

# Spectroscopie moléculaire pour les applications atmosphériques



**Groupe de Spectrométrie  
Moléculaire et Atmosphérique  
(GSMA), Reims**



Pr. Virginie ZENINARI

Dr. Raphaël VALLON

[www.univ-reims.fr/GSMA/SLA](http://www.univ-reims.fr/GSMA/SLA)





# Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique GSMA – UMR CNRS 7331 – Université de Reims

- ≅ 25 Enseignants-chercheurs et chercheurs permanents,
- ≅ 10 ingénieurs et techniciens, ≅ 15 doctorants et post-doc
- Environ 30 publications internationales par an

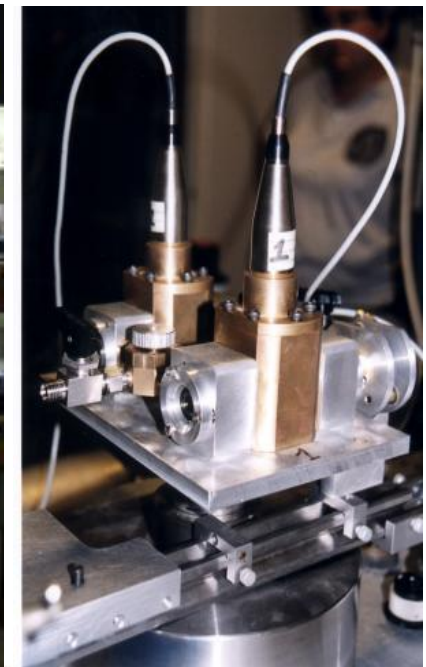


# Equipe « Spectrométrie Laser et Applications »

- Responsable : Pr. Virginie Zéninari
- 3 enseignants-chercheurs, 4 doctorants
- > 20 publications internationales sur les 4 dernières années
- Travaux récents :

➤ Développement de spectromètres laser en absorption directe pour la détection de traces de gaz avec des QCLs ( $\text{H}_2\text{O}$  @  $6.7 \mu\text{m}$ ,  $\text{SO}_2$  @  $9.1 \mu\text{m}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  @  $4.5 \mu\text{m}$ )

➤ Spectrométrie photoacoustique : Technique de détection de traces de gaz d'autant plus sensible en association avec QCLs ( $\text{NO}$  @  $5.4 \mu\text{m}$  et  $\text{CH}_4$  &  $\text{N}_2\text{O}$  @  $7.9 \mu\text{m}$ )

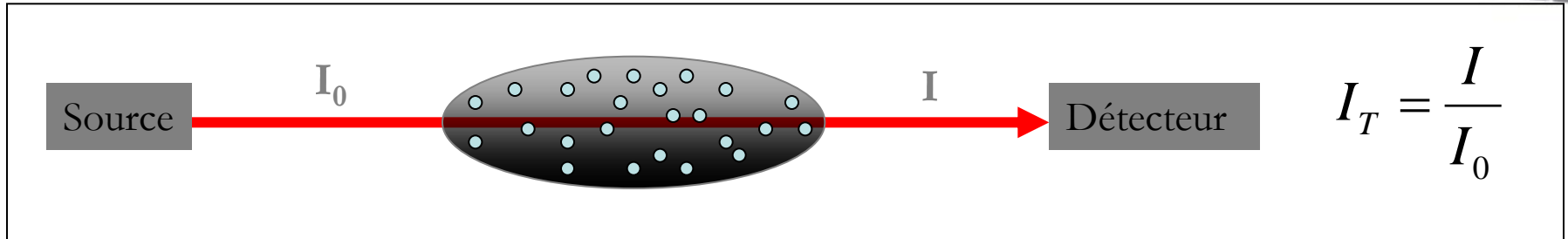




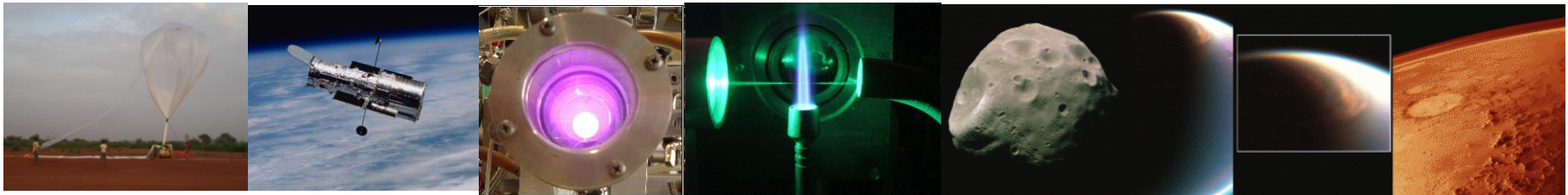
# RESUME DE L'EXPOSÉ

- Introduction à la spectroscopie
- Paramètres spectroscopiques
- Mesures de laboratoire
- Bases de Données
- Mesures atmosphériques
- Recherche au GSMA

