₂]₀ = (2.4 ± 0.1) × 10¹⁴ cm⁻³, [OH]₀ = (4.7 ± 0.1) × 10¹¹ cm⁻³ et [HO₂]₀ = (3 ± 10) × 10⁹ cm⁻³. La décroissance aux longs délais fut la mieux ajustée pour $k_{diff} = 19 \text{ s}^{-1}$ et est très majoritairement due à la diffusion des radicaux HO₂ hors du volume sondé. La réaction de HO₂ avec lui-même est trop lente à nos concentrations pour être importante. La différence observée entre les concentrations initiale de OH et maximale de HO₂ peut être attribuée de façon égale à deux processus : la diffusion et la réaction (5.7) très rapide, non négligeable malgré les faibles concentrations de radicaux. Un ensemble de huit acquisitions, dont les concentrations initiales de réactifs furent variées, a été réalisé. À chaque mesure, le rapport entre la concentration initiale [HO₂]₀ extraite du meilleur ajustement des données expérimentales et la concentration [OH]₀ issue de la voie (5.1) fut toujours inférieure à 1%. Cette valeur constitue le rendement de la voie (5.3).

Pour mettre en évidence une éventuelle participation des voies (5.2) et (5.3), nous avons réalisé des mesures pour étudier l'influence de l'oxygène : le profil illustré en bleu dans la figure 5.5 en est un résultat. Dans ces conditions, les atomes H issue de la voie (5.2) sont convertis en HO₂ selon la réaction :



en quelques 100 μs [6] (*i.e.* instantanément à notre échelle de temps)². Cependant, même dans ces conditions, la concentration initiale de HO₂ estimée est toujours inférieure à 1% de celle du radical OH. Aux longues valeurs de délai, on constate une décroissance plus lente ($k_{diff} = 11 \text{ s}^{-1}$) toujours observée lorsque l'on a remplacé l'hélium par l'oxygène et qui est attribuée à une diffusion plus lente. De ces mesures, nous avons conclu à un rendement quantique de la formation d'atomes H à partir de la photolyse de H₂O₂ à 248 nm égal à $\Phi_3 < 0.01$.

Une contribution de la réaction (5.2) dans le processus de photodissociation serait également mise en évidence par les profils de HO₂ enregistrés. En l'absence d'oxygène, les atomes O(¹D) réagiraient avec H₂O et H₂O₂, menant finalement à la formation de HO₂. En revanche, en présence d'oxygène, la voie prédominante se-

²Il est à noter que les atomes H sont également convertis en HO₂ en l'absence de O₂ par (5.5) ou par (5.6) suivie de (5.4), mais à une échelle de temps beaucoup plus longue

rait le quenching vers l'état O(³P) avec une formation consécutive d'ozone ayant pour conséquence une diminution de la formation de HO₂. Les valeurs de concentration maximale de HO₂ déterminées lors de ces séries de mesures ont toujours été identiques dans un intervalle d'incertitude inférieure à 2%, que ce soit avec ou sans oxygène. Nous en avons conclu un rendement quantique pour la voie (5.2) étant $\Phi_2 < 0.02$.

Pour conclure, nous pouvons affirmer que les résultats rapportés sont en très bon accord avec les travaux de Vaghjiani et Ravishankara [130]. En revanche, ils ne confirment pas la valeur $\Phi_1 = 1.58 \pm 0.23$ publiée par Schiffman *et al.* [115]. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication [124].

5.3 Étalonage des signaux de fluorescence de OH *via* la cinétique de HO₂

En outre de la confirmation que la photodissociation de H₂O₂ à 248 nm s'effectue très majoritairement selon la voie (5.1), la section 5.2 nous a montré qu'il était possible d'extraire les valeurs de concentrations initiales de H₂O₂ et de OH à partir des profils temporels de concentration de HO₂. Pour parvenir à ce résultat, deux conditions sont à réunir :

- la détection de HO₂ doit être quantitative et résolue dans le temps, ce qui est réalisée grâce à la CW-CRDS ;
- le mécanisme réactionnel intervenant dans le réacteur et aboutissant à ces profils doit être parfaitement connu, ce qui est le cas pour la photolyse de H₂O₂ grâce à la simplicité du processus et aux travaux effectués antérieurement [130, 115, 124].

5.3.1 Détermination du rapport [OH]/[H₂O₂] par CW-CRDS

Comme nous l'avons mentionné et illustré précédemment (voir figure 5.5), l'ajustement des profils expérimentaux de HO₂ par des profils obtenus par modélisation permet de déterminer les concentrations initiales de H₂O₂ et de OH. En effet, comme les constantes de vitesse des réactions impliquées sont connues [6], on va ajuster les concentrations initiales des réactifs et la constante de vitesse de la diffusion pour décrire au mieux les profils mesurés. De cette manière, on obtient le rapport

$[\text{OH}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ nous indiquant le rendement de la formation de OH dans nos conditions expérimentales. Ce rapport est lié à la fluence du rayonnement de photolyse et est indépendant de la concentration de H_2O_2 . Afin de le déterminer, nous avons enregistré trois profils de HO_2 de façon similaire à ceux présentés par la figure 5.5 avec trois concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ différentes correspondant à trois valeurs de débit du flux d'hélium passant dans le bulleur contenant la solution de H_2O_2 . Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.1.

débit ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	$[\text{OH}]$ (cm^{-3})	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (cm^{-3})	$[\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$
40	$8,9 \times 10^{11}$	$1,9 \times 10^{15}$	$4,7 \times 10^{-3}$
60	$1,4 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{15}$	$4,7 \times 10^{-3}$
80	$1,8 \times 10^{12}$	$3,7 \times 10^{15}$	$4,9 \times 10^{-3}$

TAB. 5.1 – Tableau des mesures pour le calcul du rapport $[\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Nous avons donc déterminé que, dans nos conditions expérimentales, la concentration initiale de OH était environ égale à $4,7 \times 10^{-3}$ celle de H_2O_2 . Cette valeur est à associer à l'énergie du rayonnement laser de photolyse mesurée en amont du réacteur $E_{\text{photolyse}} = 140 \text{ mJ}$ par impulsion.

5.3.2 Mesure des profils de $[\text{OH}]$ par LIF

Le dispositif présenté en section 5.1 nous permet de mesurer les profils de $[\text{OH}]$ par LIF après photodissociation de H_2O_2 à 248 nm.

Dans ce but, la première étape fut d'enregistrer le spectre de fluorescence du radical afin de choisir par la suite une raie d'excitation pour les mesures cinétiques. Le résultat de ce travail est illustré par la figure 5.6. Ce spectre fut enregistré à 25 torr en utilisant un délai $\Delta t = 2 \mu\text{s}$ entre l'impulsion du laser excimère et celle du laser à colorant.

Nous avons par la suite travaillé au sommet de la raie centrée à 308 nm car son intensité et l'absence de chevauchement avec une autre raie en font un choix idéal. Ainsi, comme pour HO_2 , nous avons effectué des mesures de profils temporels de OH à différentes concentrations de H_2O_2 . Pour chaque valeurs de concentrations, cinq profils furent enregistrés et la constante de vitesse k' obtenu constitue la moyenne des cinq valeurs de k' mesurées. Trois décroissances typiques normalisées en intensité de fluorescence sont présentées par la figure 5.7.

La décroissance observée est due à la consommation de OH selon la réaction (5.4)

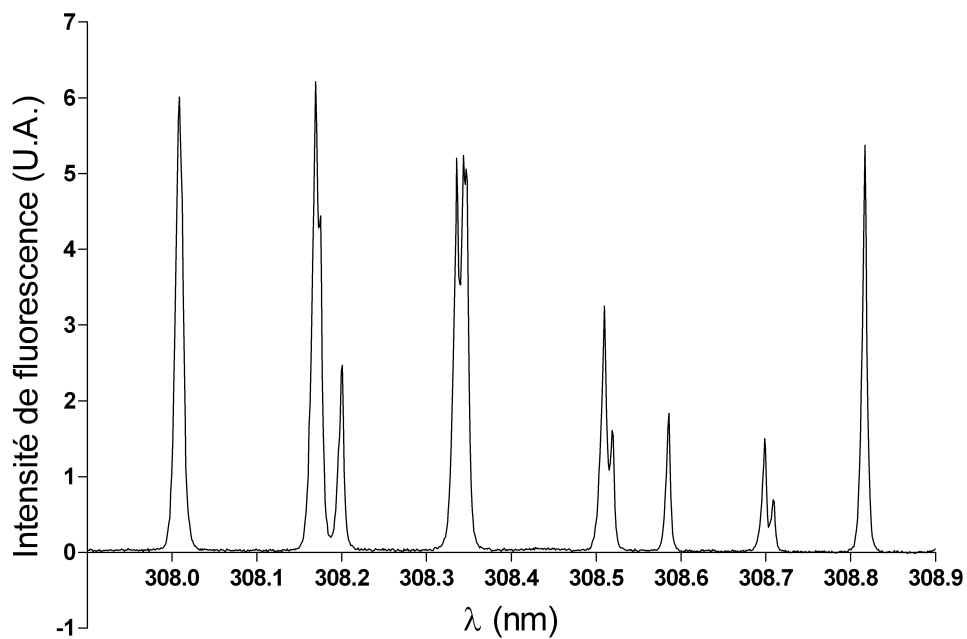


FIG. 5.6 – Spectre de fluorescence de OH aux alentours de 308 nm.

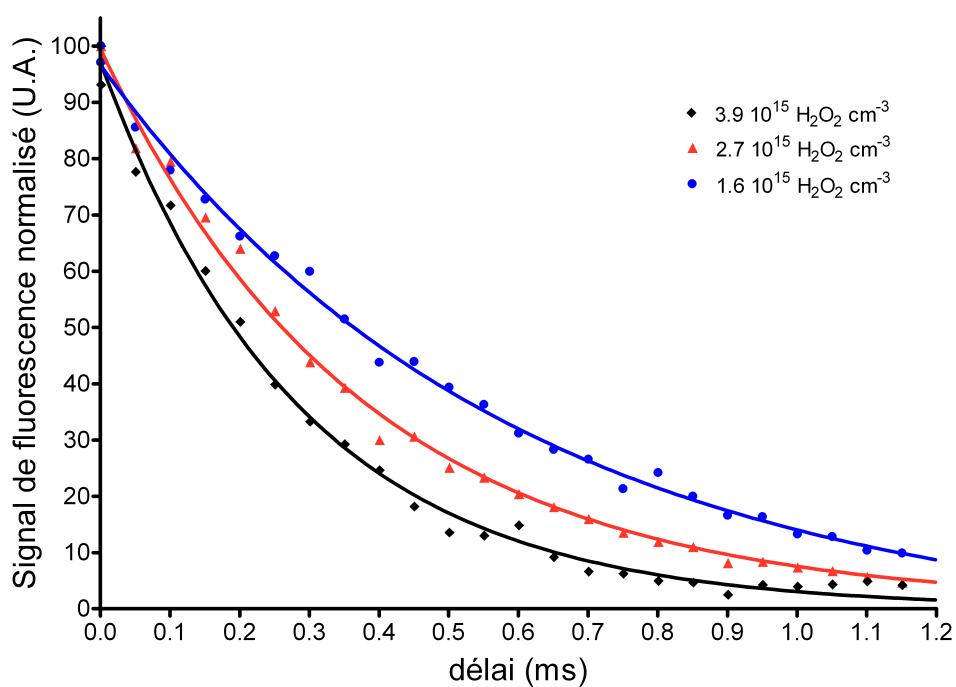


FIG. 5.7 – Profils temporels de [OH] normalisés en intensité de fluorescence pour différentes [H₂O₂].

que nous pouvons exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{d[OH]}{dt} &= -k \cdot [OH] \cdot [H_2O_2] \\ \frac{d[OH]}{dt} &= -k' \cdot [OH] \end{aligned}$$

avec $k' = k \cdot [H_2O_2]$. H_2O_2 étant en excès, sa concentration peut être estimée constante. À partir de la constante de vitesse connue $k = 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et de la mesure de k' , on calcule pour chaque valeur de débit la concentration $[H_2O_2]$ correspondante comme présenté par le tableau 5.2.

débit ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	k' (s^{-1})	$[H_2O_2]$ (cm^{-3})
40	2642	$1,6 \times 10^{15}$
60	4546	$2,7 \times 10^{15}$
80	6642	$3,9 \times 10^{15}$

TAB. 5.2 – Tableau des mesures pour le calcul de $[H_2O_2]$ par LIF.

En outre de la concentration de H_2O_2 , nous réalisons également par LIF une mesure relative de la concentration $[OH]$ puisque l'intensité du signal de fluorescence est proportionnelle à celle-ci. Dans ce but, une approche pourrait être de se placer au sommet de la raie et de mesurer l'intensité pour différentes concentrations de précurseur. Cependant, les raies d'excitation du radical OH sont très fines par rapport à la stabilité en longueur d'onde de notre laser à colorant. Ce type de mesure serait approximatif puisque la dérive non contrôlée de la longueur d'onde biaiserait la mesure. Pour réduire les incertitudes, nous avons opté pour l'enregistrement complet de la raie d'excitation – avec $\Delta t = 2 \mu\text{s}$ – pour chaque valeur de concentration de $[H_2O_2]$ (figure 5.8). L'intensité de la fluorescence est alors mesurée *via* l'intégration de la raie balayée aboutissant à une valeur de l'aire de cette raie. Cette valeur est corrigée – multipliée – par la valeur de la durée de vie de la fluorescence qui varie avec $[H_2O_2]$, $[H_2O]$ ou le "quenching".

débit ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	durée de vie de la fluorescence (ns^{-1})	Aire (U.A.)	Aire _{corrigée} (U.A.)
40	315	50	15750
60	329	98	32242
80	334	130	43420

TAB. 5.3 – Tableau des mesures des aires de la raie de fluorescence pour différentes $[H_2O_2]$.

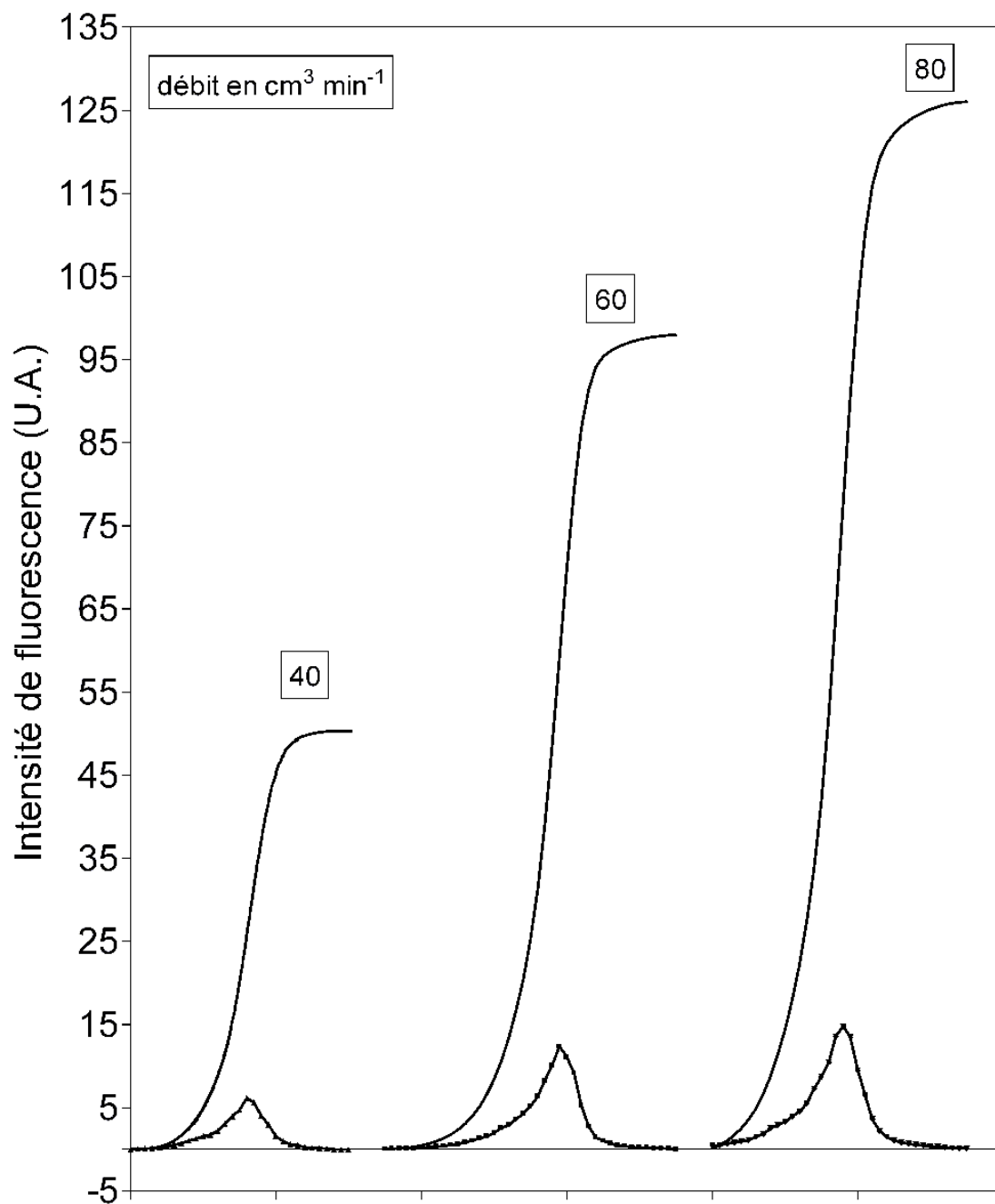


FIG. 5.8 – Enregistrement de la raie d'excitation centrée à 308 nm à différentes valeurs de concentrations de [H₂O₂]. La courbe d'intégration de chaque raie est présentée.

À la suite de nos mesures par LIF, nous disposons donc pour chaque valeur de débit un couple de valeurs associant, d'une part, l'aire de la raie proportionnelle à [OH] et, d'autre part, la concentration [H₂O₂] obtenue à partir du profil temporel. Cependant, nous avons vu par le biais des profils de [HO₂] que, pour ce système chimique, le rapport [OH]₀/[H₂O₂] = 4,7 × 10⁻³ pour une énergie E_{photolyse} = 140 mJ par impulsion. En configuration LIF, ce rapport doit être corrigé puisque nous mesurons à l'entrée du réacteur E_{photolyse} = 58 mJ par impulsion. Cette diminution est due à l'emploi d'un jeu de prismes au lieu du miroir de renvoi afin de guider le faisceau de photolyse au sein du réacteur. Nous obtenons alors :

$$[OH]_0 = 1.9 \times 10^{-3} [H_2O_2] \quad (5.11)$$

Cette relation nous permet finalement de calculer, pour chaque valeur de débit en H₂O₂, la concentration [OH]₀ et de tracer la droite d'étalonnage de la figure 5.9 nous permettant de convertir une valeur d'aire de raie mesurée dans les mêmes conditions expérimentales par LIF en une valeur de concentration en OH. Cette figure met en

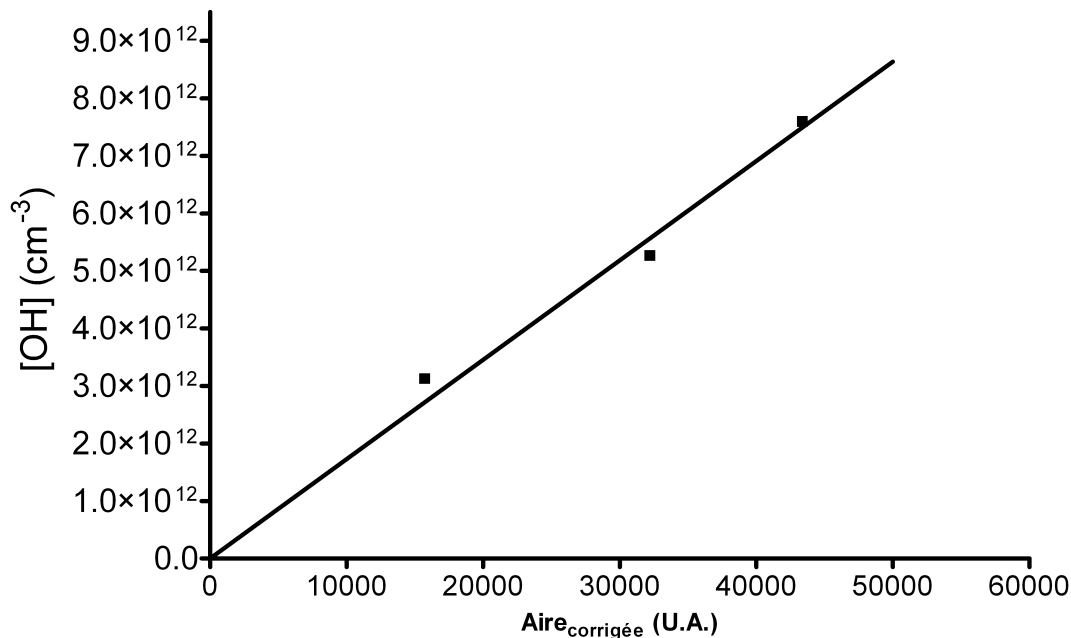


FIG. 5.9 – Droite d'étalonnage [OH] = f(Aire_{corrigée}).

évidence la relation linéaire entre l'aire de la raie d'excitation de OH enregistrée et la concentration de [H₂O₂] convertie en [OH]₀ grâce aux mesures effectuées par

CW-CRDS.

Il est difficile de chiffrer la précision de l'étalonnage effectué mais il apparaît évident que plusieurs sources d'incertitude viennent l'entacher. Comme le système est relativement simple, le nombre de réactions à prendre en compte est limité et le mécanisme bien maîtrisé : nous estimons négligeable l'erreur liée à l'établissement du mécanisme. En revanche, la première source d'incertitude provient de l'ajustement des profils de HO₂ permettant d'extraire la valeur du rapport $[\text{OH}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]$. En outre de l'incertitude apportée par les mesures CW-CRDS elles-mêmes, une autre source résulte du transfert de la LIF à la CW-CRDS. Bien que les conditions expérimentales soient gardées identiques et que le changement d'énergie du rayonnement parvenant au réacteur soit pris en compte, le volume sondé est différent : pour la CRDS, nous sondons les radicaux HO₂ dans le volume d'une longueur égale à 37 cm défini par l'intersection des rayonnements de photolyse et intra-cavité alors que les radicaux OH sont détectés dans un volume restreint au centre du réacteur. Le H₂O₂ étant une molécule facilement décomposée sur les surfaces métalliques, nous avons réalisé des tests afin de vérifier l'homogénéité du volume sondé – concentrations de H₂O₂ et donc de HO₂ uniformes sur l'intégralité du chemin d'absorption – en configuration CRDS. Dans ce but, nous avons obturé successivement la moitié droite de la fenêtre d'entrée du faisceau de photolyse puis la moitié gauche. Cela revient à photolyser le volume près de l'entrée des gaz pour le premier cas et près de la sortie pour le second. Dans le cas d'une décomposition importante de H₂O₂ pendant son passage dans le réacteur, nous aurions détecté une concentration de HO₂ plus importante près de l'entrée des gaz. Or la reproductibilité des signaux obtenus fut trouvée excellente, quelque soit le volume sondé. Ensuite, la conversion de la constante de vitesse k' en $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est affectée par l'incertitude des mesures cinétiques par LIF et de la constante de vitesse k . La mesure de l'intensité de fluorescence, proportionnelle à $[\text{OH}]$, est réalisée par une mesure d'aire plutôt qu'une mesure d'intensité à longueur d'onde fixe pour contourner les incertitudes liées aux dérives de fréquence du laser à colorant. Enfin, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est convertie en $[\text{OH}]_0$ grâce au rapport déterminée par CW-CRDS et la régression linéaire permet d'obtenir le coefficient de calibrage donné par la pente.

Chacune de ces étapes affecte la procédure d'étalonnage et le coefficient finalement trouvé est valable uniquement pour les conditions expérimentales avec lesquelles il est obtenu.

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons affirmer avoir atteint l'objectif initial qui était de remettre en place le dispositif de LIF. En effet, à l'issue de ce travail, nous disposons d'un réacteur couplé, d'une part, à la photolyse laser pour générer des espèces radicalaires et, d'autre part, aux techniques de CW-CRDS et de LIF pour doser respectivement les radicaux HO₂ et OH. Ce travail s'est fait en trois étapes : la restauration du système lui-même, l'étude cinétique de H₂O₂ comme précurseur de OH et le développement d'une procédure d'étalonnage.

Comme tous les éléments de la LIF étaient déjà présents auparavant, la première étape fut rapide et facilitée par la géométrie du réacteur ainsi que par la compacité de la cavité optique mise en place. Dans un deuxième temps, l'emploi de H₂O₂ comme précurseur de OH permit de déterminer les rendements quantiques des différentes voies de photodissociation envisageables levant dans le même temps les incertitudes qui planaient sur ce mécanisme. Enfin, la dernière étape a montré qu'il était possible d'étalonner l'intensité des signaux de fluorescence pour la relier à la concentration de OH à partir des profils de concentration de HO₂ mesurés par CW-CRDS.

La complémentarité de ces techniques est actuellement employée pour l'étude de la photodissociation du SOCl₂ à 248 nm en présence de méthanol et d'oxygène. Comme mentionné dans le chapitre 4, ce système est reconnu pour être une source efficace de HO₂ [19] mais les profils temporels de HO₂ acquis par CW-CRDS nous ont indiqués une consommation du radical autre que par la réaction avec lui-même. Des expériences complémentaires sur le même système furent réalisées en collaboration avec le laboratoire PhLAM. La détection du formaldéhyde H₂CO par diode laser accordable (voir la présentation en introduction du manuscrit) ainsi que des calculs ab-initio nous laissent penser que la réaction SOCl+HO₂ mène à la formation d'un atome de Cl et d'un radical OH. L'enregistrement, pour ce même système, des profils de concentration de OH par LIF s'avérera être une information précieuse dans le but d'établir le mécanisme réactionnel. Ce travail est en cours.

Conclusion

Ce travail de thèse fut expérimental et pluridisciplinaire. Il s'articula en trois temps :

- une étape de prise d'informations concernant l'état de l'art des techniques de détection du radical HO₂ d'une part, et de la mesure d'absorbance par l'exploitation des cavités optiques de haute finesse d'autre part (d'octobre 2004 à avril 2005) ;
- une étape de conception et de réalisation du dispositif de CW-CRDS couplé à la photolyse laser (de mai 2005 à février 2006) ;
- et enfin une étape d'exploitation du système réalisé (de mars 2006 à mars 2007 concernant les travaux présentés dans ce mémoire).

L'organisation de ce manuscrit reflète cette chronologie.

Le **chapitre 1** est axé sur le radical HO₂. Nous avons brièvement abordé son rôle clé d'intermédiaire dans de nombreux mécanismes d'oxydation en combustion à basse température et dans l'atmosphère en soulignant notamment son interconversion avec le radical OH. Nous avons également dressé un inventaire des différentes techniques analytiques visant à détecter HO₂ au laboratoire ou directement dans l'atmosphère. La spectroscopie d'absorption a fait l'objet d'une description détaillée mentionnant notamment les données spectroscopiques publiées pour ce radical selon l'intervalle spectral considéré ainsi que les approches instrumentales empruntées. Il en résulte que le proche infrarouge est une région adaptée pour doser les radicaux HO₂ formés dans un réacteur.

Le **chapitre 2** est consacré à l'emploi des cavités optiques en tant que cellule à multiples passages visant à augmenter la longueur du chemin d'absorption d'un spectromètre. Dans un premier temps, nous avons introduit les notions nécessaires à la compréhension du fonctionnement de ce type de résonateur. Ensuite, les principales approches exploitant une cavité de haute finesse pour mesurer un signal d'absorbance furent présentées, plus particulièrement celles ayant permises une détection

résolue dans le temps. Une discussion concernant l'usage de ces dispositifs en cinétique chimique nous a mené vers le choix de la CW-CRDS à résonance par passage pour effectuer la détection du radical HO₂ dans notre réacteur de photolyse.

Le **chapitre 3** décrit le dispositif de photolyse laser couplée à la CW-CRDS mis en place au laboratoire. Il s'agit d'un montage original qui permet de doser le radical HO₂ sans aucune conversion chimique avec une sensibilité ultime. Plus généralement, nous avons démontré la faisabilité de l'usage de la CW-CRDS à résonance par passage pour des applications de cinétique chimique en développant notamment plusieurs protocoles d'acquisitions. Les différents appareils du montage constituent un réseau centralisé vers l'ordinateur. Le contrôle et l'acquisition sont assurés *via* un ensemble d'instruments virtuels développés sous *LabVIEW 7.1*.

Le **chapitre 4** présente notre contribution à la base de données spectroscopiques du radical HO₂. Nous avons enregistré un spectre à haute résolution entre 6604 et 6696 cm⁻¹ dont les valeurs de section efficace furent publiées pour les cents raies les plus intenses. Ce travail fut indispensable puisque doser une espèce par spectroscopie d'absorption nécessite de connaître sa section efficace dans les conditions expérimentales. Toujours dans cet objectif, une deuxième étude fut consacrée au coefficient d'élargissement par l'air des raies d'absorption du radical HO₂. Ce paramètre est utilisé pour les mesures aéroportées sondant l'atmosphère, sa connaissance est primordiale afin d'extraire des spectres enregistrés la concentration du radical HO₂. L'étude de 34 raies d'absorption affichant des nombres quantiques rotationnels compris entre 3 et 10 permet de montrer que le coefficient d'élargissement décroît lorsque ce nombre augmente.

Le **chapitre 5** est tourné vers le radical OH et sa détection par la fluorescence induite par laser. Nous avons remis en place le système en adaptant sa configuration pour rendre aisé et rapide le passage de la CW-CRDS à la LIF et réciproquement. Afin d'étalonner les signaux de fluorescence et ainsi obtenir la concentration des radicaux OH, nous avons établi une procédure utilisant le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ comme précurseur. À la suite de ce travail, nous disposons d'un réacteur de photolyse couplé à deux techniques de détection complémentaires. En enregistrant, dans les mêmes conditions expérimentales, les profils temporels de concentration des radicaux HO₂ par CW-CRDS et OH par LIF, la compréhension de nombreux mécanismes d'oxydation devient accessible.

À l'issue de ce travail de thèse, les objectifs initialement fixés ont été atteints. Nous avons réuni les deux éléments nécessaires au dosage par spectroscopie d'ab-

sorption des radicaux HO₂ formés dans notre réacteur : un spectromètre de haute sensibilité et la connaissance de son spectre d'absorption dans la région exploitée. Nous pouvons considérer ce travail comme une étape préliminaire à l'étude de la réactivité du radical HO₂ qui est l'intérêt premier de notre équipe. Dans ce but, une nouvelle thèse commencera en septembre 2007 afin d'exploiter au mieux le dispositif mis en place. Elle s'intéressera notamment au mécanisme réactionnel des radicaux acétyle peroxy CH₃C(O)O₂, formés par la dégradation de nombreux COV émis dans la troposphère [68], avec les radicaux HO₂.

Bibliographie

- [1] D. Z. ANDERSON, J. C. FRISCH et C. S. MASSER – « Mirror reflectometer based on optical cavity decay time », *Applied Optics* **23** (1984), p. 1238–1245.
- [2] M. C. ARIAS et D. R. HASTIE – « Radical chemistry at the SONTOS site in rural Ontario », *Atmospheric Environment* **30** (1996), p. 2167–2175.
- [3] D. B. ATKINSON et J. W. HUDGENS – « Chemical kinetic studies using ultraviolet cavity ring-down spectroscopic detection : Self-reaction of ethyl and ethylperoxy radicals and the reaction $O_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5O_2$ », *Journal of Physical Chemistry A* **101** (1997), no. 21, p. 3901–3909.
- [4] D. B. ATKINSON et J. L. SPILLMAN – « Alkyl peroxy radical kinetics measured using near-infrared cw-cavity ring-down spectroscopy », *Journal of Physical Chemistry A* **106** (2002), p. 8891–8902.
- [5] D. ATKINSON, J. HUDGENS et A. ORR-EWING – « Kinetic studies of the reactions of IO radicals determined by cavity ring-down spectroscopy », *Journal of Physical Chemistry A* **103** (1999), no. 31, p. 6173–6180.
- [6] R. ATKINSON, D. BAULCH, R. COX, J. CROWLEY, J. HAMPSON, R.F, R. HYNES, R. JENKIN, M. ROSSI et J. TROE – « Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : volume 1 gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x , and SO_x , species. », *Atmospheric Chemistry and Physics* **4** (2004), p. 1461–1738.
- [7] D. R. BATES et M. NICOLET – « The photochemistry of atmospheric water vapor », *Journal of Geophysical Research* **55** (1950), p. 301–327.
- [8] K. H. BECKER, E. H. FINK, A. LEISS et U. SCHURATH – « A study of the near infrared emission bands of the hydroperoxyl radical at medium resolution », *Chemical Physics Letters* **54** (1978), p. 191–196.
- [9] Y. BEERS et C. J. HOWARD – « The microwave spectrum of HO_2 near 65 Ghz », *Journal of Chemical Physics* **63** (1975), no. 10, p. 4212–4216.