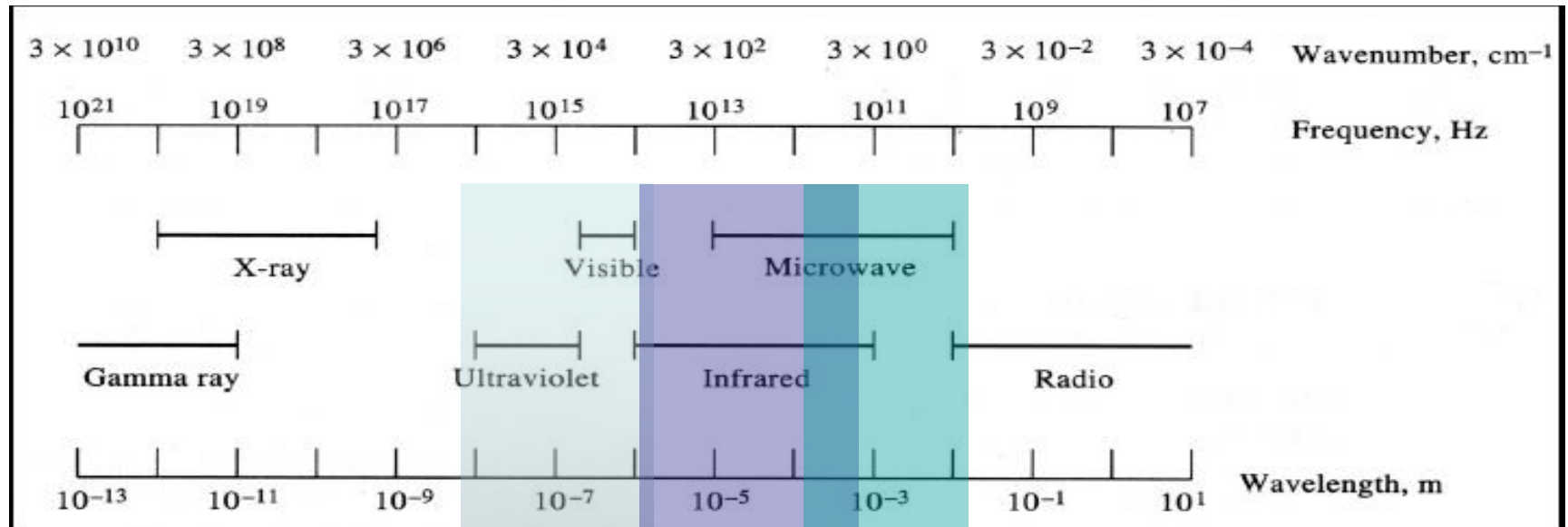
# Introduction à la spectroscopie



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

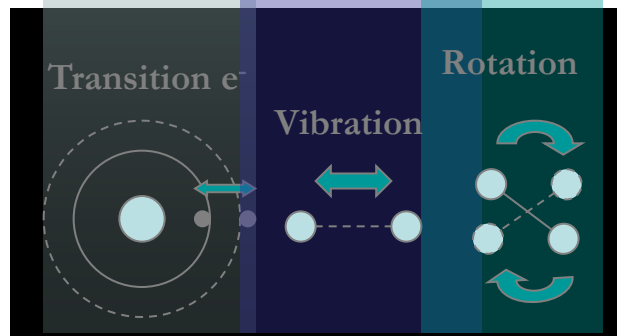


# Domaines spectraux



**Interaction**

**Rayonnement-Matière**



## Domaine Spectral

## Phénomène physique

Rayons-X: 0.1 - 1.0 nm

$e^-$  internes, ionisation

UV: 0 - 200 nm

Visible: 200 - 800 nm

$e^-$  de valence

IR: 800nm - 1mm

Vibration moléculaire, rotation

Microondes:  
400 $\mu$ m - 30cm

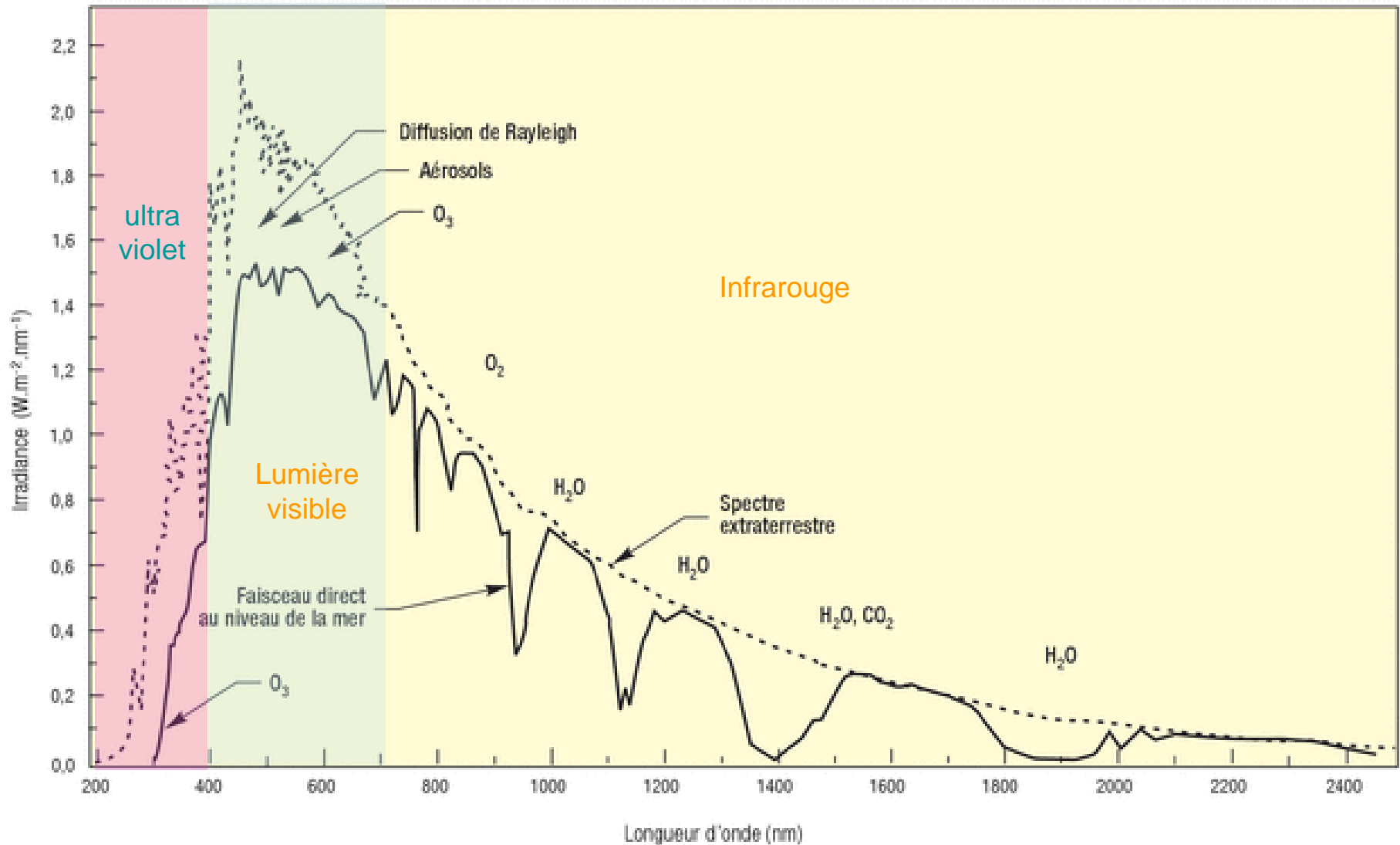
Rotation et orientation de spin  
dans un champ magnétique

Ondes radio: > 100 cm

Orientation de spin nucléaire dans  
un champ magnétique



# Spectre solaire





# Paramètres spectroscopiques

**Position ( $\sigma$ )** : fréquence de la transition → Identification de la raie.

**Intensité (S)** → Nombre de molécules (P,  $\rho$ ).

**Élargissement ( $\gamma$ )** → différents phénomènes.

**Déplacement des raies ( $\delta$ )**

→ Collisions moléculaires

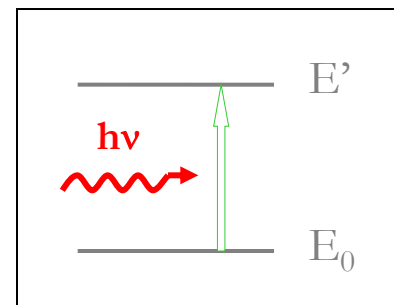
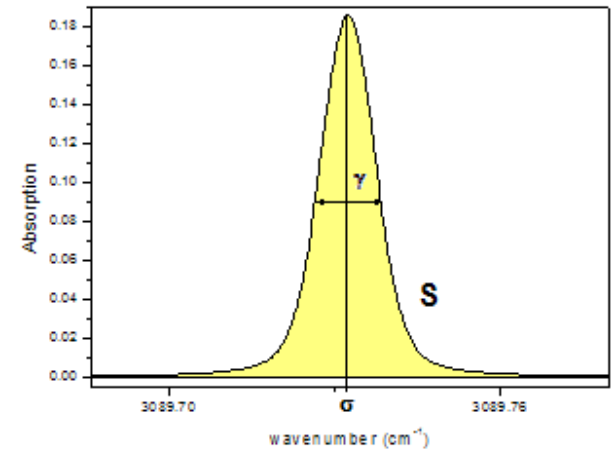
**Profil** (Gauss, Lorentz, Voigt, Rautian..)

→ Modèle de la forme des raies

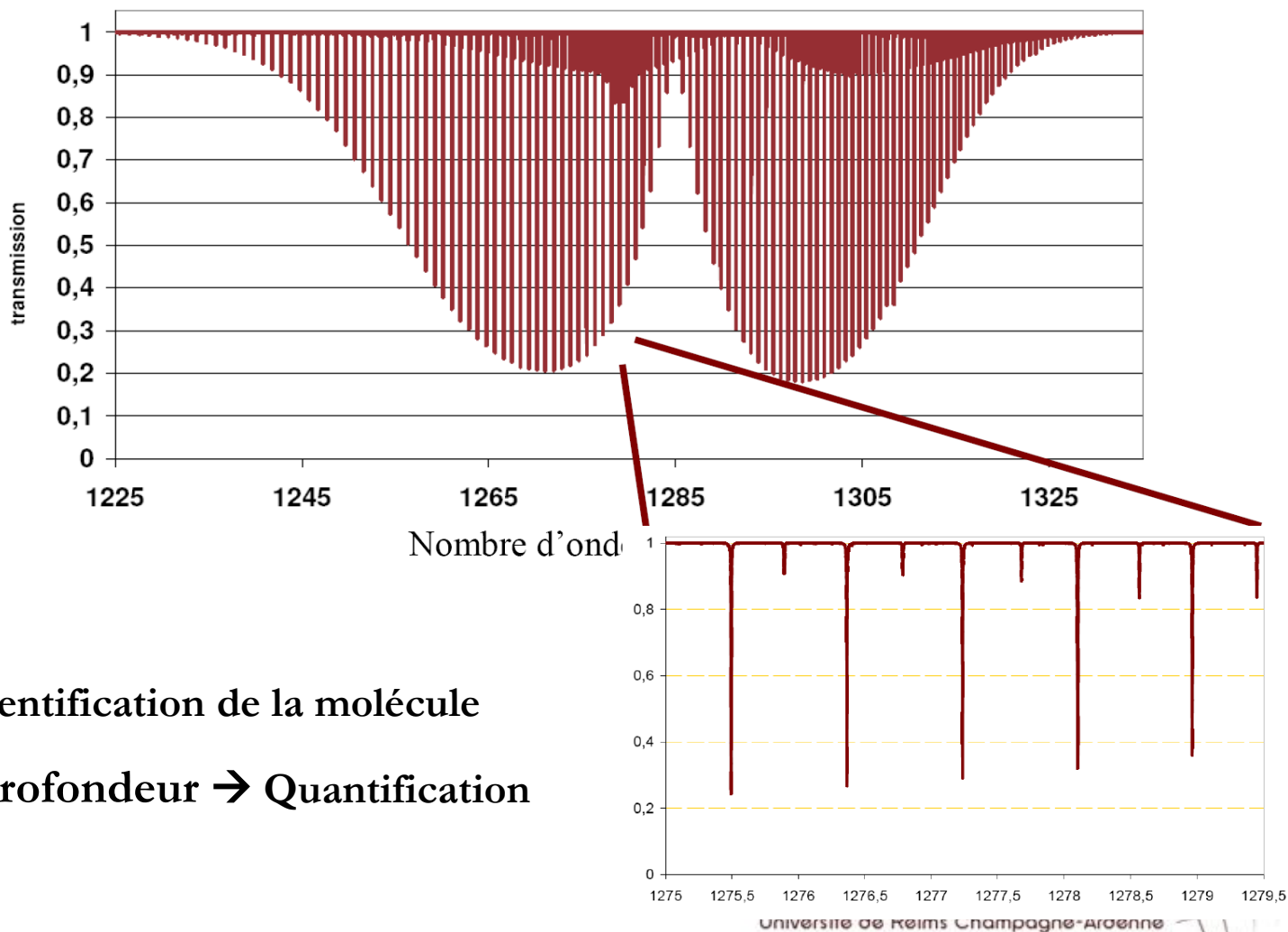
→ Il dépend des phénomènes considérés.