- [10] G. BERDEN, R. PEETERS et G. MEIJER – « Cavity ring-down spectroscopy : Experimental schemes and applications », *International Reviews in Physical Chemistry* **19** (2000), p. 565–607.
- [11] A. BOYD, P.-M. FLAUD, N. DAUGEY et R. LESCLAUX – « Rate constants for $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ reactions measured under a large excess of HO_2 », *Journal of Physical Chemistry A* **107** (2003), no. 6, p. 818–821.
- [12] J. B. BURKHOLDER, P. D. HAMMER, C. J. HOWARD, J. P. TOWLE et J. M. BROWN – « Fourier transform spectroscopy of the ν_2 and ν_3 bands of HO_2 », *Journal of Molecular Spectroscopy* **151** (1992), p. 493–512.
- [13] C. CANTRELL et D. STEDMAN – « A possible technique for the measurement of atmospheric peroxy radicals », *Geophysical Research Letters* **9** (1982), p. 846–849.
- [14] C. A. CANTRELL, R. E. SHETTER et J. G. CALVERT – « Comparison of peroxy radical concentrations at several contrasting sites », *Journal of the Atmospheric Sciences* **52** (1995), no. 19, p. 3408–3412.
- [15] C. A. CANTRELL, G. D. EDWARDS, S. STEPHENS, L. MAULDIN, E. KOSCIUCH, M. ZONDLO et F. EISELE – « Peroxy radical observations using chemical ionization mass spectrometry during TOPSE », *Journal of Geophysical Research* **108** (2003), no. D6, p. 8371.
- [16] T. CANTY, H. M. PICKETT, R. J. SALAWITCH, K. W. JUCKS, W. A. TRAUB, et J. W. WATERS – « Stratospheric and mesospheric HO_x : Results from Aura MLS and FIRS-2 », *Geophysical Research Letters* **33** (2006).
- [17] K. CHANCE, P. DE NATALE, M. BELLINI, M. INGUSCIO, G. DILONARDO et L. FUSINA – « Pressure broadening of the 2.4978 THz rotational lines of HO_2 by N_2 and O_2 », *Journal of Molecular Spectroscopy* **163** (1994), no. 1, p. 67–70.
- [18] K. V. CHANCE, W. A. TRAUB, D. G. JOHNSON, K. W. JUCKS, P. CIARPALLINI, R. A. STACHNIK, R. J. SALAWITCH et H. A. MICHELSEN – « Simultaneous measurements of stratospheric HO_x , NO_x , and Cl_x : Comparison with a photochemical model », *Journal of Geophysical Research* **101** (1996), p. 9031–9044.
- [19] A. CHICHININ, T. S. EINFELD, K.-H. GERICKE, J. GRUNENBERG, C. MAUL et L. V. SCHÄFER – « Photodissociation dynamics of SOCl_2 », *Physical Chemistry Chemical Physics* **7** (2005), p. 301–309.

- [20] L. E. CHRISTENSEN – « Laboratory studies of atmospherically important gas-phase peroxy radical reactions », Thèse, California Institute of Technology, 2002.
- [21] L. E. CHRISTENSEN, M. OKUMURA, S. P. SANDER, R. R. FRIEDL, C. E. MILLER et J. J. SLOAN – « Measurements of the rate constant of $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{N}_2$ using near-infrared wavelength-modulation spectroscopy and UV-visible absorption spectroscopy », *Journal of Physical Chemistry A* **108** (2004), p. 80–91.
- [22] L. E. CHRISTENSEN, M. OKUMURA, S. P. SANDER, R. J. SALAWITCH, G. C. TOON, B. SEN, J.-F. BLAVIER et K. W. JUICKS – « Kinetics of $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$: Implications for stratospheric H_2O_2 », *Geophysical Research Letters* **29** (2002).
- [23] L. E. CHRISTENSEN, M. OKUMURA, J. C. HANSEN, S. P. SANDER et J. S. FRANCISCO – « Experimental and ab initio study of the $\text{HO}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ complex : Thermodynamics and kinetics of formation », *Journal of Physical Chemistry A* **110** (2006), p. 6948–6959.
- [24] R. T. CLANCY, B. J. SANDOR, D. W. RUSCH et D. O. MUHLEMAN – « Microwave observations and modeling of O_3 , H_2O , and HO_2 in the mesosphere », *Journal of Geophysical Research* **99** (1994), p. 5465–5474.
- [25] K. C. CLEMITSHAW, L. J. CARPENTER, S. A. PENKETT et M. E. JENKIN – « A calibrated peroxy radical chemical amplifier for ground-based tropospheric measurements », *Journal Of Geophysical Research* **102** (1997), p. 25405–25416.
- [26] E. CLIFFORD, J. FARRELL, J. DESAIN et C. TAATJES – « Infrared frequency-modulation probing of product formation in alkyl + O_2 reactions : I. the reaction of C_2H_5 with O_2 between 295 and 698 K », *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000), no. 49, p. 11549–11560.
- [27] I. COURTILLOT, J. MORVILLE, V. MOTTO-ROS et D. ROMANINI – « Sub-ppb NO_2 detection by optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a blue diode laser », *Applied Physics B : Lasers and Optics* **85** (2006), p. 407–412.
- [28] R. A. COX et J. P. BURROWS – « Kinetics and mechanism of the disproportionation of hydroperoxyl radical in the gas phase », *Journal of Physical Chemistry* **83** (1979), p. 2560–2568.

- [29] M. A. CRAWFORD, T. J. WALLINGTON, J. J. SZENTE, M. M. MARICQ et J. S. FRANCISCO – « Kinetics and mechanism of the acetylperoxy + HO₂ reaction », *Journal of Physical Chemistry A* **103** (1999), no. 3, p. 365–378.
- [30] M. CRAWFORD, J. SZENTE, M. MARICQ et J. FRANCISCO – « Kinetics of the reaction between cyclopentylperoxy radicals and HO₂ », *Journal of Physical Chemistry A* **101** (1997), no. 29, p. 5337–5343.
- [31] J. CRONKHITE, R. STICKEL, J. NICOVICH et P. WINE – « Laser flash photolysis studies of radical-radical reaction kinetics : The HO₂ + BrO reaction », *Journal of Physical Chemistry A* **102** (1998), p. 6651–6658.
- [32] — , « Laser flash photolysis studies of radical-radical reaction kinetics : The HO₂ + IO reaction », *Journal of Physical Chemistry A* **103** (1999), no. 17, p. 3228–3236.
- [33] S. CRUNAIRE – « Développement d'un spectromètre cw-CRDS et son application à l'étude de mécanismes de réaction en chambre de simulation atmosphérique », Thèse, Université Lille I, 2005.
- [34] R. F. CURL et F. K. TITTEL – « Tunable infrared laser spectroscopy », *Annual Reports on the Progress of Chemistry* **98** (2002), p. 219–272.
- [35] C. C. DAVIS – *Lasers and electro-optics*, Cambridge University Press, 1996.
- [36] R. L. DE ZAFRA, A. PARRISH, P. M. SOLOMON et J. W. BARRETT – « A measurement of stratospheric HO₂ by ground-based millimeter-wave spectroscopy », *Journal of Geophysical Research* **89** (1984), p. 1321–1326.
- [37] A. DEEV – « Cavity ring-down spectroscopy of atmospherically important radicals », Thèse, California Institute of Technology, 2005.
- [38] E. DELBOS – « Application de la photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser à l'étude de la réactivité de radicaux de type vinoxyle », Thèse, Université Lille I, 2004.
- [39] R. DELMAS, G. MÉGIE et V.-H. PEUCH – *Physique et chimie de l'atmosphère*, Belin, 2005.
- [40] J. DESAIN, E. CLIFFORD et C. TAATJES – « Infrared frequency-modulation probing of product formation in alkyl + O₂ reactions : II. the reaction of C₃H₇ with O₂ between 296 and 683 K », *Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001), no. 13, p. 3205–3213.
- [41] J. DESAIN et C. TAATJES – « Infrared frequency-modulation probing of product formation in alkyl + O₂ reactions : III. the reaction of cyclopentyl radical

- (*c*-C₅H₉) with O₂ between 296 and 723 K », *Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001), no. 27, p. 6646–6654.
- [42] J. D. DESAIN, A. D. HO et C. A. TAATJES – « High-resolution diode laser absorption spectroscopy of the O-H stretch overtone band (2,0,0)←(0,0,0) of the HO₂ radical », *Journal of Molecular Spectroscopy* **219** (2003), no. 1, p. 163–169.
- [43] M. P. DOCKER, A. HODGSON et J. P. SIMONS – « Photodissociation dynamics of H₂O₂ at 248 nm. photofragment quantum-state distributions and vector correlations. », *Faraday Discussion Chemical Society* **82** (1986), p. 25.
- [44] R. W. DREVER, J. L. HALL, F. V. KOWALSKI, J. HOUGH, G. M. FORD, A. J. MUNLEY et H. WARD – « Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator », *Applied Physics B* **31** (1983), p. 97–105.
- [45] G. EL DIB, A. CHAKIR, E. ROTH, J. BRION et D. DAUMONT – « Study of benzylperoxy radical using laser photolysis : ultraviolet spectrum, self-reaction, and reaction with HO₂ kinetics », *Journal of Physical Chemistry A* **110** (June 2006), p. 7848–7857.
- [46] R. ENGELN, G. BERDEN, R. PEETERS et G. MEIJER – « Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy », *Review of Scientific Instruments* **69** (1998), no. 11, p. 3763–3769.
- [47] E. ESTUPINAN, S. KLIPPENSTEIN et C. TAATJES – « Measurements and modeling of HO₂ formation in the reactions of *n*-C₃H₇ and *i*-C₃H₇ radicals with O₂ », *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005), no. 17, p. 8374–8387.
- [48] E. H. FINK et D. A. RAMSAY – « High-resolution study of the $\tilde{A}^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ transition of HO₂ : Analysis of the 000–000 band », *Journal of Molecular Spectroscopy* **185** (1997), p. 304–324.
- [49] R. GAMACHE et J.-M. HARTMANN – « Collisional parameters of H₂O lines : effects of vibration », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **83** (2004), no. 2, p. 119–147.
- [50] T. J. GREEN, C. E. REEVES, N. BROUGH, G. D. EDWARDS, P. S. MONKS et S. A. PENKETT – « Airborne measurements of peroxy radicals using the PERCA technique », *Journal of Environmental Monitoring* **5** (2003), p. 75–83.
- [51] A. U. GRUNEWALD, K.-H. GERICKE et F. J. COMES – « Photofragmentation dynamics of hydrogen peroxide : Analysis of two simultaneously excited states », *Journal of Chemical Physics* **87** (1987), no. 10, p. 5709–5721.

- [52] D. HALMER, G. VON BASUM, P. HERING et M. MÜRTZ – « Fast exponential fitting algorithm for real-time instrumental use », *Review of Scientific Instruments* **75** (2004), p. 2187–2191.
- [53] E. J. HAMILTON et R.-R. LIU – « The dependence on H₂O and on NH₃ of the kinetics of the self-reaction of HO₂ in the gas-phase formation of HO₂·H₂O and HO₂·NH₃ complexes », *International Journal of Chemical Kinetics* **9** (1977), no. 6, p. 875–885.
- [54] M. HANKE, J. UECKER, T. REINER et F. ARNOLD – « Atmospheric peroxy radicals : ROXMAS, a new mass-spectrometric methodology for speciated measurements of HO₂ and RO₂ and first results », *International Journal of Mass Spectrometry* **213** (2002), p. 91–99.
- [55] B. HANOUNE, S. DUSANTER, L. ELMAIMOUNI, P. DEVOLDER et B. LEMOINE – « Rate constant determinations by laser photolysis/diode laser infrared absorption : examples of HCO + O₂ → HO₂ + CO and CH₂OH + O₂ → HCH(O) + HO₂ reactions at 294 K », *Chemical Physics Letters* **343** (2001), p. 527–534.
- [56] J. M. HERBELIN, J. A. MCKAY, M. A. KWOK, R. H. UEUNTEN, D. S. UREVIG, D. J. SPENCER et D. J. BENARD – « Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase shift method », *Applied Optics* **19** (1980), p. 144–147.
- [57] M. HIPPLER et M. QUACK – « Cw cavity ring-down infrared absorption spectroscopy in pulsed supersonic jets : nitrous oxide and methane », *Chemical Physics Letters* **314** (1999), p. 273–281.
- [58] J. T. HODGES, J. P. LOONEY et R. D. VAN ZEE – « Laser bandwidth effects in quantitative cavity ring-down spectroscopy », *Applied Optics* **35** (1996), p. 4112–4116.
- [59] J. T. HOUGEN, H. E. RADFORD, K. M. EVENSON et C. J. HOWARD – « Analysis of the laser magnetic resonance spectrum of HO₂ », *Journal of Molecular Spectroscopy* **56** (1975), no. 2, p. 210–228.
- [60] H. E. HUNZIKER et H. R. WENDT – « Near infrared absorption spectrum of HO₂ », *Journal of Chemical Physics* **60** (1974), p. 4622–4623.
- [61] N. IBRAHIM – « Spectroscopie infrarouge à haute résolution par lasers accordables. Applications à l'étude de composés d'intérêt atmosphérique », Thèse, Université Paris XI - U.F.R. scientifique d'Orsay, 2006.

- [62] N. IBRAHIM, J. THIEBAUD, J. ORPHAL et C. FITTSCHEN – « Air-broadening coefficients of the HO₂ radical in the 2ν₁ band measured using cw-CRDS », *Journal of Molecular Spectroscopy* **242** (2007), p. 64–69.
- [63] IUPAC – « Subcommittee on Gas Kinetics Data Evaluation – Datasheet PHO_x2 », updated 2 october 2001, www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk.
- [64] D. J. JACOB – « Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone », *North American Strategy for Tropospheric Ozone (NARSTO) Atmospheric Environment* (1999).
- [65] M. E. JACOX et D. E. MILLIGAN – « Spectrum and structure of the HO₂ free radical », *Journal of Molecular Spectroscopy* **42** (1972), p. 495–513.
- [66] N. JACQUINET-HUSSON, N. A. SCOTT, A. CHEDIN, K. GARCERAN, R. ARMANTE, A. A. CHURSIN, A. BARBE, M. BIRK, L. R. BROWN, C. CAMY-PEYRET, C. CLAVEAU, C. CLERBAUX, P. F. COHEUR, V. DANA, L. DAUMONT, M. R. DEBACKER-BARILLY, J. M. FLAUD, A. GOLDMAN, A. HAMDOUNI, M. HESS, D. JACQUEMART, P. KOPKE, J. Y. MANDIN, S. MASSIE, S. MIKHAILENKO, V. NEMTCHINOV, A. NIKITIN, D. NEWNHAM, A. PERRIN, V. I. PEREVALOV, L. REGALIA-JARLOT, A. RUBLEV, F. SCHREIER, I. SCHULT, K. M. SMITH, S. A. TASHKUN, J. L. TEFFO, R. A. TOTH, V. G. TYUTEREV, J. VANDER AUWERA, P. VARANASI et G. WAGNER – « The 2003 edition of the GEISA/IASI spectroscopic database », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **95** (2005), p. 429–467.
- [67] M. E. JENKIN, R. A. COX, G. D. HAYMAN et L. J. WHYTE – « Kinetic study of the reactions CH₃O₂+CH₃O₂ and CH₃O₂+HO₂ using molecular modulation spectroscopy », *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **84** (1988), p. 913–930.
- [68] M. E. JENKIN, M. D. HURLEY et T. J. WALLINGTON – « Investigation of the radical product channel of the CH₃C(O)O₂ + HO₂ reaction in the gas phase », *Physical Chemistry Chemical Physics* **9** (2007), p. 3149–3162.
- [69] J. W. C. JOHNS, A. R. W. MCKELLAR et M. RIGGIN – « Laser magnetic resonance spectroscopy of the ν₃ fundamental band of HO₂ at 9.1 μm », *Journal of Chemical Physics* **68** (1978), no. 9, p. 3957–3966.
- [70] T. J. JOHNSON, F. G. WIENHOLD, J. P. BURROWS, G. W. HARRIS et H. BURKHARD – « Measurements of line strengths in the HO₂ ν₁ overtone band at 1.5 μm using an InGaAsP laser », *Journal of Physical Chemistry* **95** (1991), p. 6499–6502.