**Energie des niveaux ( $E_0$ ,  $E'$ )**

→ Variations en température



# Positions et intensités



**Position** → Identification de la molécule

**Intensité** → Profondeur → Quantification

# Largeurs et profils

- **Élargissement naturel:**
  - Principe d'incertitude de Heisenberg
  - Profil de Lorentz
  - Très petit  $\rightarrow \sim 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$
- **Élargissement Doppler**
  - Fréquence apparente  $\omega = \omega_0(1 + v_z/c)$
  - Profil Gaussien
  - Effet dominant au régime des basses pressions ( $\leq 0.5 \text{ mbar}$ )
  - De l'ordre de  $\sim (10^{-2} - 10^{-3}) \text{ cm}^{-1}$

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

$\rightarrow$  HWHM en  $\text{cm}^{-1}$



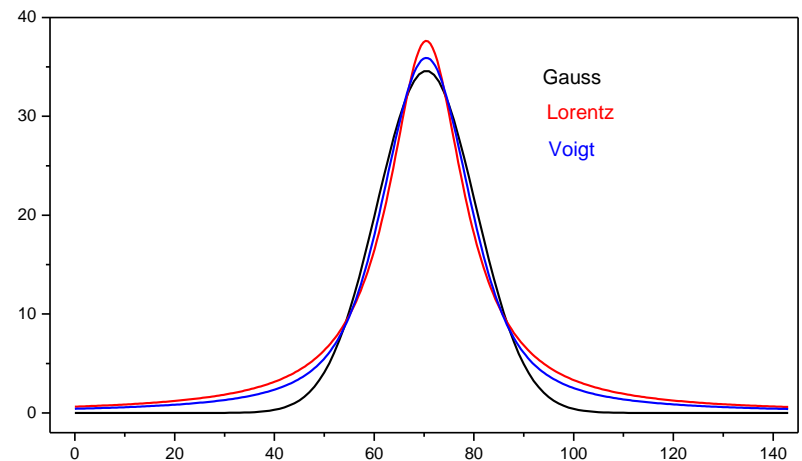


- **Élargissement par collisions**

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

- **Régime intermédiaire**

- Profil Voigt
- Prend en compte l'effet Doppler et l'élargissement par pression
- Convolution des 2 précédents
- Profil couramment utilisé



# Calcul d'élargissements



## Modèle semi-classique Robert-Bonamy :

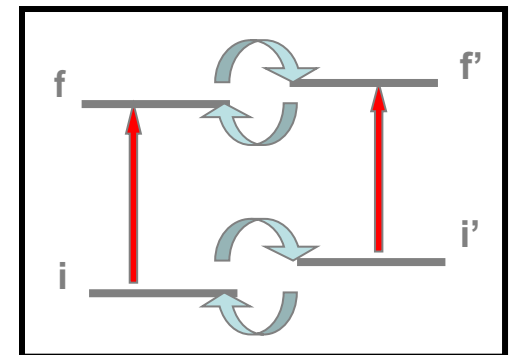
- Translation classique et rotation quantique
- Plus simple que modèles quantiques mais nécessaire pour hautes températures où les modèles quantiques deviennent non-viables

## Modèles purement quantiques :

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

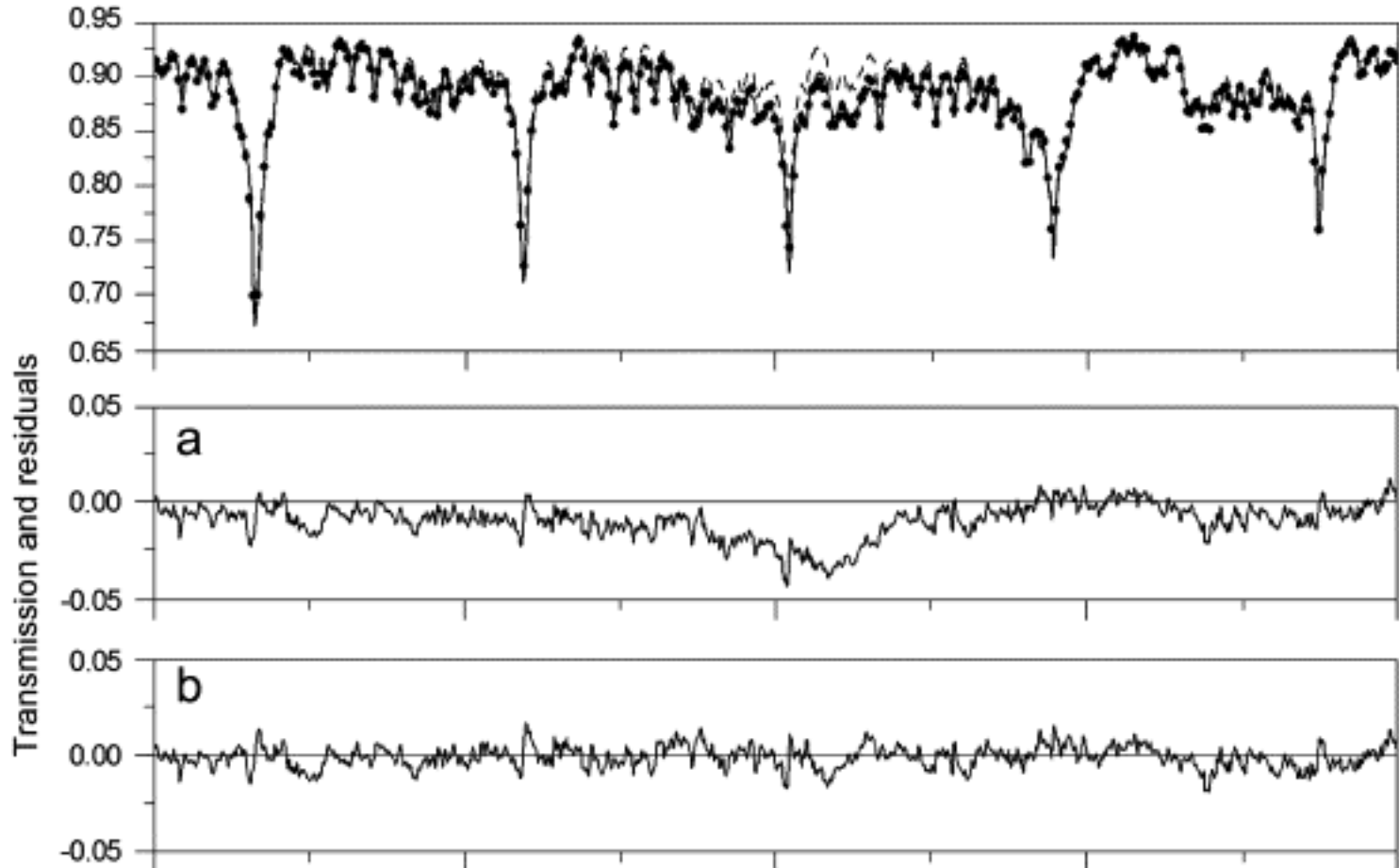
## Effets des interférences des raies

- Échanges de population entre niveaux proches
- Rétrécissement des largeurs





# Exemple d'influence des paramètres spectroscopiques sur l'émission atmosphérique de $\text{HNO}_3$ obtenue par l'instrument MIPAS sur le satellite ENVISAT

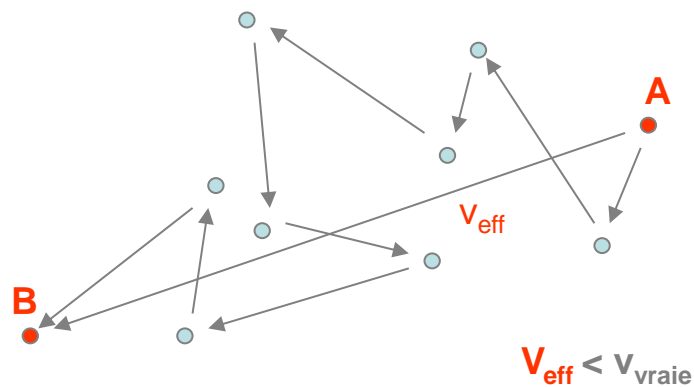


# Effets « fins » dans les profils de raies

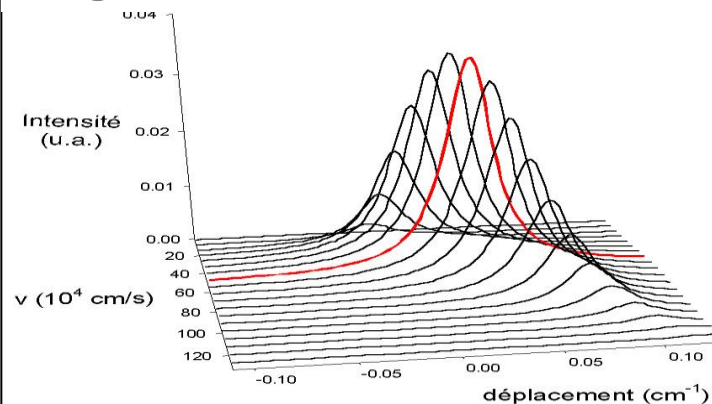
Effets des changements de la vitesse induits par collisions

Dépendance en vitesse des paramètres collisionnels

Effet Dicke: Rétrécissement profils



Dépendance de  $\delta$  : profil asymétrique et élargi



Dépendance de  $\gamma$  : profil plus rétréci

# Profils

- **Profil de Rautian**

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

- **Profil de Galatry**

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







- **Modèle de Keilson-Storer**

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

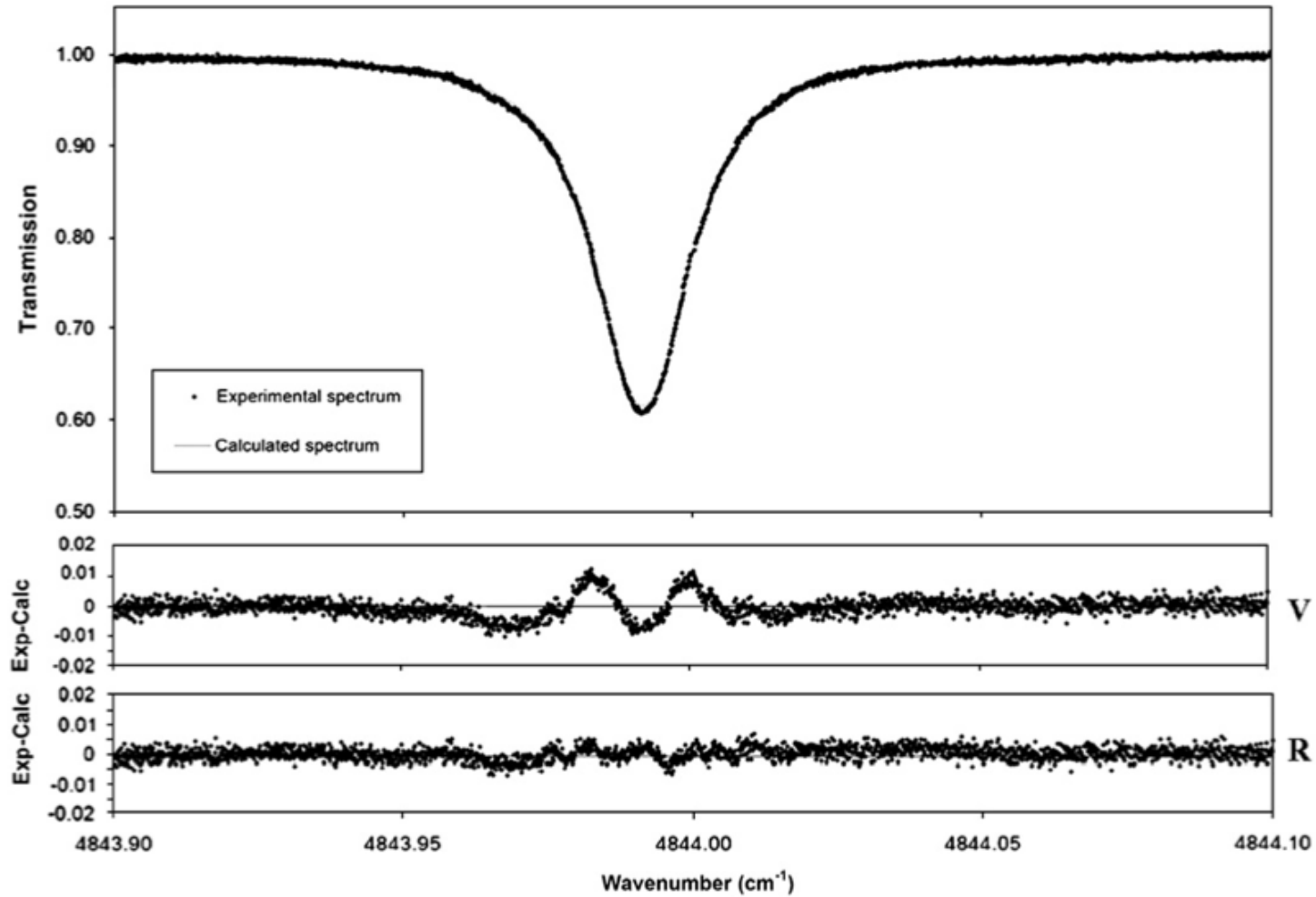
- $\gamma = 0$  → Perte de la mémoire des collisions après chaque collision  
→ M. Collisions dures → Rautian
- $\gamma = 1$  → Grande mémoire des collisions  
→ M. Collisions douces → Galatry

- **Modèle bi-paramétrique de Keilson-Storer**

- Deux paramètres de mémoire, un pour les changements du module de la vitesse et un pour les changements d'orientation de la vitesse:  $\gamma_m, \gamma_o$



## Exemple d'influence du profil sur un spectre de CO<sub>2</sub> enregistré en laboratoire

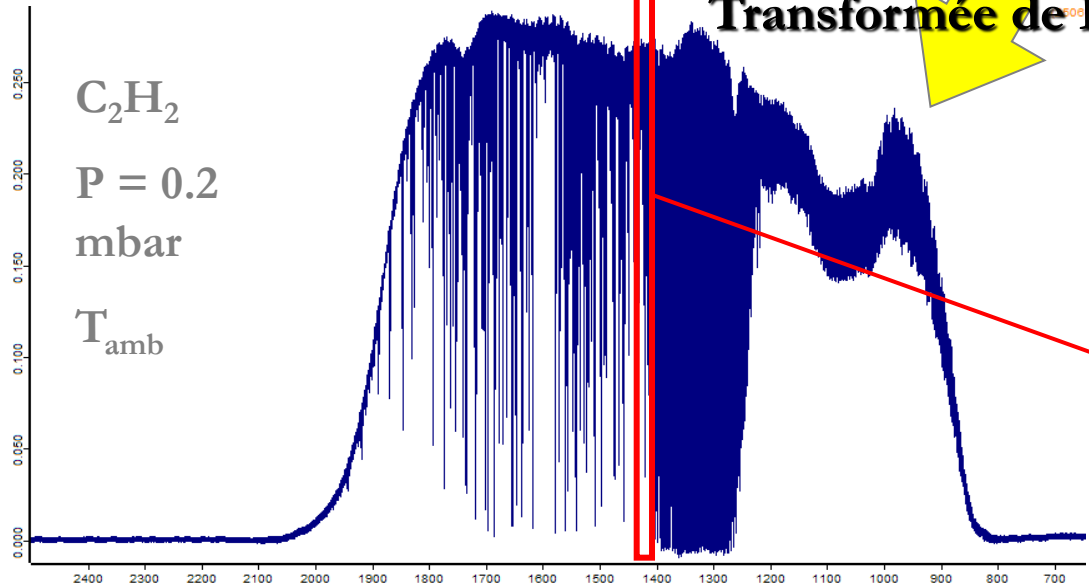
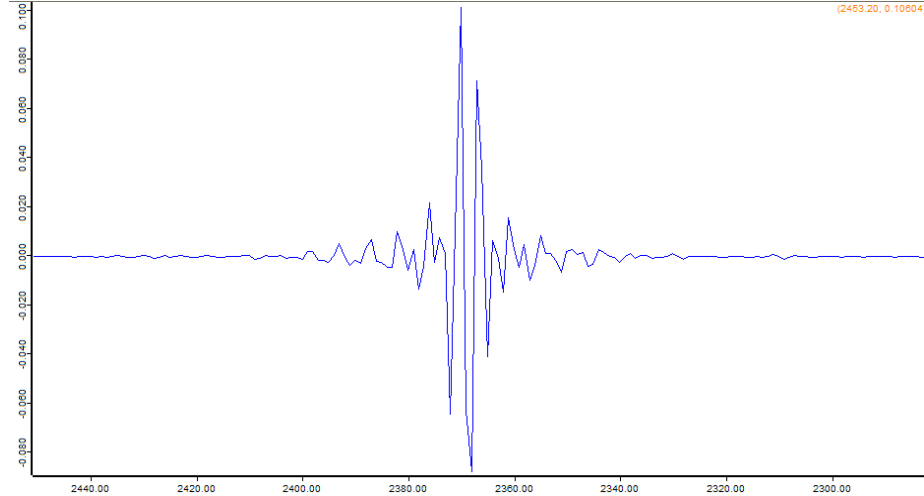
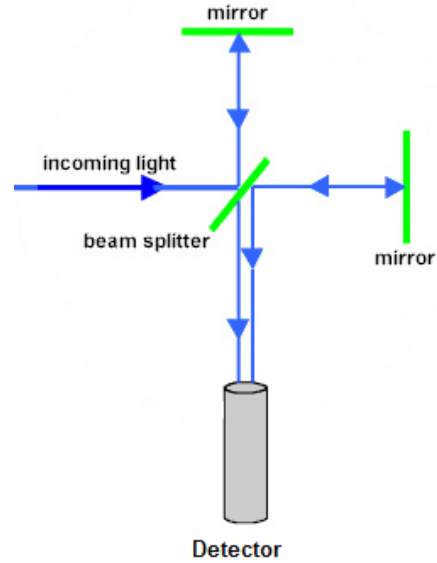


# Mesures en laboratoire

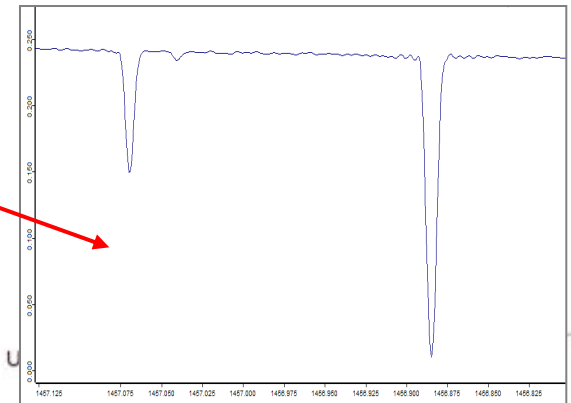


- **On mesure les paramètres spectroscopiques en laboratoire dans des conditions de mesures contrôlées (P, T..)**
- **On ajuste un profil calculé par moindres carrés aux points expérimentaux**
- **On parlera ici de deux des techniques les plus couramment utilisées:**
  - **Spectroscopie par Transformation de Fourier**
  - **Spectroscopie laser**