- [71] K. W. JUICKS, D. G. JOHNSON, K. V. CHANCE, W. A. TRAUB, , J. J. MARGITAN, G. B. OSTERMAN, R. J. SALAWITCH et Y. SASANO – « Observations of OH, HO₂, H₂O, and O₃ in the upper stratosphere : implications for HO_x photochemistry », *Geophysical Research Letters* **25** (1998), p. 3935–3938.
- [72] N. KANNO, K. TONOKURA et M. KOSHI – « Equilibrium constant of the HO₂·H₂O complex formation and kinetics of HO₂+HO₂·H₂O : Implications for tropospheric chemistry », *Journal of Geophysical Research* **111** (2006), p. D20312.
- [73] N. KANNO, K. TONOKURA, A. TEZAKI et M. KOSHI – « Nitrogen- and water-broadening coefficient measurements in the $\tilde{A}^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ 000–000 band of HO₂ using high-resolution diode laser two-tone frequency modulation spectroscopy », *Journal of Molecular Spectroscopy* **229** (2005), p. 193–197.
- [74] — , « Water dependence of the HO₂ self reaction : Kinetics of the HO₂·H₂O complex », *Journal of Physical Chemistry A* **109** (2005), p. 3153–3158.
- [75] A. KASTLER – « Atomes à l'intérieur d'un interféromètre perot-fabry », *Applied Optics* **1** (1962), p. 17–24.
- [76] H. KOGELNIK et T. LI – « Laser beams and resonators », *Applied Optics* **5** (1966), no. 10, p. 1550–1567.
- [77] N. J. VAN LEEUWEN et A. C. WILSON – « Measurement of pressure-broadened, ultraweak transitions with noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy », *Journal of the Optical Society of America B* **21** (2004), p. 1713–1721.
- [78] K. K. LEHMANN – « Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection », *U.S. patent number 5 528 040* (1996).
- [79] K. K. LEHMANN et D. ROMANINI – « The superposition principle and cavity ring-down spectroscopy », *Journal of Chemical Physics* **105** (1996), no. 23, p. 10263–10277.
- [80] R.-R. LIU, M. C. S. JR. et S. GORDON – « Temperature dependence of the gas-phase self-reaction of hydroperoxo in the presence of water », *Journal of Physical Chemistry* **85** (1981), no. 19, p. 2833–2834.
- [81] L.-S. MA, J. YE, P. DUBE et J. L. HALL – « Ultrasensitive frequency-modulation spectroscopy enhanced by a high-finesse optical cavity : theory and application to overtone transitions of C₂H₂ and C₂HD », *Journal of the Optical Society of America B* **16** (1999), p. 2255–2268.

- [82] P. MACKO, G. BÁNÓ, P. HLAVENKA, R. PLAŽIL, V. POTERYA, A. PYSANENKO, O. VOTAVAD, R. JOHNSEN et J. GLOSÍK – « Afterglow studies of H_3^+ ($\nu = 0$) recombination using time resolved cw-diode laser cavity ring-down spectroscopy », *International Journal of Mass Spectrometry* **233** (2004), p. 299–304.
- [83] M. M. MARICQ et J. J. SZENTE – « A kinetic study of the reaction between ethylperoxy radicals and HO_2 », *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994), no. 8, p. 2078–2082.
- [84] M. MAZURENKA, A. J. ORR-EWING, R. PEVERALL et G. A. D. RITCHIE – « Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers », *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C : Physical Chemistry* **101** (2005), p. 100–142.
- [85] D. MIHELICIC, D. H. EHHALT, G. F. KULESSA, J. KLUMFASS, M. TRAINER, U. SCHMIDT et H. RÖHRS – « Measurements of free radicals in the atmosphere by matrix isolation and electron paramagnetic resonance », *Pure and Applied Geophysics* **116** (1978), p. 530–536.
- [86] D. E. MILLIGAN et M. E. JACOX – « Infrared spectroscopic evidence for the species HO_2 », *Journal of Chemical Physics* **38** (1963), no. 11, p. 2627–2631.
- [87] J. MORVILLE – « 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 Fournier – Grenoble I, 2001.
- [88] J. MORVILLE – « Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy », *Applied Physics B* **78** (February 2004), p. 465–476(12).
- [89] J. MORVILLE, S. KASSI, M. CHENEVIER et D. ROMANINI – « Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking », *Applied Physics B : Lasers and Optics* **80** (2005), p. 1027–1038.
- [90] J. MORVILLE, D. ROMANINI, M. CHENEVIER et A. KACHANOV – « Effects of laser phase noise on the injection of a high-finesse cavity », *Applied Optics* **41** (2002), p. 6980–6990.
- [91] V. MOTTO-ROS – « Cavités de haute finesse pour la spectroscopie d'absorption haute sensibilité et haute précision : Application à l'étude de molécules d'intérêt atmosphérique », Thèse, Université Claude Bernard-Lyon I, 2005.
- [92] Y. NAKANO, M. GOTO, S. HASHIMOTO, M. KAWASAKI et T. J. WALLINGTON – « Cavity ring-down spectroscopic study of the reactions of Br atoms

- and BrO radicals with dimethyl sulfide », *Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001), no. 49, p. 11045–11050.
- [93] Y. NAKANO, T. ISHIWATA et M. KAWASAKI – « Rate constants of the reaction of NO₃ with CH₃I measured with use of cavity ring-down spectroscopy », *Journal of Physical Chemistry A* **109** (2005), no. 29, p. 6527–6531.
- [94] D. NELSON et M. ZAHNISER – « Air-broadened linewidth measurements in the ν_2 vibrational band of the hydroperoxyl radical », *Journal of Molecular Spectroscopy* **166** (1994), no. 2, p. 273–279.
- [95] O. J. NIELSEN, M. S. JOHNSON, T. J. WALLINGTON, L. K. CHRISTENSEN et J. PLATZ – « UV absorption spectra of HO₂, CH₃O₂, C₂H₅O₂, and CH₃C(O)CH₂O₂ radicals and mechanism of the reactions of F and Cl atoms with CH₃C(O)CH₃ », *International Journal of Chemical Kinetics* **34** (2002), p. 283–291.
- [96] A. O'KEEFE et D. A. G. DEACON – « Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources », *Review of Scientific Instruments* **59** (1988), p. 2544–2551.
- [97] A. O'KEEFE, J. J. SCHERER et J. B. PAUL – « cw integrated cavity output spectroscopy », *Chemical Physics letters* **307** (1999), p. 343–349.
- [98] J. OLIVERO et R. LONGBOTHUM – « Empirical fits to voigt line width – brief review », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **17** (1977), p. 233–236.
- [99] W. M. ORGANIZATION – « Scientific assessment of ozone depletion : 1998 », 1998.
- [100] B. A. PALDUS, C. C. HARB, T. G. SPENCE, B. WILKE, J. XIE, J. S. HARRIS et R. N. ZARE – « Cavity-locked ring-down spectroscopy », *Journal of Applied Physics* **83** (1998), p. 3991–3997.
- [101] T. T. PAUKERT et H. S. JOHNSTON – « Spectra and kinetics of the hydroperoxyl free radical in the gas phase », *Journal of Chemical Physics* **56** (1972), no. 6, p. 2824–2838.
- [102] J. B. PAUL, L. LAPSON et J. G. ANDERSON – « Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment », *Applied Optics* **40** (2001), p. 4904–4910.
- [103] H. M. PICKETT, B. J. DROUIN, T. CANTY, L. J. KOVALENKO, R. J. SALAWITCH, N. J. LIVESSEY, W. G. READ, J. W. WATERS, K. W. JUCKS et

- W. A. TRAUB – « Validation of aura MLS HO_x measurements with remote-sensing balloon instruments », *Geophysical Research Letters* **33** (2006).
- [104] U. PLATT, B. ALICKE, R. DUBOIS, A. GEYER, A. HOFZUMAHAUS, F. HOLLAND, M. MARTINEZ, D. MIHELICIC, T. KLÜPFEL, B. LOHRMANN, W. PÄTZ, D. PERNER, F. ROHRER, J. SCHÄFER et J. STUTZ – « Free radicals and fast photochemistry during BERLIOZ », *Journal of Atmospheric Chemistry* **42** (2001), p. 359–394.
- [105] H. E. RADFORD, K. M. EVENSON et C. J. HOWARD – « HO₂ detected by laser magnetic resonance », *Journal of Chemical Physics* **60** (1974), no. 8, p. 3178–3183.
- [106] T. REINER, M. HANKE et F. ARNOLD – « Atmospheric peroxy radical measurements by ion molecule reaction-mass spectrometry : A novel analytical method using amplifying chemical conversion to sulfuric acid », *Journal of Geophysical Research* **102** (1997), no. D1, p. 1311–1326.
- [107] T. REINER, M. HANKE, F. ARNOLD, H. ZIEREIS, H. SCHLAGER et W. JUNKERMANN – « Aircraft-borne measurements of peroxy radicals by chemical conversion/ion molecule reaction mass spectrometry : Calibration, diagnostics, and results », *Journal of Geophysical Research* **104** (1999), no. D15, p. 18647–18660.
- [108] J. C. RIENSTRA-KIRACOFÉ, W. D. ALLEN et H. F. S. III – « The C₂H₅ + O₂ reaction mechanism : High-level ab initio characterizations », *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000), p. 9823–9840.
- [109] D. ROMANINI, A. A. KACHANOV, N. SADEGHI et F. STOECKEL – « Cw cavity ring down spectroscopy », *Chemical Physics Letters* **264** (1997), p. 316–322.
- [110] L. S. ROTHMAN, D. JACQUEMART, A. BARBE, D. C. BENNER, M. BIRK, L. R. BROWN, M. R. CARLEER, C. CHACKERIAN, K. CHANCE, L. H. COUDERT, 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 et G. WAGNER – « The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96** (2005), p. 139–204.

- [111] S. SAITO et C. MATSUMURA – « Dipole moment of the HO₂ radical from its microwave spectrum », *Journal of Molecular Spectroscopy* **80** (1980), no. 1, p. 34–40.
- [112] S. P. SANDER, M. J. KURYLO, V. L. ORKIN, D. M. GOLDEN, R. E. HUIE, B. J. FINLAYSON-PITTS, C. E. KOLB, M. J. MOLINA, R. R. FRIEDL, A. R. RAVISHANKARA et G. K. MOORTGAT – « Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies », *JPL Publication* **02-25** (2003).
- [113] V. SANDERS – « High precision reflectivity measurement technique for low loss laser mirrors », *Proceedings of the National Aerospace and Electronics Conference*, 1977.
- [114] B. J. SANDOR et R. T. CLANCY – « Mesospheric HO_x chemistry from diurnal microwave observations of HO₂, O₃, and H₂O », *Journal of Geophysical Research* **103** (1998), p. 13337–13352.
- [115] A. SCHIFFMAN, D. D. NELSON, JR. et D. J. NESBITT – « Quantum yields for OH production from 193 and 248 nm photolysis of HNO₃ and H₂O₂ », *Journal of Chemical Physics* **98** (1993), no. 9, p. 6935–6946.
- [116] J. H. SEINFELD et S. N. PANDIS – *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, Wiley, 1997.
- [117] A. E. SIEGMAN – *Lasers*, University Science Book, 1986.
- [118] T. G. SPENCE, C. C. HARB, B. A. PALDUS, R. N. ZARE, B. WILLKE et R. L. BYER – « A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme », *Review of Scientific Instruments* **71** (2000), no. 2, p. 347–353.
- [119] D. STONE et D. M. ROWLEY – « Kinetics of the gas phase HO₂ self-reaction : Effects of temperature, pressure, water and methanol vapours », *Physical Chemistry Chemical Physics* **7** (2005), p. 2156–2163.
- [120] K. SUZAKI, N. KANNO, K. TONOKURA, M. KOSHI, K. TSUCHIYA et A. TEZAKI – « Formation of HO₂ and OH in photolytically initiated oxidation of dimethyl ether », *Chemical Physics Letters* **425** (2006), no. 4-6, p. 179–184.
- [121] C. A. TAATJES et D. B. OH – « Time-resolved wavelength modulation spectroscopy measurements of HO₂ kinetics », *Applied Optics* **36** (1997), p. 5817–5821.
- [122] C. TAATJES – « Uncovering the fundamental chemistry of alkyl + O₂ reactions via measurements of product formation », *Journal of Physical Chemistry A* (2006).

- [123] J. THIEBAUD et C. FITTSCHEN – « Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis : Spectroscopy and kinetics of the HO₂ radical », *Applied Physics B* **85** (November 2006), p. 383–389.
- [124] J. THIEBAUD, A. ALUCULESEI et C. FITTSCHEN – « Formation of HO₂ radicals from the photodissociation of H₂O₂ at 248 nm », *Journal of Chemical Physics* **126** (2007), no. 18, p. 186101.
- [125] J. THIEBAUD, S. CRUNAIRE et C. FITTSCHEN – « Measurements of line strengths in the 2ν₁ band of the HO₂ radical using laser photolysis/ continuous wave cavity ring-down spectroscopy (cw-CRDS) », *Journal of Physical Chemistry A* **111** (2007), p. 6959–6966.
- [126] A. THORNE, U. LITZENM, U. LITZIN et S. JOHANSON – *Spectrophysics : Principles and applications*, Springer, 1999.
- [127] K. TONOKURA, S. MARUI et M. KOSHI – « Absorption cross-section measurements of the vinyl radical in the 440-460 nm region by cavity ring-down spectroscopy », *Chemical Physics Letters* **313** (1999), no. 5–6, p. 771–776.
- [128] W. A. TRAUB, D. G. JOHNSON et K. V. CHANCE – « Stratospheric hydroperoxyl measurements », *Science* **247** (1990), p. 446–449.
- [129] R. TUCKETT, P. FREEDMAN et W. JONES – « The emission bands of HO₂ between 1.43 and 1.51 μm », *Molecular Physics* **37** (1979), p. 379–401.
- [130] G. L. VAGHJIANI et A. R. RAVISHANKARA – « Photodissociation of H₂O₂ and CH₃OOH at 248 nm and 298 K : Quantum yields for OH, O(³p) and H(²s) », *Journal of Chemical Physics* **92** (1990), no. 2, p. 996–1003.
- [131] R. W. WALKER et C. MORLEY – *Low-temperature combustion and autoignition*, Elsevier, 1997.
- [132] J. W. WATERS, J. C. HARDY, R. F. JARNOT, H. M. PICKETT et P. ZIMMERMANN – « A balloon-borne microwave limb sounder for stratospheric measurements », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **32** (1984), p. 407–433.
- [133] P. O. WENNBERG, R. C. COHEN, R. M. STIMPFLER, J. P. KOPLOW, J. G. ANDERSON, R. J. SALAWITCH, D. W. FAHEY, E. L. WOODBRIDGE, E. R. KEIM, R. S. GAO, C. R. WEBSTER, R. D. MAY, D. W. TOOHEY, L. M. AVALLONE, M. H. PROFFITT, M. LOEWENSTEIN, J. R. PODOLSKA, K. R. CHAN et S. C. WOFSY – « Removal of stratospheric O₃ by radicals : In situ measurements of OH, HO₂, NO, NO₂, ClO, and BrO », *Science* **266** (1994), no. 5184, p. 398–404.

- [134] E. E. WHITING – « An empirical approximation to the voigt profile », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **8** (1968), p. 1379–1384.
- [135] S. WU, P. DUPRÉ et T. A. MILLER – « High-resolution IR cavity ring-down spectroscopy of jet-cooled free radicals and other species », *Physical Chemistry Chemical Physics* **8** (2006), p. 1682–1689.
- [136] C. YAMADA, Y. ENDO et E. HIROTA – « Difference frequency laser spectroscopy of the ν_1 band of the HO₂ radical », *Journal of Chemical Physics* **78** (1983), no. 7, p. 4379–4384.
- [137] J. YE, L.-S. MA et J. L. HALL – « Sub-doppler optical frequency reference at 1.064 μm by means of ultrasensitive cavity-enhanced frequency modulation spectroscopy of a C₂HD overtone transition », *Optics Letters* **21** (1996), p. 1000–1002.
- [138] — , « Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics : demonstration in molecular overtone spectroscopy », *Journal of the Optical Society of America B* **15** (1998), p. 6–15.
- [139] T. YU et M. C. LIN – « Kinetics of phenyl radical reactions studied by the cavity-ring-down method », *Journal of the American Chemical Society* **115** (1993), no. 10, p. 4371–4372.
- [140] M. S. ZAHNISER, K. E. MCCURDY et A. C. STANTON – « Quantitative spectroscopic studies of the HO₂ radical : band strength measurement for the ν_1 and ν_2 vibrational bands », *Journal of Physical Chemistry* **93** (1989), p. 1065–1070.
- [141] M. S. ZAHNISER et A. C. STANTON – « A measurement of the vibrational band strength for the ν_3 band of the HO₂ radical », *Journal of Chemical Physics* **80** (1984), p. 4951–4960.
- [142] P. ZALICKI et R. N. ZARE – « Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements », *Journal of Chemical Physics* **102** (1995), p. 2708–2717.
- [143] S. J. ZALYUBOVSKY, D. WANG et T. A. MILLER – « Observation of the \tilde{A} - \tilde{X} electronic transition of the CF₃O₂ radical », *Chemical Physics Letters* **335** (2001), p. 298–304.
- [144] L. ZHU et G. JOHNSTON – « Kinetics and products of the reaction of the vinoxy radical with O₂ », *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), p. 15114–15119.

-
- [145] R. S. ZHU et M. C. LIN – « The self-reaction of hydroperoxyl radicals : ab initio characterization of dimer structures and reaction mechanisms », *PhysChemComm* **23** (2001), p. 106–111.
- [146] — , « Ab initio study of the catalytic effect of H₂O on the self-reaction of HO₂ », *Chemical Physics Letters* **354** (2002), p. 217–226.

Annexes

Profils de raie

Le profil d'une raie représente la probabilité d'interaction d'un photon de nombre d'onde $\tilde{\nu}$ avec une molécule. L'interaction rayonnement-matière se traduit pour la molécule par le passage d'un état quantique à un autre. La forme d'une raie d'absorption n'est pas rigoureusement monochromatique mais s'étale sur une largeur spectrale non nulle. L'expression du profil d'une raie dépend de la nature physique de la cause de l'élargissement [126].

Élargissement naturel

Il trouve son origine dans le principe d'Heisenberg appliqué aux énergies des états initial et final de la transition. L'énergie d'une transition est reliée à la durée de vie de l'état excité (inverse du coefficient d'Einstein A) par :

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \geq \hbar/2$$

La forme du profil est Lorentzien et la largeur à mi-hauteur γ_n (cm^{-1}) est dite largeur naturelle de la transition :

$$\gamma_n = \frac{A}{2\pi c} = \frac{1}{2\pi \cdot c \cdot \Delta \tau}$$

γ_n est indépendant de l'état thermodynamique du gaz et constitue la limite inférieure de la largeur d'une raie spectrale. Dans la majorité des cas, la largeur réelle d'une raie est beaucoup plus grande que la largeur naturelle car d'autres processus physiques contribuent à son élargissement : les collisions entre les molécules (élargissement Lorentzien) et les effets de l'agitation thermique (élargissement Doppler) qui sont les deux phénomènes les plus importants observables dans les conditions atmosphériques de température et de pression. Dans nos travaux, seuls ces deux

élargissements sont pris en compte, la largeur naturelle étant négligeable.

Profil Gaussien (effet Doppler)

Dans un échantillon gazeux en équilibre thermique à une température T , la vitesse des molécules obéit à la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann. Soit V_z la projection de la vitesse d'une molécule selon l'axe de propagation de la radiation. Le nombre d'onde $\tilde{\nu}$ est décalé de sa valeur centrale $\tilde{\nu}_0$ d'une quantité $\pm\tilde{\nu}_0(V_z/c)$. En considérant l'ensemble des molécules, le profil d'absorption reflète la distribution gaussienne des vitesses. Cela se traduit par un élargissement symétrique de la raie autour de $\tilde{\nu}_0$:

$$\Phi_G(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \Phi_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \frac{1}{\gamma_D} \cdot \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \exp\left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\gamma_D}\right)^2\right]$$

avec

$$\gamma_D = \frac{\sqrt{2 \cdot k \cdot \ln 2}}{c} \cdot \tilde{\nu}_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}$$

et

- γ_D la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) Doppler en cm^{-1} ;
- k la constante de Boltzmann $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$;
- c la vitesse de la lumière $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$;
- M la masse moléculaire en g mol^{-1} ;
- T la température en Kelvin.

Profil Lorentzien

Les chocs entre la molécule absorbante et les autres molécules du milieu perturbent les états d'énergie initial et final de la transition. Quand les collisions entre les molécules sont la cause prépondérante de l'élargissement, on parle alors d'élargissement collisionnel. Le profil Lorentzien normalisé à l'unité est donné par l'expression :

$$\Phi_L(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma_L}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \gamma_L^2}$$

γ_L est la demi-largeur à mi-hauteur Lorentz en cm^{-1} . Elle est proportionnelle à la pression et dépend des espèces partenaires de collision, de la température et de la transition considérée. La demi-largeur à mi-hauteur peut s'écrire comme la somme de l'élargissement dû aux collisions avec les molécules des autres gaz et celles de la

même espèce :

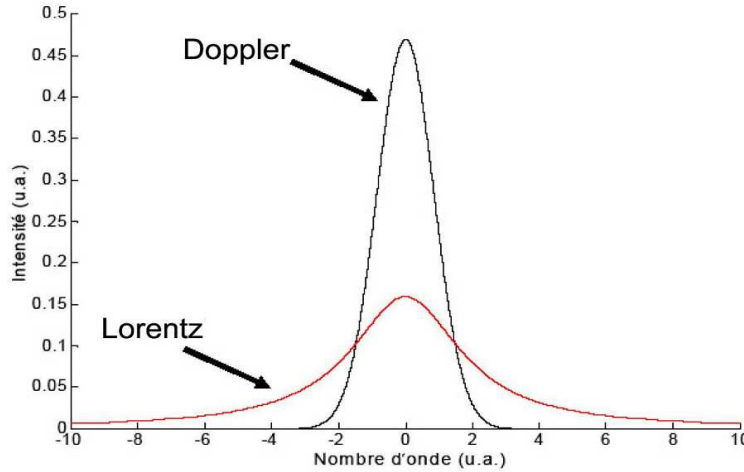
$$\gamma_L = \sum_i \gamma_L^i(\tilde{\nu}_0, p_0, T_{ref}) \cdot p_i \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^{n_i}$$

avec

- T la température du milieu absorbant ;
- P_i la pression partielle du gaz i ;
- T_{ref}, p_0 la température et la pression de référence (296 K, 1013.25 mbar) ;
- γ_L^i le coefficient d'élargissement par le gaz i ;
- n_i le facteur de dépendance en température.

Les deux derniers paramètres (γ_L^i, n_i) sont répertoriés dans les bases de données spectroscopiques HITRAN [110] et GEISA [66]. Dans le cas simple où le milieu d'absorption est à température ambiante (296 K) et contient un seul perturbateur (B) outre que le gaz étudié (A), la précédente expression devient :

$$\gamma_L = \gamma_L^A \cdot p_A + \gamma_L^B \cdot p_B \quad (12)$$



Profil de Voigt

Il est observé lorsque la répartition Gaussienne des vitesses et les collisions induites par la pression participent toutes deux au profil de raies. Le profil de Voigt est le produit de convolution des deux profils Lorentzien et Gaussien :

$$\Phi_V(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \Phi_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \otimes \Phi_L(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$$

La détermination de la forme exacte du profil de Voigt est un problème numérique difficile à résoudre. Des méthodes d'approximation furent développées et nous pouvons nous reporter aux expressions empiriques [134, 98] :

$$\Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \Phi(\tilde{\nu}_0) \left[(1-x) \exp(-0.693y^2) + \frac{x}{1+y^2} + 0.016(1-x) \left(\exp(-0.0841y^{2.25}) - \frac{1}{1+0.021y^{2.25}} \right) \right]$$

avec

$$x = \frac{\gamma_L}{\gamma_V^*} \quad \text{et} \quad y = \frac{|\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0|}{\gamma_V^*} \quad \text{avec} \quad \gamma_V^* = 0.5346\gamma_L + \sqrt{0.2166\gamma_L^2 + \gamma_D^2}$$

et

$$\Phi(\tilde{\nu}_0) = \frac{1}{2\gamma_V^*(1.065 + 0.447x + 0.058x^2)}$$

avec

- γ_V^* représente la demi-largeur à mi-hauteur du profil de Voigt ;
- $\Phi(\tilde{\nu}_0)$ est la valeur du profil au centre de la raie.

Publications

- Jérôme Thiebaud et Christa Fittschen, "Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis : Spectroscopy and kinetics of the HO₂ radical", Applied Physics B **85**, 383–389 (mis en ligne le 23 juin 2006) ;
- Nofal Ibrahim, Jérôme Thiebaud, Johannes Orphal et Christa Fittschen, "Air-broadening coefficients of the HO₂ radical in the 2ν₁ band measured using cw-CRDS", Journal of Molecular Spectroscopy **242**, 64–69 (mis en ligne le 13 février 2007) ;
- Jérôme Thiebaud, Alina Aluculesei et Christa Fittschen, "Formation of HO₂ radicals from the photodissociation of H₂O₂ at 248 nm", Journal of Chemical Physics **126**, 186101 (mis en ligne le 11 mai 2007) ;
- Jérôme Thiebaud, Sabine Crunaire et Christa Fittschen, "Rotationally resolved absorption spectrum of the 2ν₁ band of the HO₂ radical measured using laser photolysis / cw-CRDS", Journal of Physical Chemistry A **111**, 6959–6966 (mis en ligne le 3 juillet 2007).

J. THIÉBAUD
C. FITTSCHEN 

Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis: Spectroscopy and kinetics of the HO₂ radical

Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, PC2A UMR 8522, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received: 31 March 2006/Revised version: 26 April 2006
Published online: 23 June 2006 • © Springer-Verlag 2006

ABSTRACT We present in this work a new experimental set-up for sensitive detection of reactive species: continuous wave cavity ring-down spectroscopy (cw-CRDS) as a detection method in laser photolysis reactor. HO₂ radicals were generated by using a 248 nm photolysis of SOCl₂/CH₃OH/O₂ mixtures and were detected in the first vibrational overtone of the OH stretch around 6625 cm⁻¹, using a DFB diode laser. In order to perform the spectroscopic and kinetic measurements of the HO₂ radical, two different timing schemes have been used. The absorption line strength of the transition at 6625.784 cm⁻¹ has been extracted from kinetic measurement to $(5.2 \pm 1.0) \times 10^{-21}$ cm² molecule⁻¹cm⁻¹. The detection limit for the actual set-up is 2×10^{12} molecules cm⁻³.

PACS 42.62.Fi; 82.33.Tb; 82.20.W


1 Introduction

The HO₂ radical plays a central role in atmospheric chemistry because it is closely coupled to the OH radical and it has an important influence on the atmospheric oxidizing capacity. Monitoring its concentration in the atmosphere or in laboratory experiments has long been a goal, but its short lifetime and consequently low concentration provided a serious challenge. The self-reaction of HO₂ is relatively fast [1–4] and the larger the initial HO₂ concentration, the faster the self-reaction. Therefore, the techniques used to study the HO₂ radical must present a suitable balance between sensitivity and time resolution. Because it achieves this requirement, the UV absorption spectroscopy has become a widely used technique to monitor the HO₂ radical and it has enabled important kinetic data to be obtained [3, 5–8]. However, the broad and structureless absorption of HO₂ in this wavelength range leads to many overlaps within the absorption features of other species like peroxy radicals. This lack of selectivity is an important limitation of the UV absorption spectroscopy that encouraged the development of spectroscopic measurements in the infrared region where we can find narrow and resolved absorption lines of small structures like the HO₂ radical [9–13]. Although the mid-infrared range provides enticing absorption cross-sections, it induces problems

like pressure induced line broadening or sampling issues. Peroxy radicals like HO₂ are known to have absorption bands in the near-IR region, a vibronic progression in the low-lying ²A' ← ²A'' transition (around 7017.5 cm⁻¹ for HO₂), as well as the first vibrational overtone in the OH stretch (centered at 6648.9 cm⁻¹ for HO₂). This wavelength range offers weaker line strengths than in the mid-IR but that can be balanced by taking advantage of higher working pressure before line broadening becomes a problem. Also more powerful, reliable and low cost devices (laser sources, detector, optics, etc) from the telecom industry are now available in this wavelength region. Several experiments have been reported using laser diode in the near-IR to detect HO₂ radicals: Taatjes and Oh [14] detected HO₂ by the 2ν₁ band at 6625.8 cm⁻¹ using wavelength modulation spectroscopy. Christensen et al. monitored HO₂ by the same overtone band at 6638.2 cm⁻¹ to study the kinetics of HO₂ + NO₂ [15] and the HO₂ self reaction [2]. Recently, Kanno et al. measured the nitrogen and water-pressure broadening coefficients of the HO₂ band at around 7020.8 cm⁻¹ [16] and the rate enhancement effect of water on HO₂ self-reaction [1] using two-tone frequency modulation (TTFM) absorption spectroscopy. These wavelengths (or frequency) modulation techniques improve the sensitivity by using a multipass configuration in order to increase the probe beam pathlength through the absorbing medium. To further decrease the detection limit, a heterodyne detection to extract the signal from small intensity change over the bandwidth of a narrow HO₂ absorption line is used. We report in this paper another absorption spectroscopy technique to monitor time-resolved HO₂ concentrations: the continuous wave cavity ring-down spectroscopy (cw-CRDS). CRDS experiments achieve their high sensitivity by positioning the sample in a cavity, made of two highly reflective mirrors. The light trapped between these mirrors propagates back and forth within the cavity leading to several kilometers of absorption pathlength. While pulsed CRDS has been used quite often in pump-probe experiments [17–24], application of the cw-version in this type of experiments are more sparse [25, 26], probably due to more demanding timing control.

2 Experimental

The experimental set-up is composed of three main components: the quasi-static reactor, the photolysis excimer laser and the cw-cavity ring-down spectrometer (see Fig. 1).

 Fax: +33320436977, E-mail: christa.fittschen@univ-lille1.fr

Air-broadening coefficients of the HO₂ radical in the 2ν₁ band measured using cw-CRDS

Nofal Ibrahim^{a,*}, Jerome Thiebaud^b, Johannes Orphal^a, Christa Fittschen^b

^a Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS UMR 7583, Universités de Paris-7 et -12 94010 Créteil Cedex, France

^b Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), CNRS UMR 8522, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 6 September 2006; in revised form 30 November 2006

Available online 13 February 2007

Abstract

In this paper we present measurements of the air-broadening coefficients of HO₂ at room temperature in the 2ν₁ band around 1.5 microns. The HO₂ radicals were created by flash photolysis of SOCl₂ in a flow of O₂/CH₃OH mixtures. To observe air-broadening, N₂ (79%) and O₂ (21%) were added using calibrated flow controllers and a total pressure controller. The total pressure was monitored in parallel using a capacitive pressure gauge. Air-broadening coefficients at 296 K were determined for 34 absorption lines between 6631 and 6671 cm⁻¹. The air-broadening coefficients of HO₂ show a rotational dependence (decreasing from about 0.14 cm⁻¹/atm for N'' = 3 to about 0.09 cm⁻¹/atm for N'' = 10). No evidence for collisional narrowing was observed.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: HO₂; Infrared; CRDS; Pressure-broadening; Air-broadening

1. Introduction

The HO₂ radical plays an important role in atmospheric chemistry, both in the stratosphere and in the troposphere [1–3]. Due to its high reactivity, atmospheric HO₂ concentrations are very small, in the order of a few 10⁷ molecules per cm³. Atmospheric HO₂ is measured by high-resolution far-infrared spectroscopy from the ground [4,5], from stratospheric balloons [6–8] and from satellite platforms [9–11]. Furthermore, HO₂ is also an important intermediate in hydrocarbon combustion [12,13].