# Spectroscopie par Transformation de Fourier



Transformée de Fourier



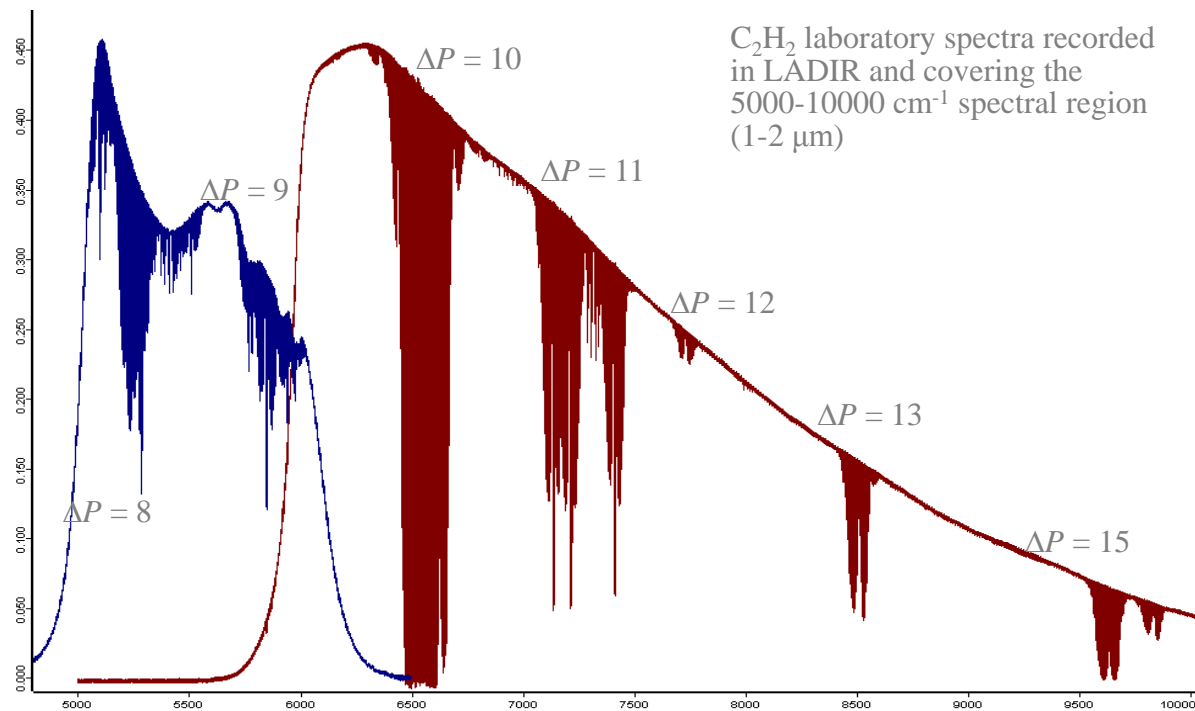


## AVANTAGES

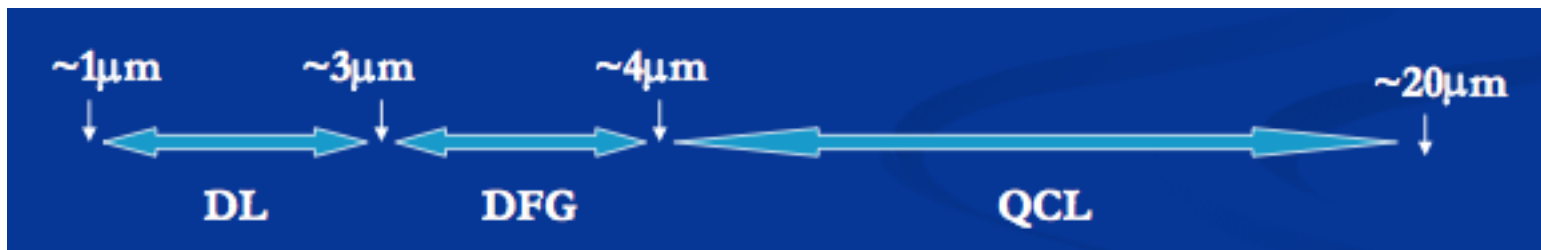
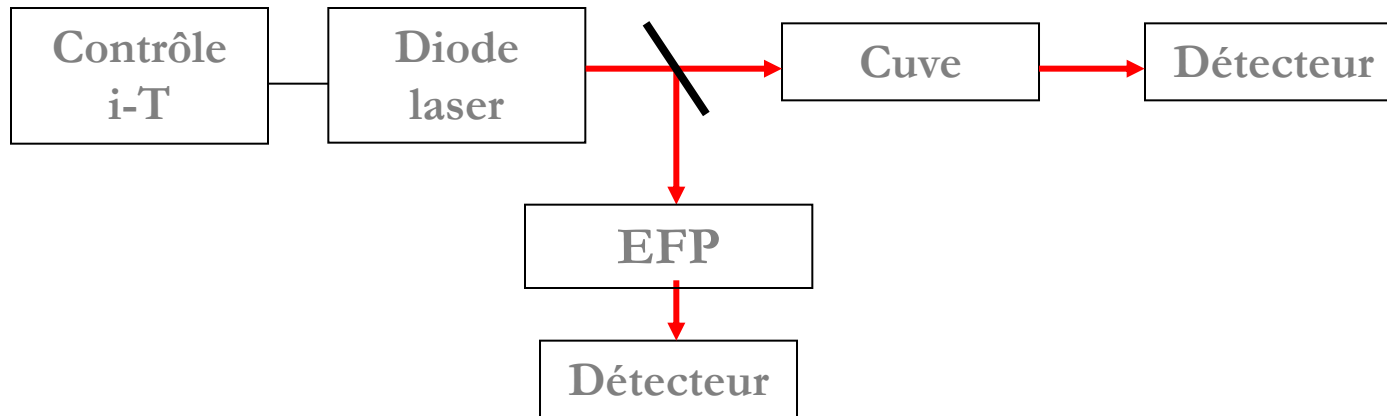
- **Mesure absolue de la longueur d'onde (sans calibration)**
- **Pas d'éléments dispersifs → Plus grande quantité de lumière sur le détecteur**
- **Détermination du spectre complet de la source à partir d'une seule mesure**

## INCONVENIENTS

- **Fonction d'appareil**
- **Echantillonnage**
- **Durée d'acquisition**
- **Basse portabilité**



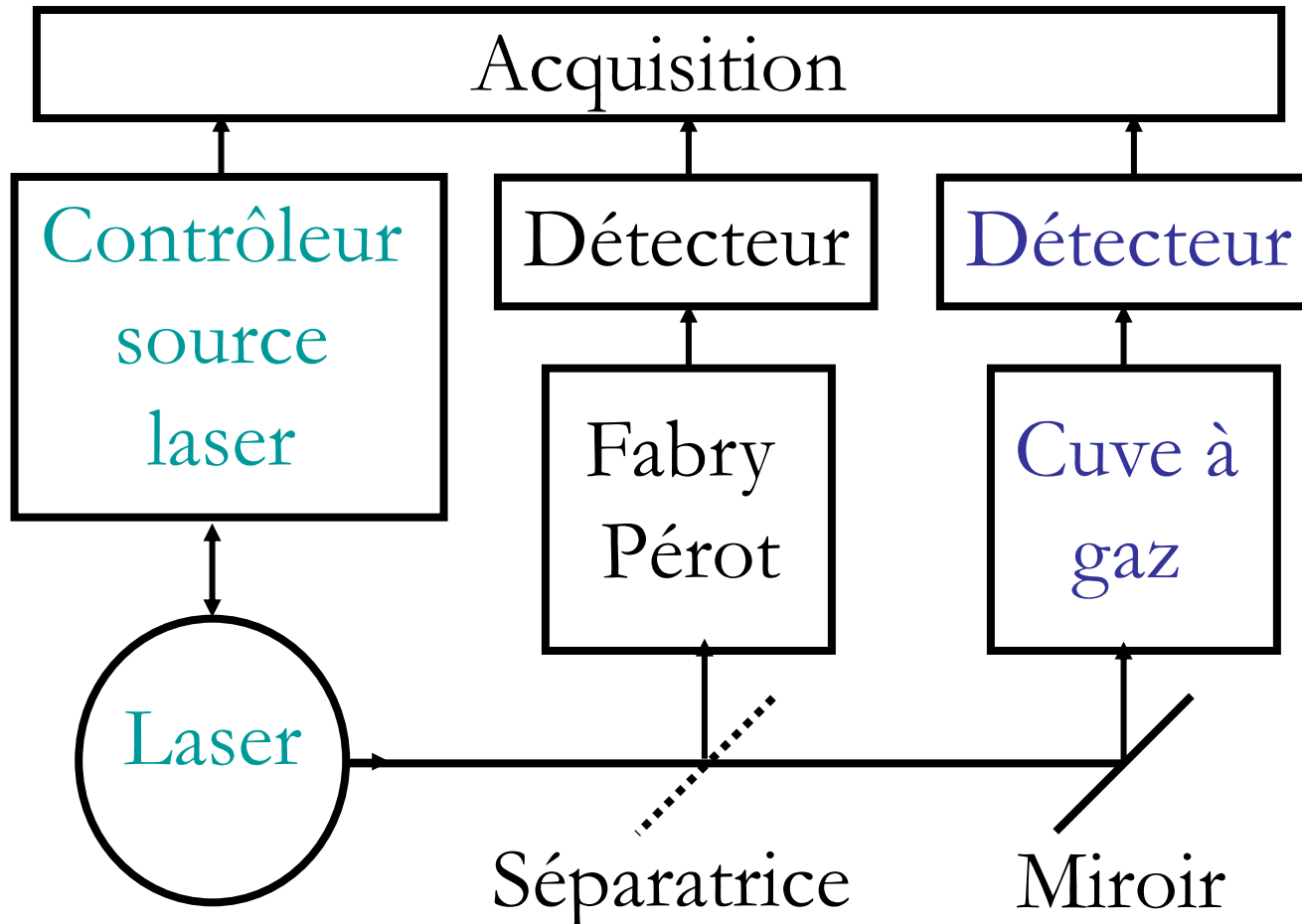
# Spectroscopie laser



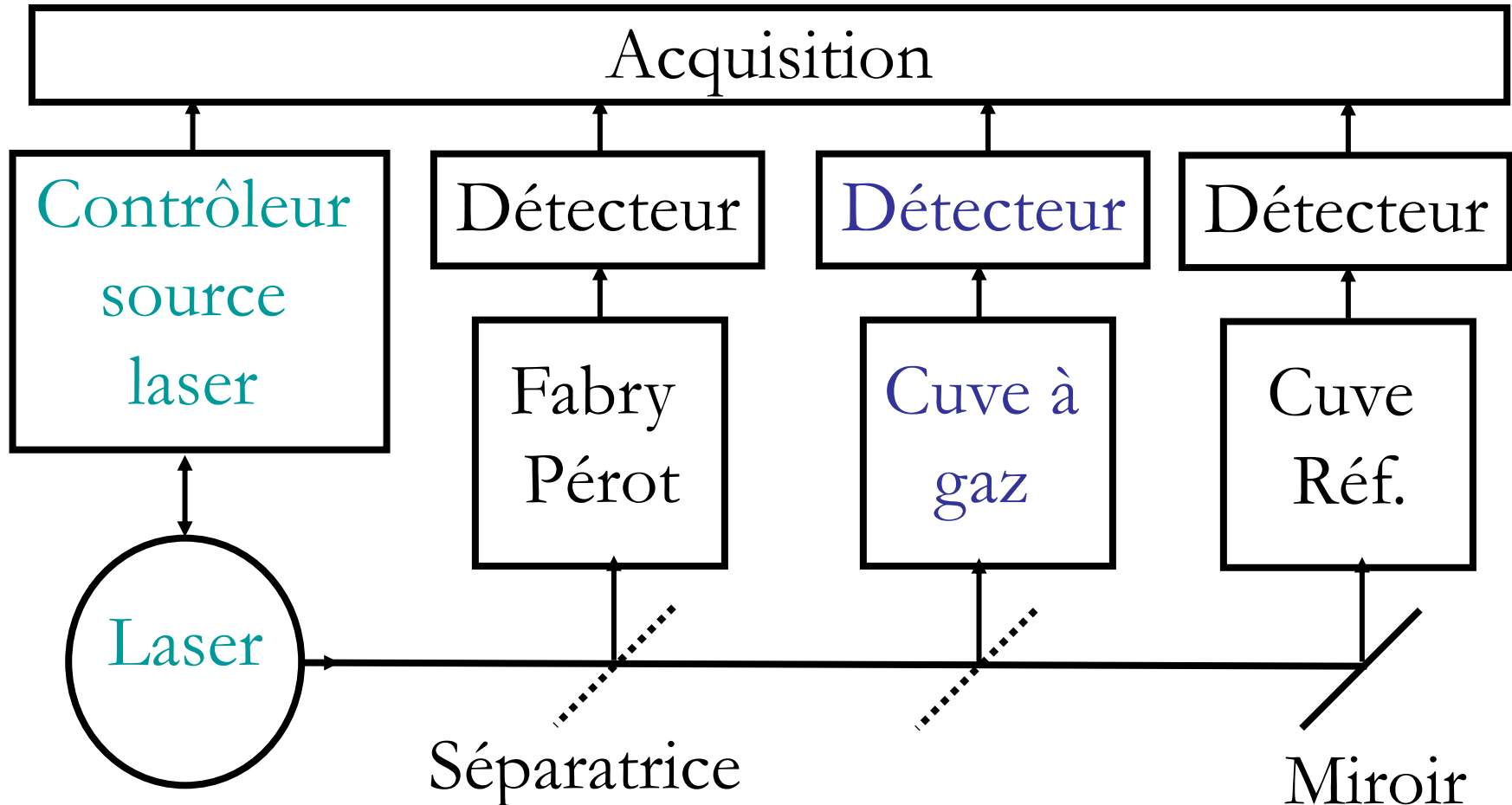
**Détecteur : InGaAs dans le proche IR, HgCdTe dans le MIR**



# Mesure intensités et largeurs

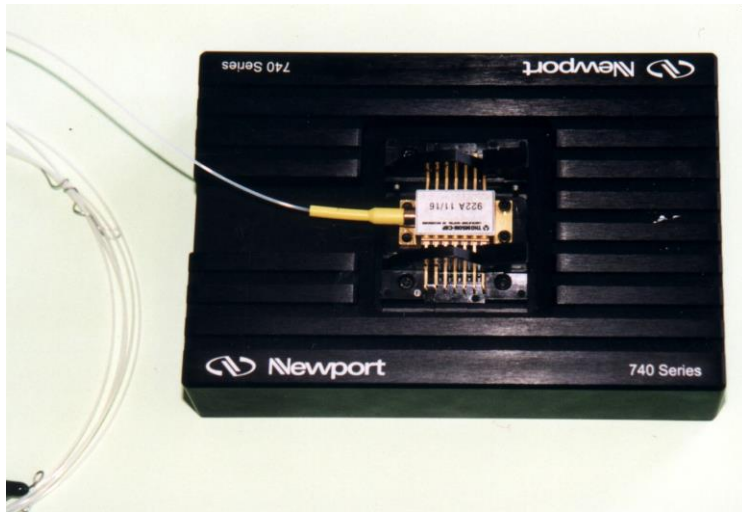


# Mesure déplacements avec pression

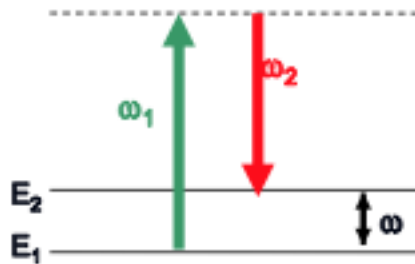
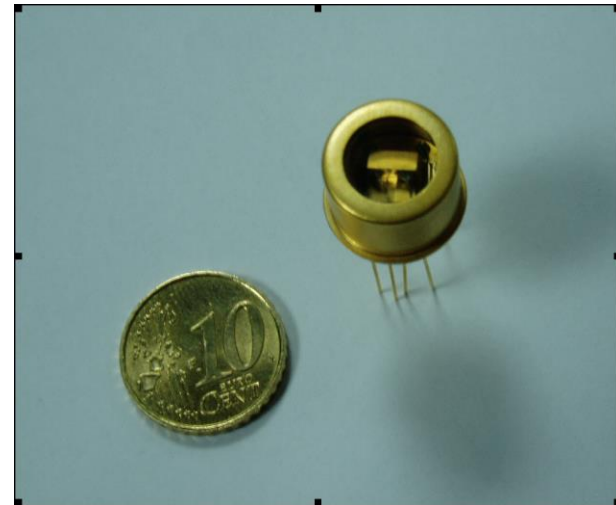