To retrieve the concentrations of HO₂ from high-resolution infrared or microwave spectra, in particular when integrating over different altitudes, it is indispensable to know its air broadening coefficients with high accuracy. However, although a few pressure-broadening studies of HO₂ have been published in the past, there is still considerable uncertainty concerning the absolute value of the air-broad-

ening coefficients, and also the quantum number dependence of the air-broadening coefficients has not been studied. For example, in the HITRAN spectroscopic database [14], the air-broadening coefficients of HO₂ are fixed at 0.107 cm⁻¹/atm (half-width at half-maximum, HWHM) for all lines. This corresponds to the value of Nelson and Zahniser [15] who studied the air-broadening of one of the strongest lines of the ν₂ band of HO₂ around 1411.18 cm⁻¹, the 9(19)–8(18) F₁,F₂ doublet, using a tunable diode laser, and obtained a value of 0.107 ± 0.009 cm⁻¹/atm. However, at about the same time, Chance et al. [16] investigated the pressure-broadening of the 13_{2,12}–12_{1,11} (J = 27/2–25/2) rotational line around 2.5 THz using a tunable far-infrared laser and calculated an air-broadening value of 41.6 ± 3.8 kHz/Pa (0.142 ± 0.013 cm⁻¹/atm) from the observed N₂- and O₂-broadening coefficients. Note that for most molecules, there is no vibrational dependence of the pressure-broadening coefficients, so that the difference between these two studies (about 32%) cannot be explained by the different spectral regions. More recently, Kanno et al.

* Corresponding author. Fax: +33 1 4517 1564.

E-mail address: ibrahim@lisa.univ-paris12.fr (N. Ibrahim).

Formation of HO₂ radicals from the photodissociation of H₂O₂ at 248 nm

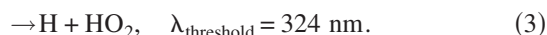
Jérôme Thiebaud, Alina Aluculesei, and Christa Fittschen^{a)}

Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, UMR CNRS/USTL 8522, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 1 March 2007; accepted 15 March 2007; published online 11 May 2007)

[DOI: 10.1063/1.2723732]

The photodissociation of hydrogenperoxide, H₂O₂, can proceed at 248 nm via three different primary processes:



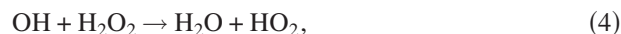
The quantum yield for OH production at 248 nm has been determined by two different groups: Vaghijani and Ravishankara¹ have measured the quantum yields of OH, O, and H relative to the known quantum yields of O₃ and CH₃SH photolysis and have obtained a quantum yield of $\Phi_1 = 2.09 \pm 0.36$, $\Phi_2 < 0.002$, and $\Phi_3 < 0.0002$ for OH, O, and H, respectively. Schiffman *et al.*² have measured the absolute quantum yield of OH radicals via direct absorption of the high resolution tunable IR laser light and have found a quantum yield of only $\Phi_1 = 1.58 \pm 0.23$. The difference between these two yields could not be explained satisfactorily. At around the same time Inagaki *et al.*³ measured the Doppler profiles of H atoms formed in the photodissociation of H₂O₂ at 193 nm and deduced that the \tilde{A}^1A state is responsible for the formation of these fragments, the same state that has been found responsible for the formation of OH radicals at 248 nm (Ref. 4) and partly at 193 nm.⁵ In the latest update of the H₂O₂ photolysis datasheet⁶ the IUPAC subcommittee recommends a quantum yield of two OH radicals at photolysis wavelengths of $\lambda > 230$ nm but also states that further work is urgently required to clarify the disagreement between the different experimental studies.

We have therefore performed new experiments in order to evaluate the primary quantum yield of pathway (3) by direct observation of HO₂ radical formation after photolysis of H₂O₂ at 248 nm using a new experimental setup: laser photolysis coupled to cw-cavity ring-down spectroscopy in the near infrared. The setup and its application to the time resolved detection of HO₂ radicals have been described earlier;⁷ recent improvements have decreased the detection limit:⁸ a single shot detection limit ($S/N=1$) of $[\text{HO}_2] = 6.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ has currently been reported by us for the most intense absorption line at 6638.206 cm^{-1} (mirror reflectivity $R=0.99996$, $\tau_0=40 \mu\text{s}$, $\sigma=2.72 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $p=50 \text{ Torr}$). Under the experimental conditions of experiments reported in this letter, the detection limit for HO₂ is further decreased to $[\text{HO}_2] = 4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (single shot $S/N=1$) due to a lower working pressure (25 Torr, $\sigma=3.4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) and an increased ring-down time ($\tau_0=70 \mu\text{s}$): in former experi-

ments,⁷⁻⁹ a broad absorption feature of CH₃OH used to generate HO₂ radicals decreased strongly the ring-down time to $\tau_0=40 \mu\text{s}$ at around 6600 cm^{-1} and thus the sensitivity.

Figure 1 shows typical HO₂ concentration time profiles following the 248 nm photolysis of H₂O₂ at 25 Torr total pressure: each dot represents the HO₂ concentration obtained from a fit to a single ring-down event (for more details see Ref. 7); no averaging has been conducted. To introduce H₂O₂ into the reaction cell, part of the He flow is bubbled through a saturator containing a 50% aqueous H₂O₂ solution; no attempt has been made to quantify the absolute H₂O₂ concentration within the photolysis cell. Using helium as a buffer gas (red crosses in Fig. 1), HO₂ concentration time profiles are governed by reaction (3) and the following reaction system:

Formation



Consumption



The rate constants of these reactions are well known; recommendations have been given lately.¹⁰ From a fit of the

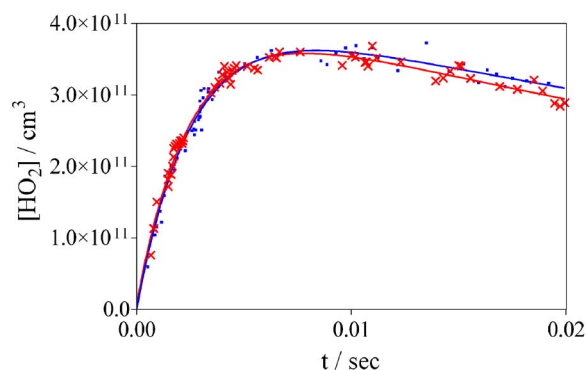


FIG. 1. Typical HO₂ concentration time profile using the following experimental conditions: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{OH}]_0 = 4.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $E_{248 \text{ nm}} = 40 \text{ mJ/pulse}$; red crosses, 25 Torr He; blue squares, 10 Torr O₂ and 15 Torr He.

Measurements of Line Strengths in the $2\nu_1$ Band of the HO₂ Radical Using Laser Photolysis/Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS)

Jérôme Thiebaud, Sabine Crunaire, and Christa Fittschen*

Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), CNRS UMR 8522, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received: January 15, 2007; In Final Form: May 15, 2007

Absolute absorption cross sections of the absorption spectrum of the $2\nu_1$ band of the HO₂ radical in the near-IR region were measured by continuous wave cavity ring-down spectroscopy (cw-CRDS) coupled to laser photolysis in the wavelength range 6604–6696 cm⁻¹ with a resolution better than 0.003 cm⁻¹. Absolute absorption cross sections were obtained by measuring the decay of the HO₂ self-reaction, and they are given for the 100 most intense lines. The most important absorption feature in this wavelength range was found at 6638.20 cm⁻¹, exhibiting an absorption cross section of $\sigma = 2.72 \times 10^{-19}$ cm² at 50 Torr He. Using this absorption line, we obtain a detection limit for the HO₂ radical at 50 Torr of 6.5×10^{10} cm⁻³.

Introduction

The hydroperoxyl radical HO₂ is a key intermediate in low-temperature oxidation processes such as atmospheric chemistry or low-temperature combustion. Because of its importance in both atmospheric and combustion processes, the kinetics^{1–5} as well as the spectroscopy^{6–11} of HO₂ have received intense interest in recent years. The self-reaction of HO₂ is relatively fast,^{5,12,13} and thus, the more important the initial HO₂ concentration is, the faster the self-reaction. Therefore, the techniques used to study the HO₂ radical must present a suitable balance between sensitivity and time resolution. Because it achieves this requirement, UV absorption spectroscopy has become a widely used technique to monitor the HO₂ radical and it has enabled important kinetic data to be acquired.^{13–17} However, the broad and structureless absorption of HO₂ in this wavelength range leads to many overlaps with the absorption features of other species such as peroxy radicals. This lack of selectivity is an important limitation of the UV absorption spectroscopy that encouraged the development of spectroscopic measurements in the infrared region where we can find narrow and resolved absorption lines of small structures such as the HO₂ radical.^{7,9,18–20} Although the mid-infrared range provides stronger absorption cross sections, it induces problems such as line pressure broadening or sampling issues. Peroxy radicals such as HO₂ are known to have absorption bands in the near-IR region, a vibronic progression in the low-lying ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$ transition (~ 7017.5 cm⁻¹ for HO₂), as well as the first vibrational overtone in the OH stretch (centered at 6648.9 cm⁻¹ for HO₂). This wavelength range offers weaker line strengths than those in the mid-IR region, but it has other advantages such as less pressure line broadening and the availability of powerful, reliable, and low cost devices (laser sources, detectors, optics, and so forth) from the telecom industry. Therefore, several experiments have been reported using a laser diode in the near-IR to detect HO₂ radicals: DeSain et al.⁶ recorded the HO₂ radical spectrum between 6603.2 and 6685.5 cm⁻¹ using wavelength modulation spectroscopy. This work enabled the assignment of almost 500

lines of the O–H stretching overtone $2\nu_1$ of the HO₂ radical. Christensen et al. monitored HO₂ by the same overtone band at 6638.2 cm⁻¹ to study the kinetics of HO₂ + NO₂²¹ or the HO₂ self-reaction.⁵ Recently, Kanno et al. measured the nitrogen and water-pressure broadening coefficients of the HO₂ band at ~ 7020.8 cm⁻¹ (ref 22) and the rate enhancement effect of water on HO₂ self-reaction¹² using two-tone frequency modulation (TTFM) absorption spectroscopy.

We recently introduced a new way to perform time-resolved detection of the HO₂ radical in a photolysis reactor by using continuous wave cavity ring-down spectroscopy (cw-CRDS) in the near-IR.²³ We recorded HO₂ absorption lines and self-reaction kinetics with a 10 μ s time resolution and a detection limit of 2×10^{12} molecules cm².

The increasing number of papers using the near-IR shows that this spectral region is convenient for the detection of HO₂ radicals. Nevertheless, the absorption line strengths of the HO₂ radical in this spectral region are not well-known. In Figure 1 are illustrated all published absorption cross sections, calculated to Doppler limiting conditions for comparison, along with values obtained in this work in the same wavelength range. In 1991, Johnson et al. published the first line strengths of the HO₂ radical in this wavelength range.⁹ They measured 23 lines by two-tone frequency modulation spectroscopy (TTFMS) at ~ 1509 nm (with an accuracy of approximately 0.5 nm) and calibrated the HO₂ concentration by modulated-photolysis UV absorption spectroscopy; they found peak absorption cross sections of $\sigma = 1–10 \times 10^{-20}$ cm². However, they mentioned several error sources: uncertainties in the TTFMS calibration, changes of HO₂ concentration due to instabilities in pressure and photolysis rates during the course of the experiment, and changes in the diode laser output power I_0 . They estimated the accuracy of the absorption cross sections to be $\sim 50\%$. In 1997, Taatjes and Oh²⁴ published as a foot note the line strength of the line at 6625.8 cm⁻¹ to be $S = 2.4 \times 10^{-21}$ cm² molecule⁻¹ cm⁻¹, stating that the manuscript is in preparation; no details on how this line strength was obtained were given. Recently, Christensen et al.²¹ have estimated the peak cross section of the transition at 6638.2 cm⁻¹ to be $\sigma = (4 \pm 2) \times 10^{-20}$ cm² in 100 Torr N₂: this cross section was determined by comparison to the HO₂

* To whom correspondence should be addressed. Fax: +33 3 20 33 72 66. E-mail: christa.fittschen@univ-lille1.fr.

Measurements of line strengths in the $2\nu_1$ band of the HO_2 radical using laser photolysis/CW-CRDS

by

Jérôme Thiebaud, Sabine Crunaire and Christa Fittschen *

^(b)Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A)
CNRS UMR 8522, Université des Sciences et Technologies de Lille
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

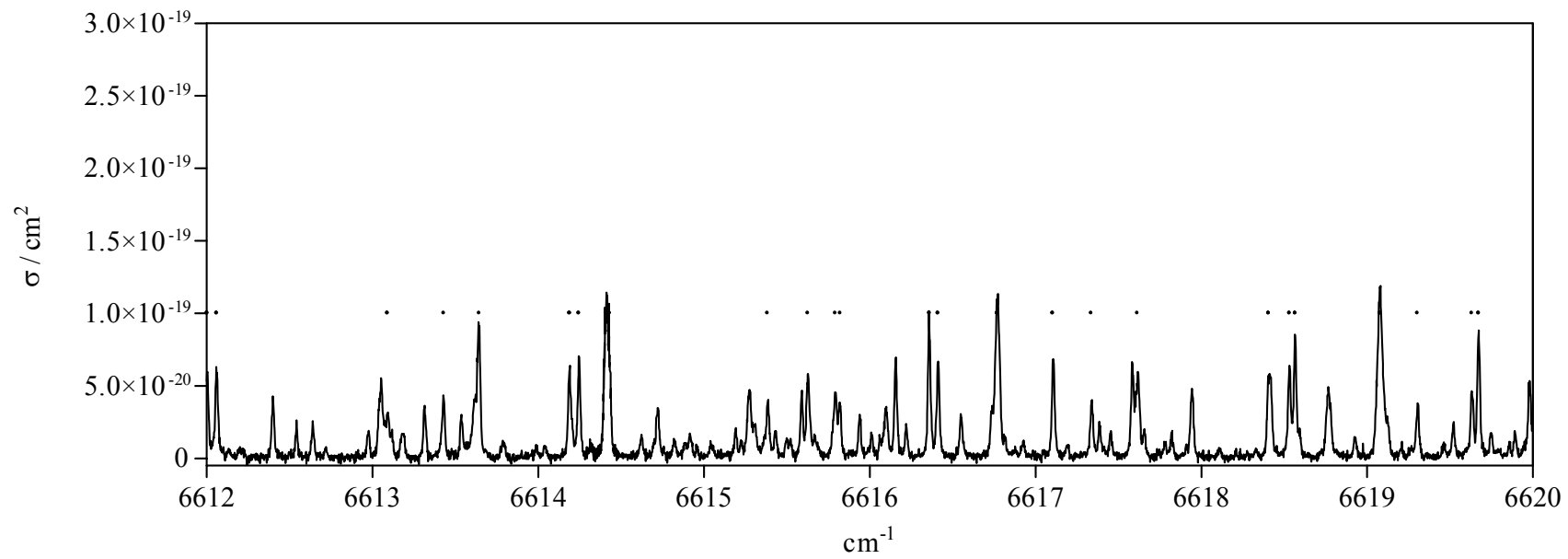
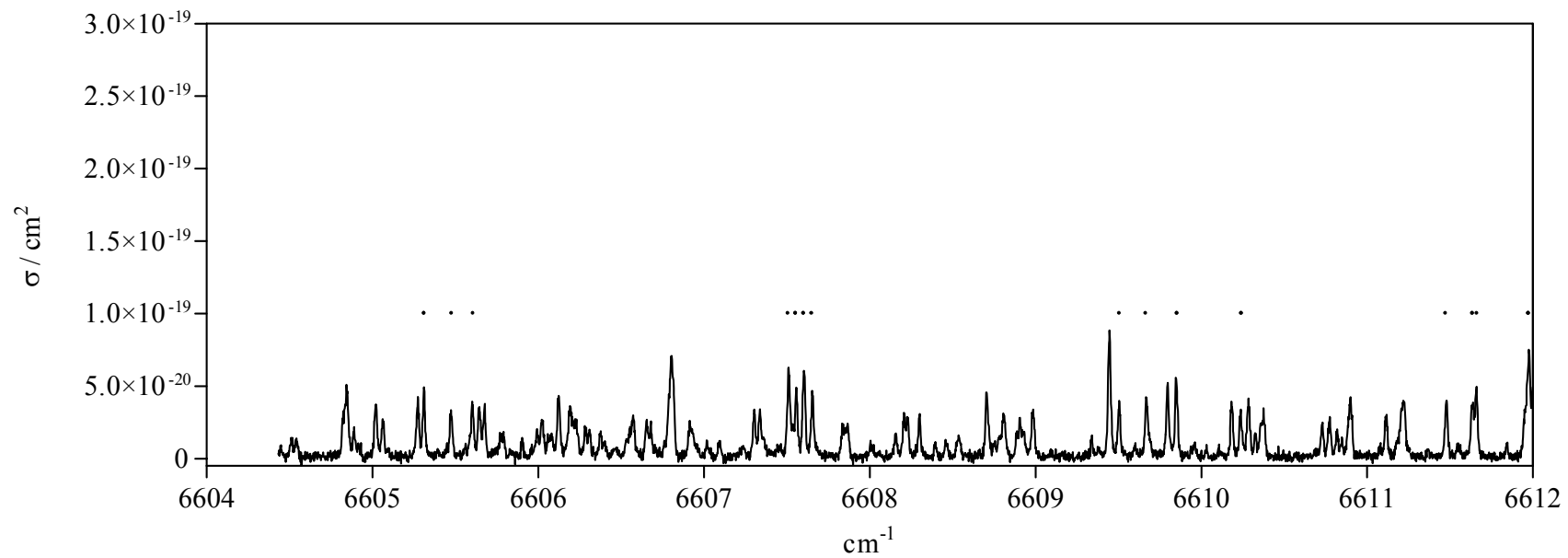
^(*) Corresponding author