**DL : Diodes lasers InAsGa**  
Longueurs d'onde entre 1 et 2  $\mu\text{m}$



**DL : Diodes lasers InAsGaSb**  
Longueurs d'onde entre 2 et 3  $\mu\text{m}$



**DFG : Difference Frequency Generation**

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

Un des lasers a une fréquence fixe et l'autre modulable  $\rightarrow$  balayage

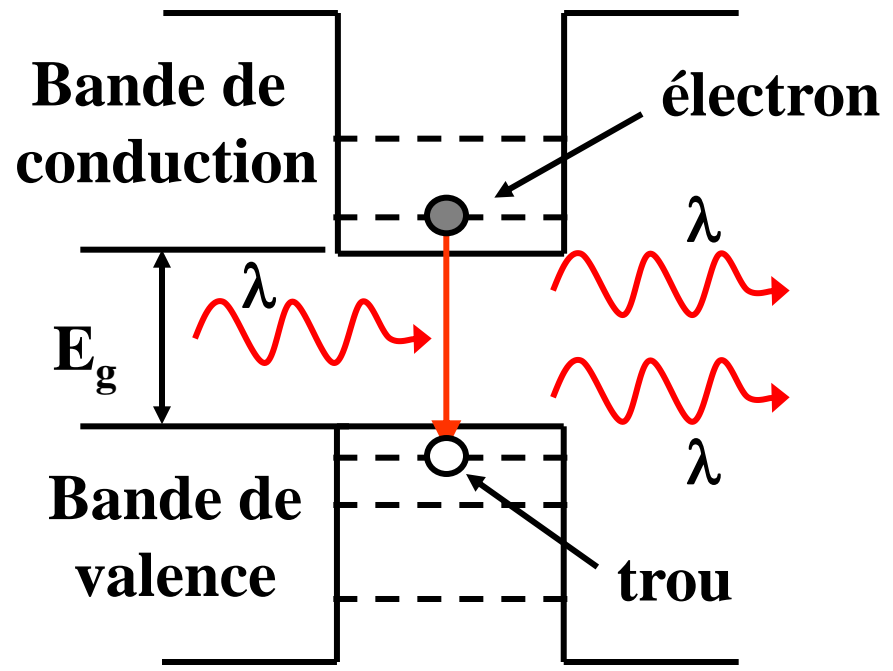


**Quantum Cascade Laser (QCL)**  
**Laser à Cascade Quantique**  
**Transition intra-bande**

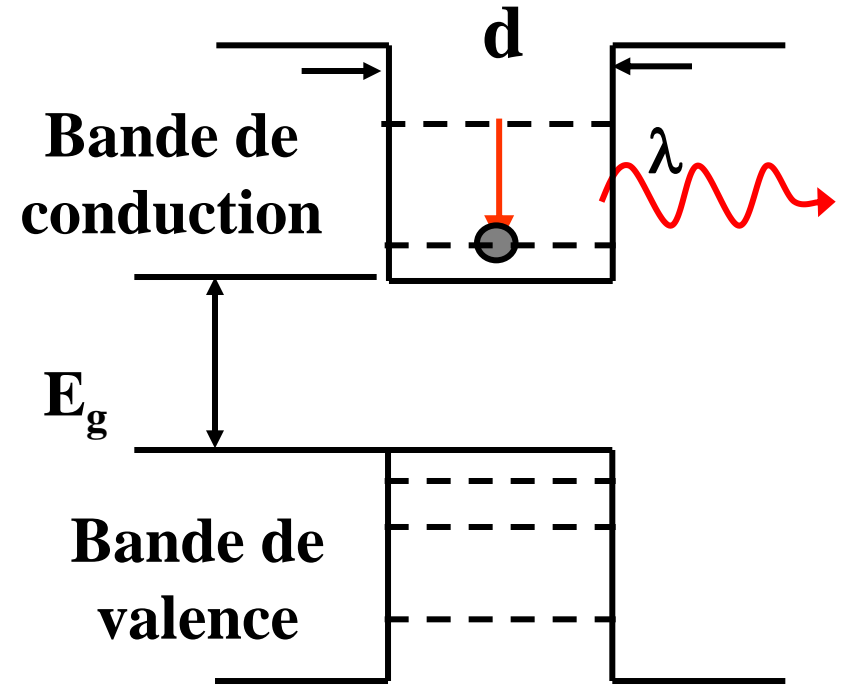
Il n'y a plus de recombinaison é-trou

**Diode Laser traditionnelle**  
**Transition inter-bande**

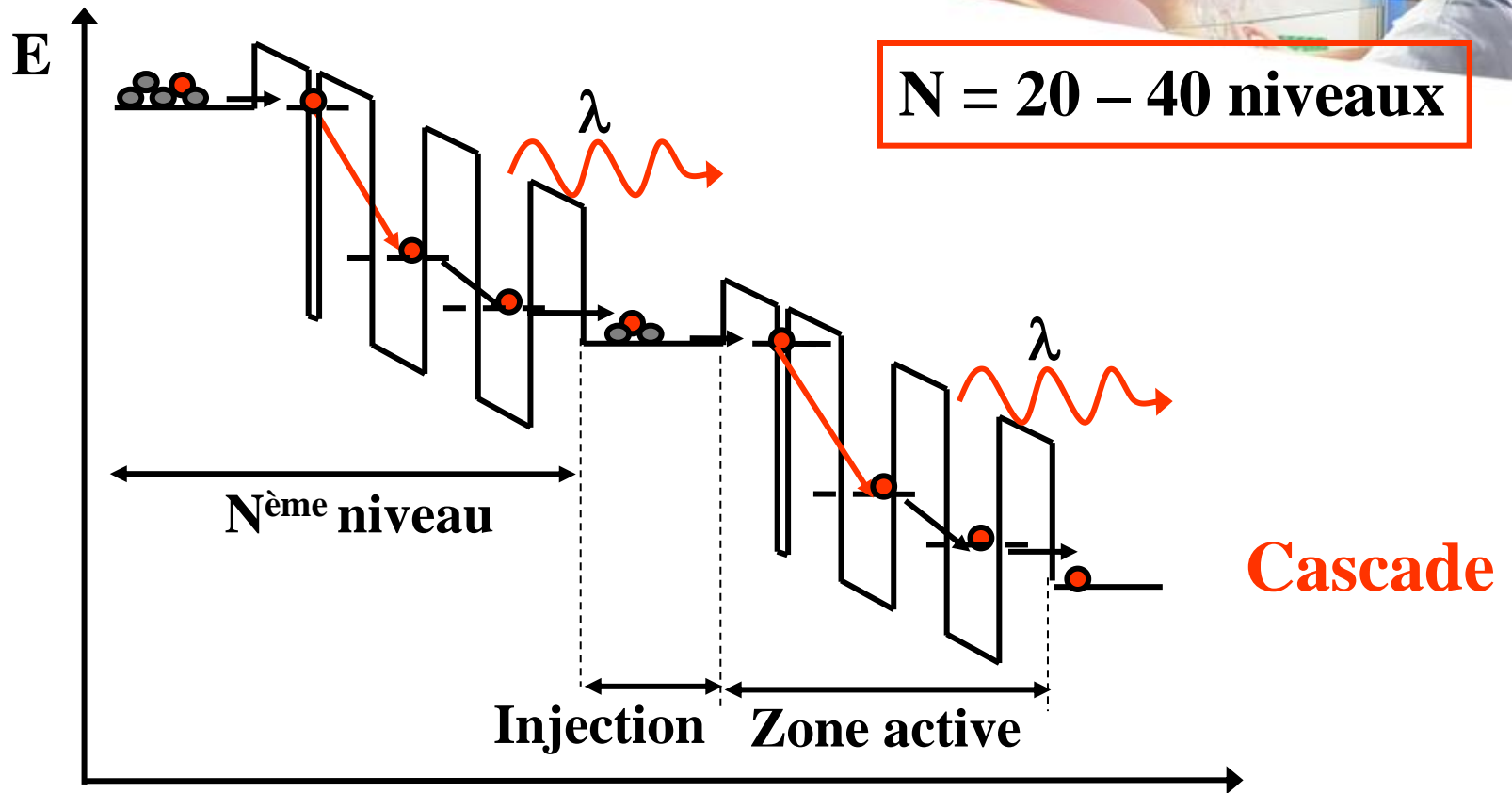
Recombinaison é-trou



Gap ( $E_g$ ) détermine  $\lambda$   
 $1 e^- \rightarrow 1 \text{ photon}$



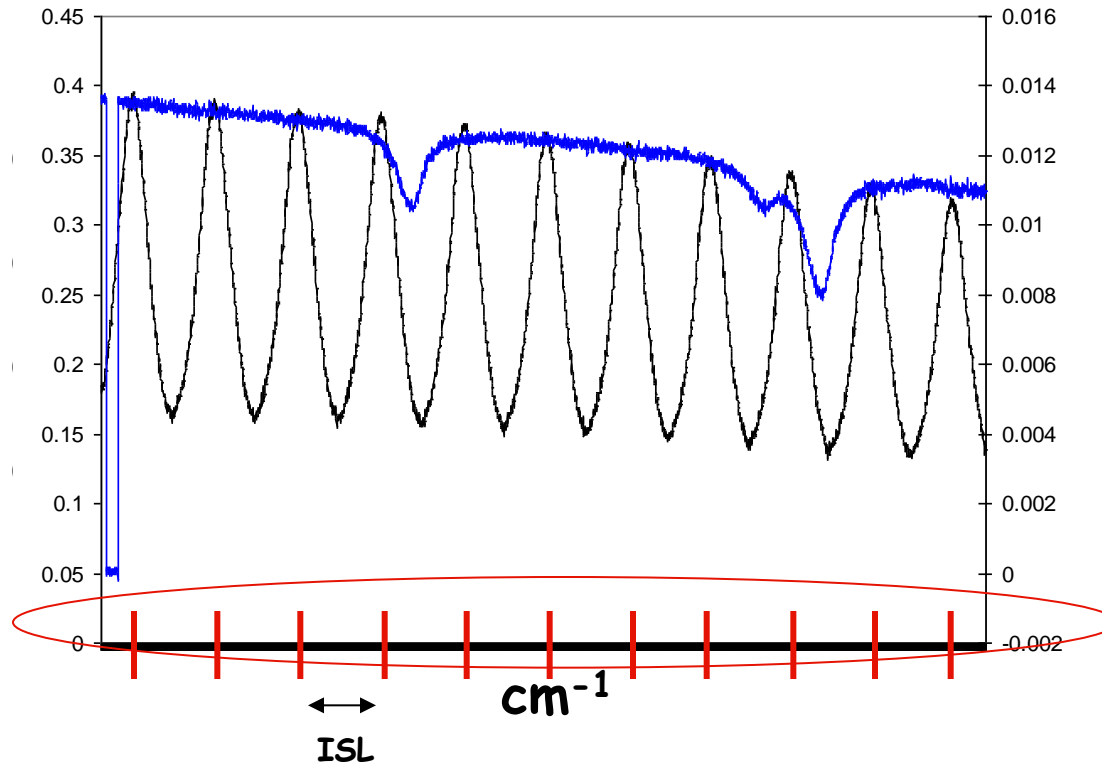
$d$  détermine  $\lambda$   
 $1 e^- \rightarrow N \text{ photons}$