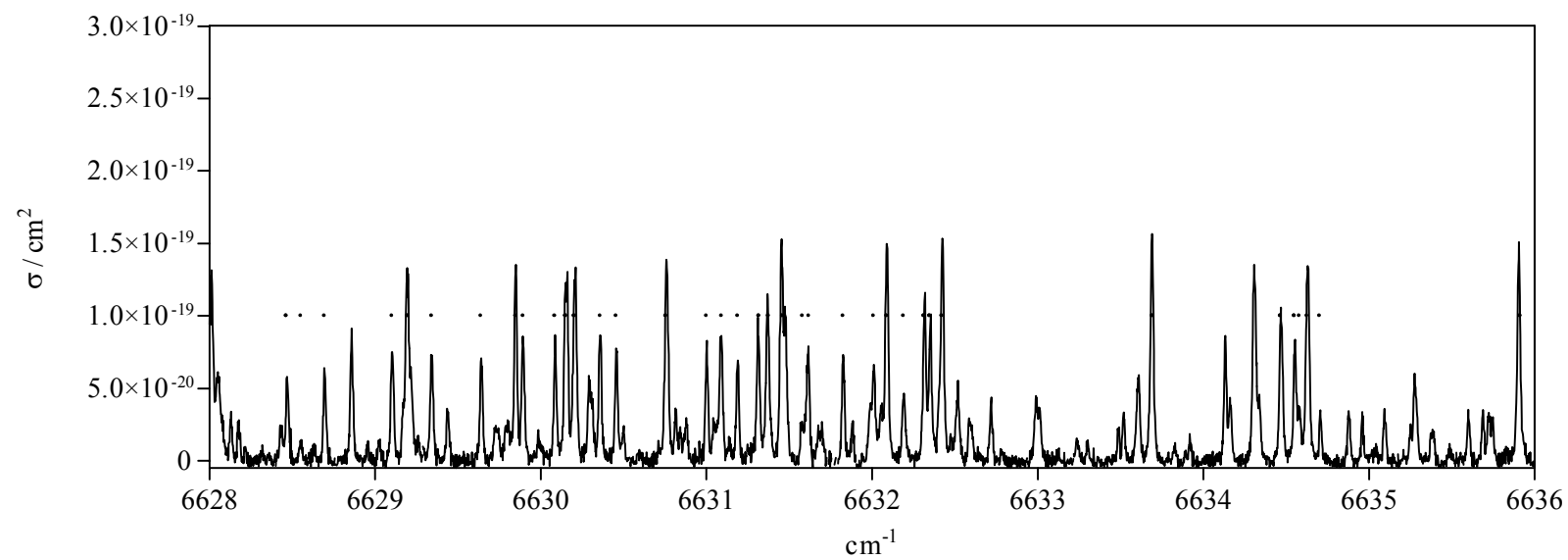
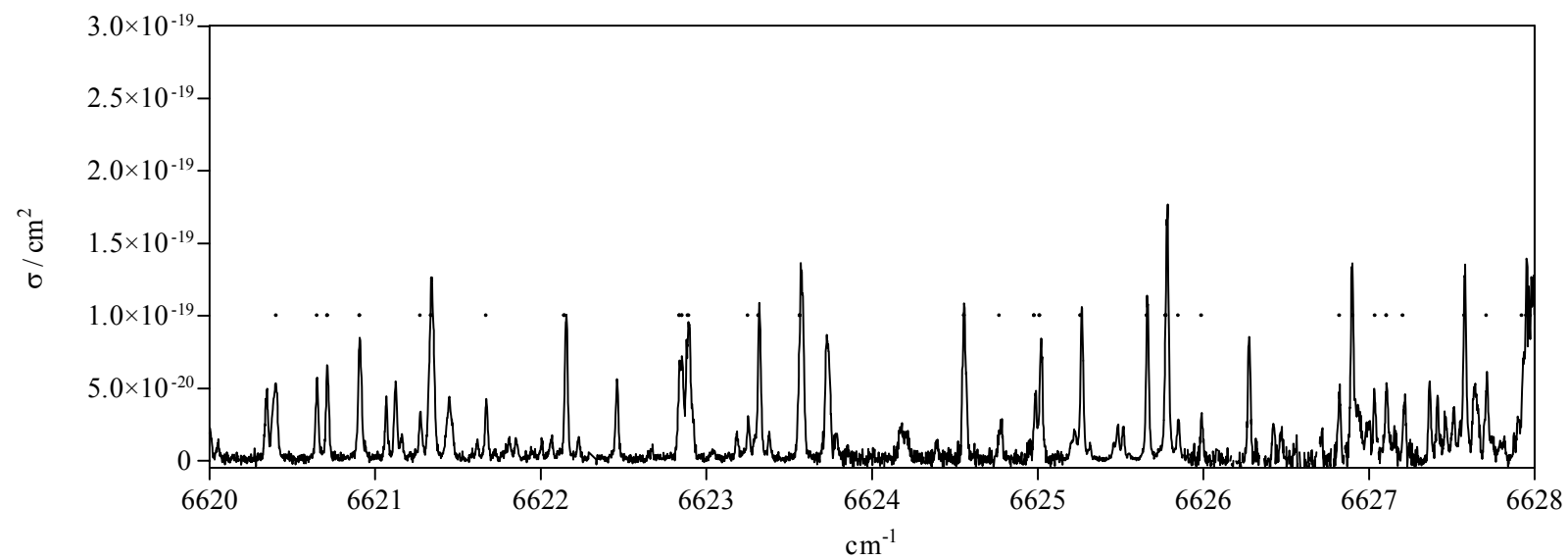
Christa Fittschen, Fax : +33 3 20 33 72 66, e-mail: christa.fittschen@univ-lille1.fr

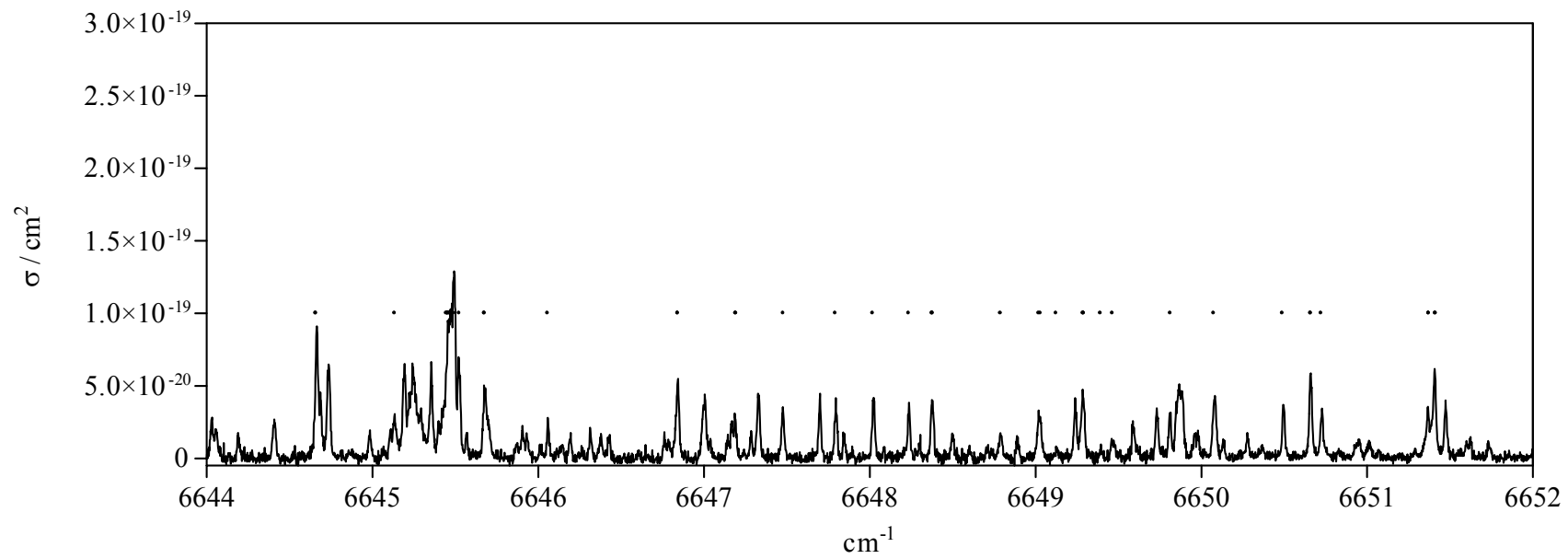
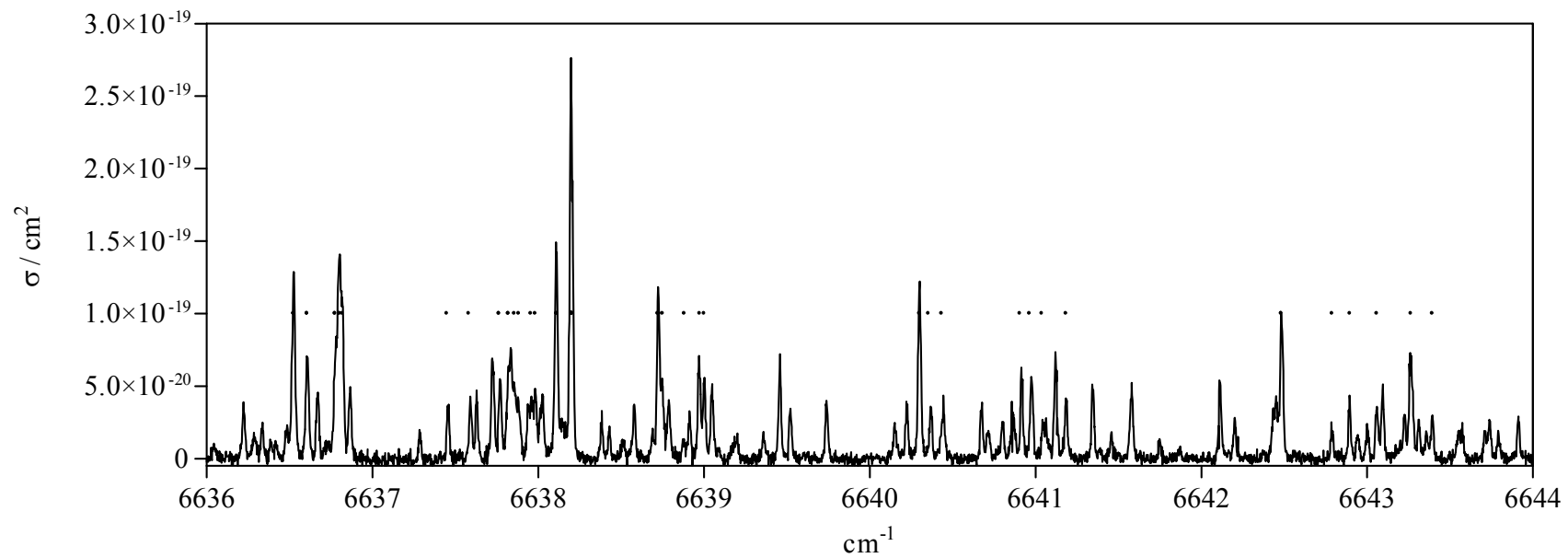
Revised manuscript submitted to the
Journal of Physical Chemistry A

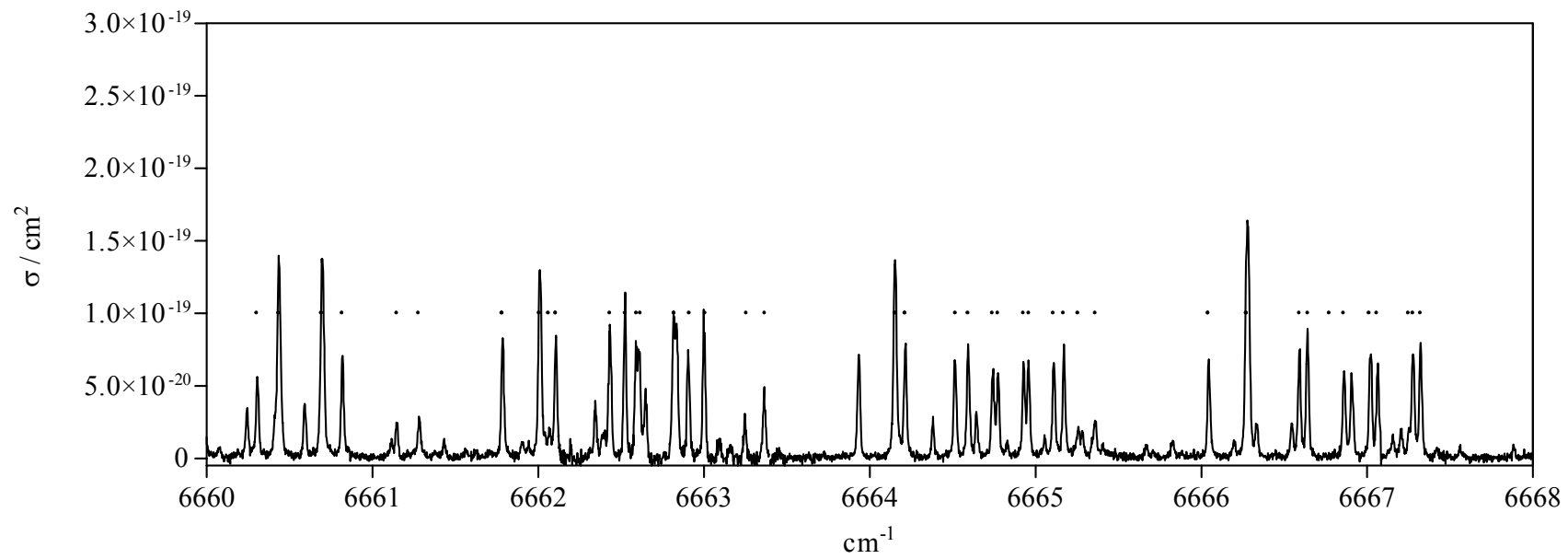
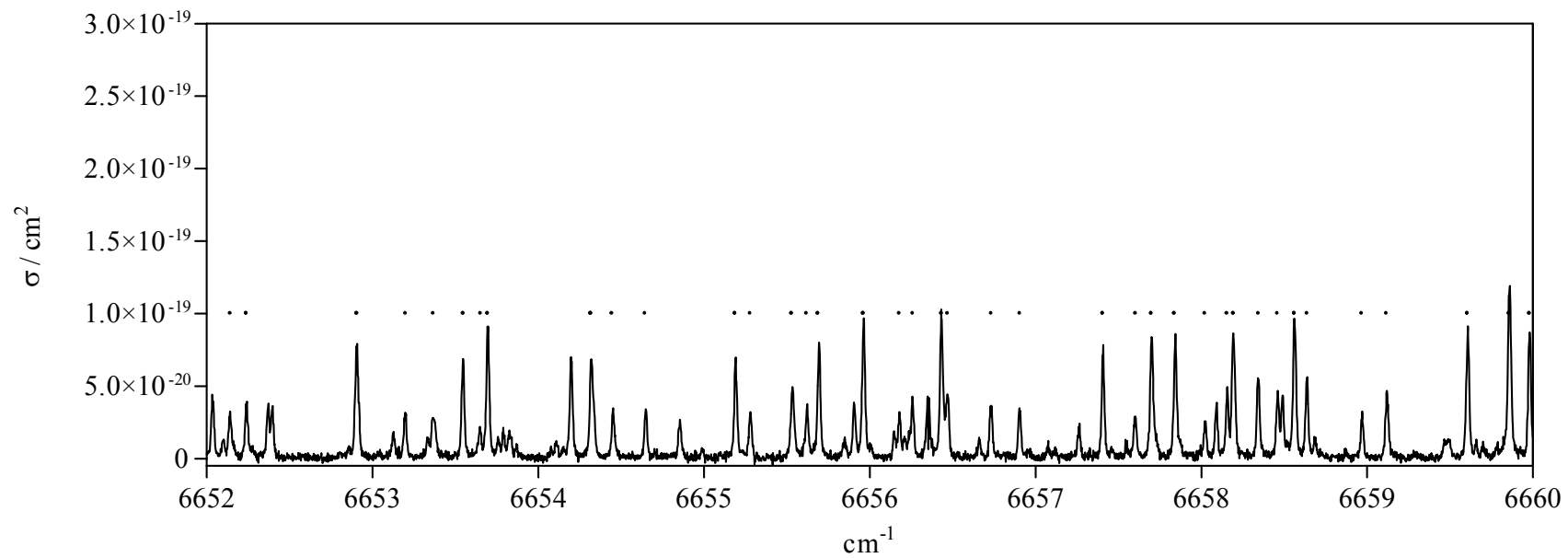
March 15, 2007

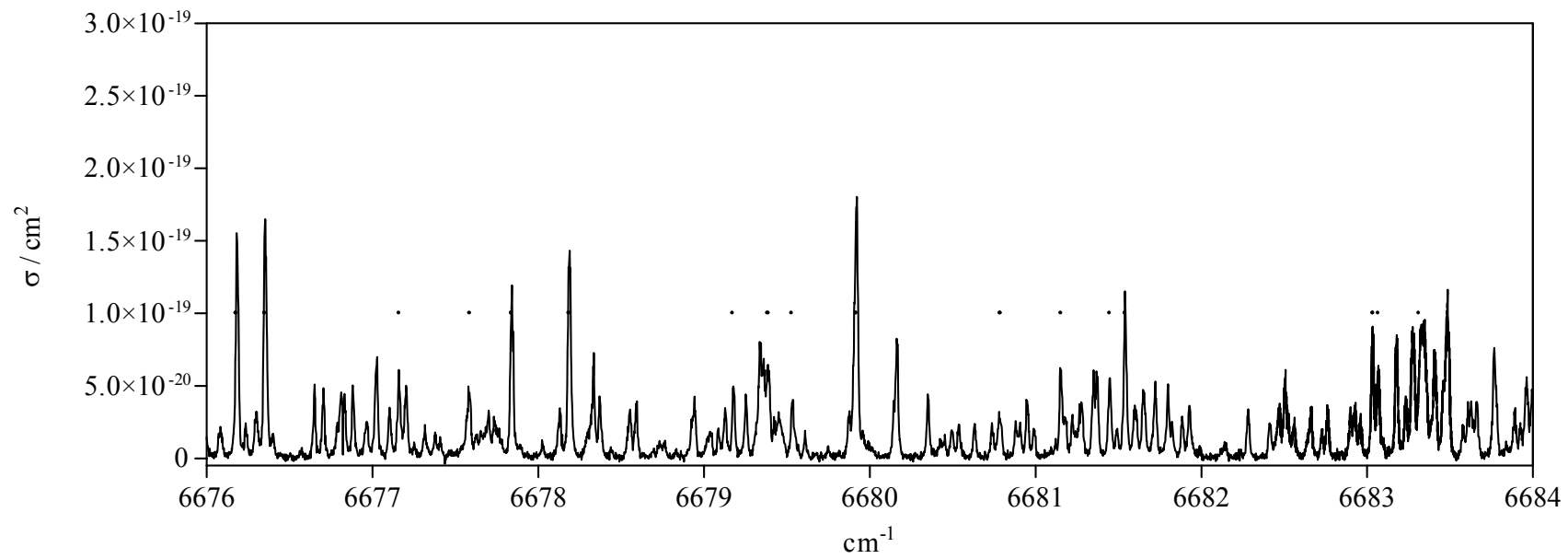
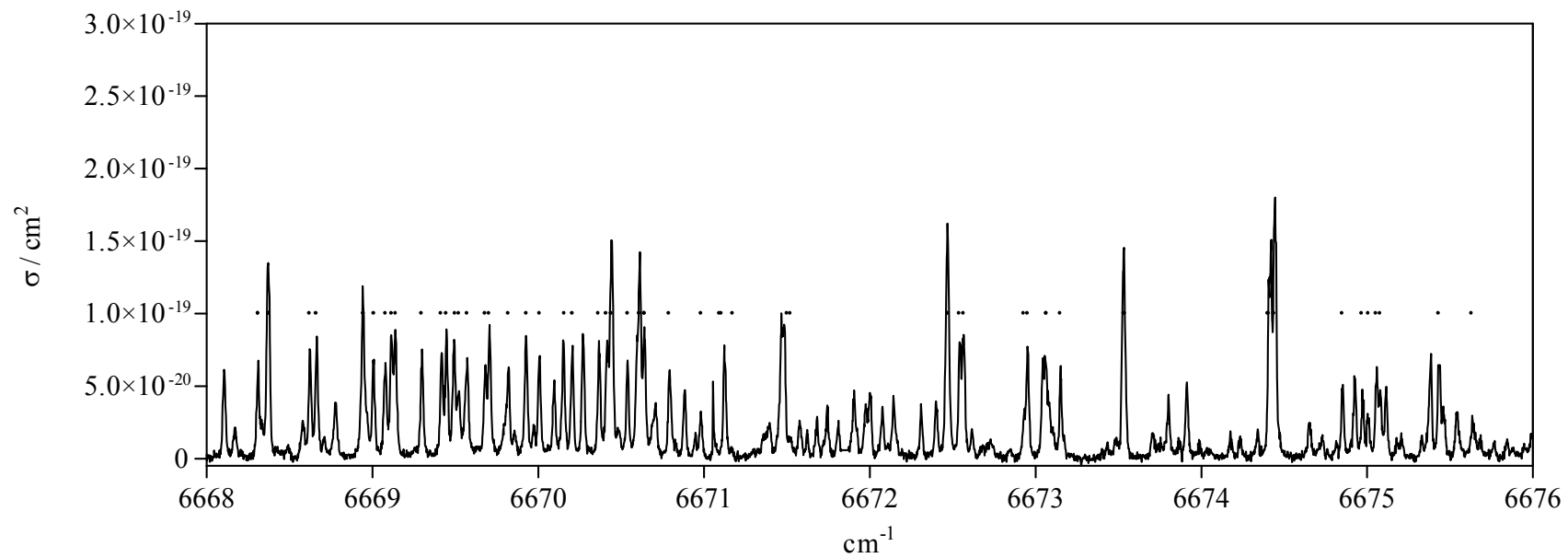
Supplemental Data

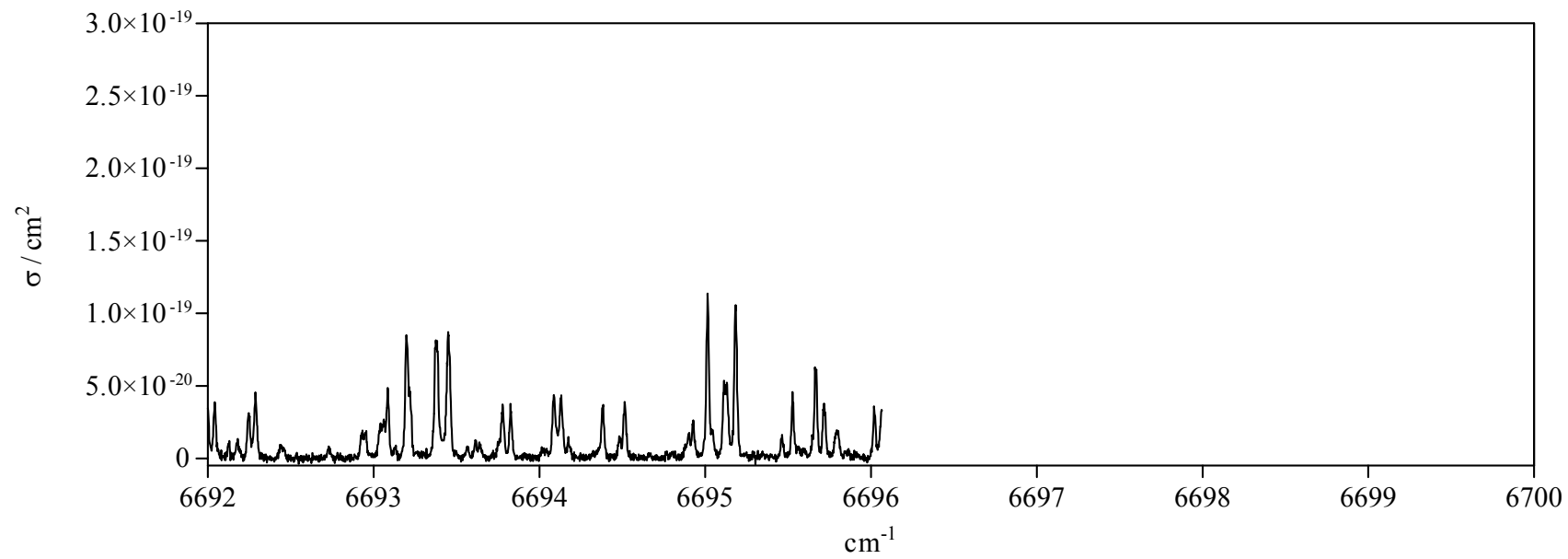
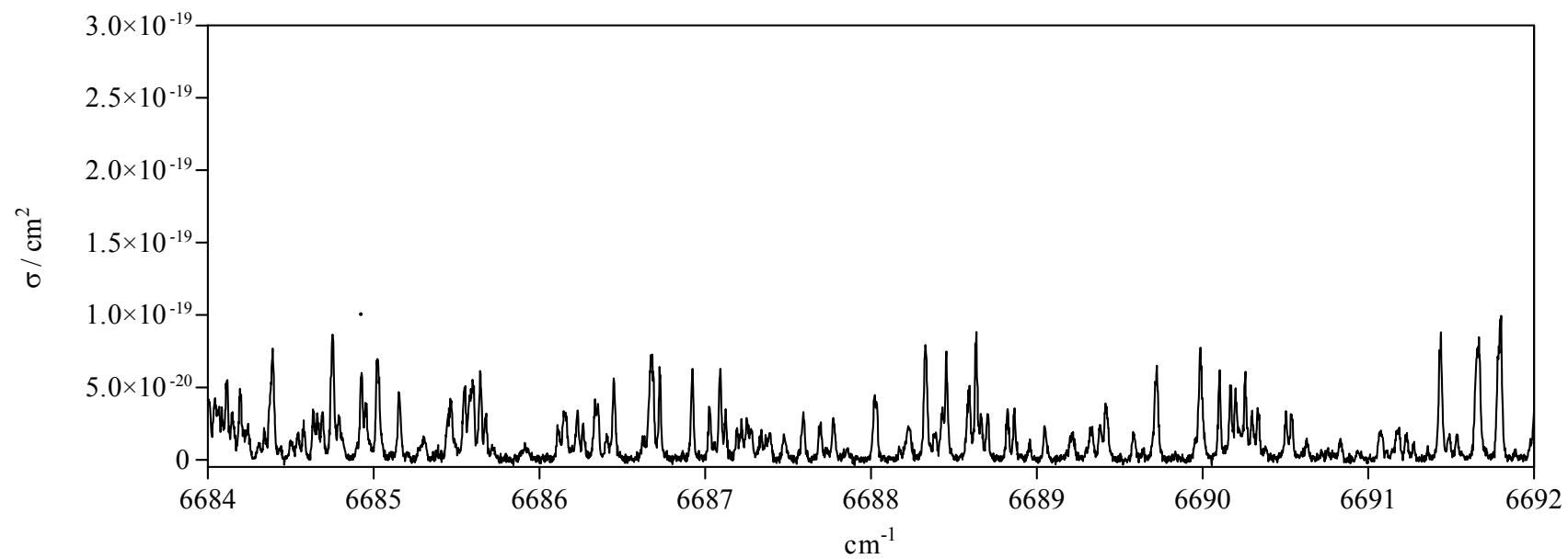












Développement d'un spectromètre à cavité optique de haute finesse couplé à la photolyse laser – Mesures spectroscopiques et cinétiques du radical HO₂

Le radical hydroperoxyde HO₂ joue un rôle central dans les processus d'oxydation intervenant en combustion de basses températures et au sein de l'atmosphère. Son interconversion avec le radical OH en fait notamment un composé clé pour la compréhension de ces mécanismes réactionnels. Cependant, la détection de HO₂ est une tâche difficile puisque sa haute réactivité se traduit par des temps de vie et des concentrations très faibles. Le radical HO₂ présente dans le proche infrarouge un spectre d'absorption composé de fines raies qui est rendu exploitable pour sa détection par les progrès de l'instrumentation opérant dans cette région. Nous avons apporté une contribution à ce développement en mettant au point le premier spectromètre CW-CRDS (Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy) couplé à un réacteur de photolyse pour le dosage résolu dans le temps du radical HO₂. Le principal attrait de ce dispositif réside dans sa grande sensibilité : le rayonnement intracavité peut parcourir un chemin d'absorption effectif allant jusqu'à 15 km au sein du volume de photolyse. Ce montage nous a permis d'enregistrer un spectre haute résolution du radical HO₂ entre 6600 et 6700 cm⁻¹ et de mesurer les forces de raie indispensables aux futures mesures cinétiques. Initialement couplée au réacteur, la LIF (Laser Induced Fluorescence) a été restaurée pour la détection du radical OH. Nous disposons ainsi d'un dispositif de photolyse laser couplé à deux techniques de détection : la CW-CRDS dédiée au dosage de HO₂ et la LIF pour le radical OH.

Mots-clés : Radical HO₂ – Spectroscopie laser – Photolyse laser – Cinétique – Instrumentation

Set-up of a high finesse cavity-based spectrometer coupled to laser photolysis – Spectroscopy and kinetic of the HO₂ radical

The hydroperoxyl radical HO₂ plays a important role in low-temperature oxidation processes such as atmospheric chemistry and low-temperature combustion. The chemical coupling of HO₂ with the OH radical makes the HO₂ radical a key intermediate to understand these processes. However, this high reactivity leads to a short lifetime and low concentrations thus making HO₂ detection a challenging measurement. The HO₂ radical shows a spectrum of resolved lines in the near infrared which can be used to monitor the HO₂ concentration by high performance instrumentation in this spectral region. In this way, we have set-up the first coupling between CW-CRDS (Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy) and laser photolysis devoted to the time resolved measurement of HO₂ concentrations. The main advantage of this system is its high sensitivity owing to an effective absorption path of up to 15 km within the photolysis volume. The first measurement taken was a high resolution spectrum of HO₂ between 6600 and 6700 cm⁻¹ in order to obtain the line strengths of the most intense absorption features which have then been exploited in the following kinetic studies. Formerly coupled to the photolysis reactor, the LIF (Laser Induced Fluorescence) has been restored to perform OH radical detection. At the end of this work, a set-up coupling a laser photolysis system with complementary detection techniques, CW-CRDS for HO₂ and LIF for OH, is ready to use.

Keywords : HO₂ radical – Laser spectroscopy – Laser photolysis – Kinetic – Instrumentation