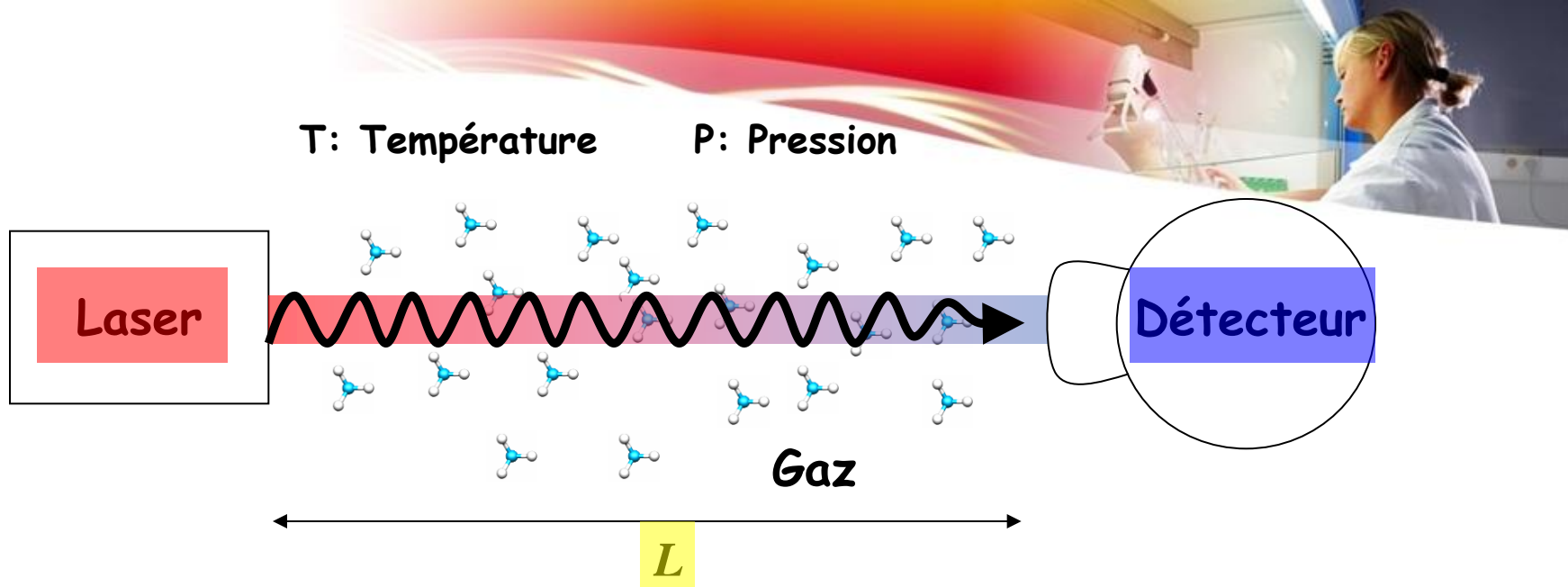
Les lasers à cascade quantique ont donc deux avantages par rapport aux diodes lasers traditionnelles :

- ils émettent de  $4\mu\text{m}$  à + de  $20\mu\text{m}$
- leur puissance est plus forte

# Inversion des spectres obtenus



1. Franges pointées pour obtenir l'échelle relative en  $\sigma$
2. Ligne de base interpolée en dehors de l'absorption
3. Redressement du spectre pour obtenir l'absorption



Loi de Beer-Lambert :

$$I(\sigma) = I_0(\sigma) \exp \left[ -\rho \cdot N(T, P) \cdot S_v^N(T) \cdot \Phi \cdot L \right]$$

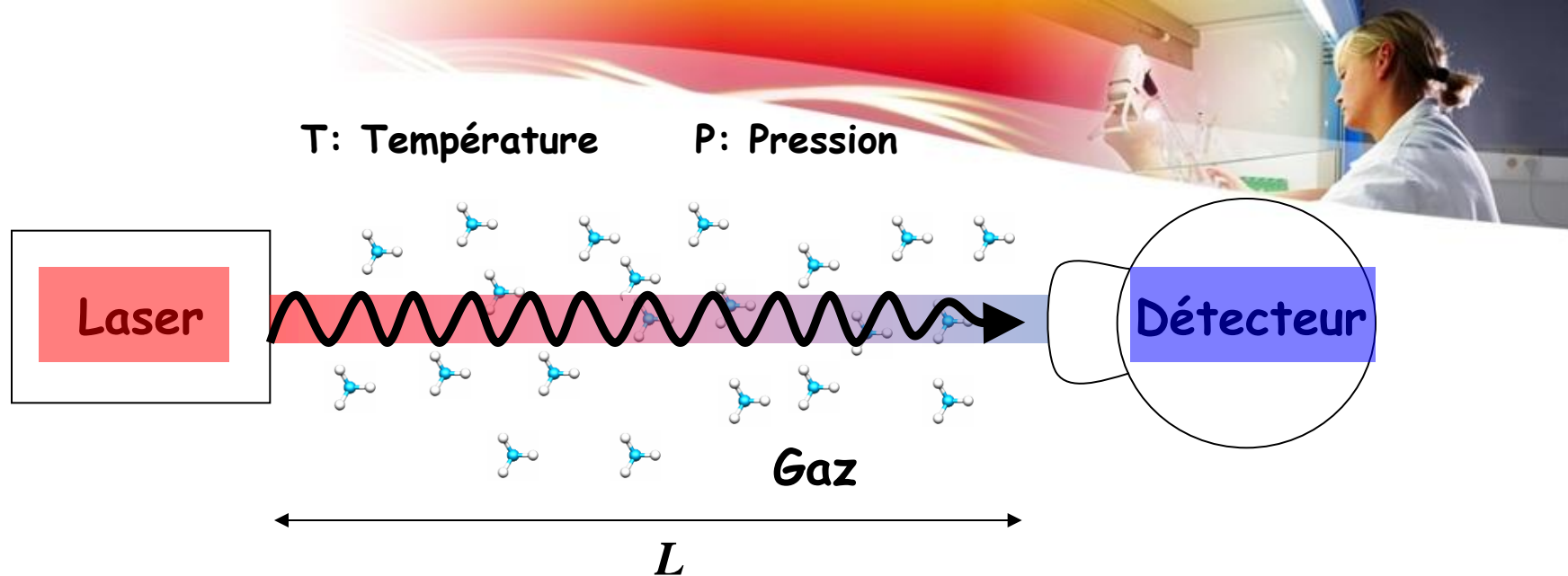
Aspect macroscopique :

$I_0(\sigma)$  : Puissance de sortie

$\rho \cdot N(T, P)$  : Nombre de molécules absorbantes

$I(\sigma)$  : Puissance transmise

absorbantes



**Loi de Beer-Lambert :**

$$I(\sigma) = I_0(\sigma) \exp \left[ -\rho \cdot N(T, P) \cdot S_v^N(T) \cdot \Phi \cdot L \right]$$

**Aspect moléculaire:**

$S_v^N(T)$  : Intensité intégrée (Force de raie)

$\Phi$  : Profil de raie (dépend des conditions de pression)

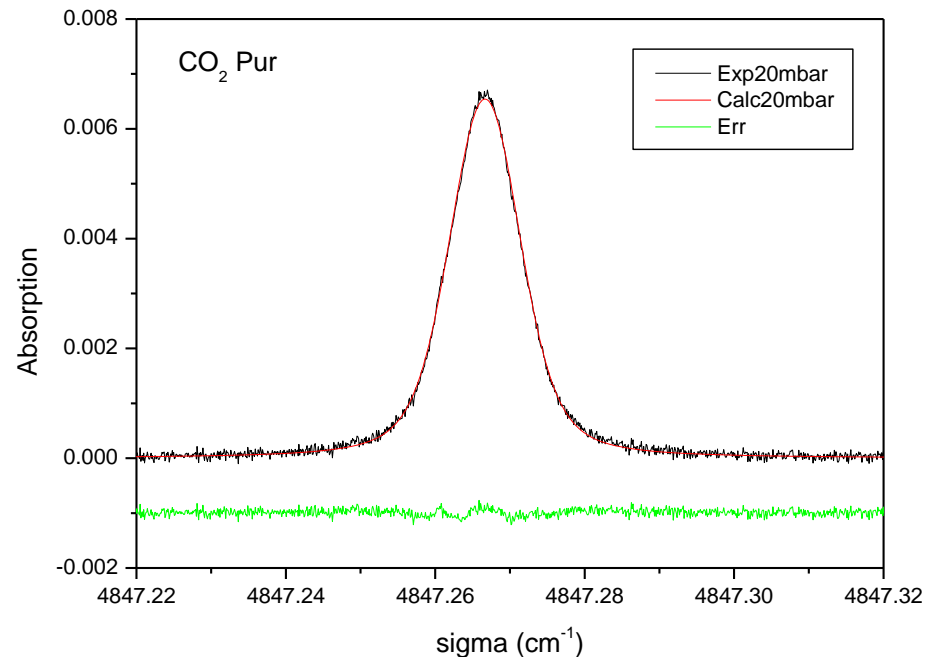


## AVANTAGES

- **Fonction d'appareil très étroite (< 10 MHz)**
- **Temps d'acquisition très court (< seconde)**
- **Haute portabilité (instrumentation légère)**
- **Plus de points pour chaque raie → idéal pour les formes de raies**

## INCONVENIENTS

- **Puissance de qq mW**
- **1 à 2  $\text{cm}^{-1}$  par spectre**
- **Calibration par EFP**





# Bases de données

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



# HITRAN

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

- **High-resolution TRANsmission molecular absorption database**
- **1960's Air Force Cambridge Research Laboratories → Actuellement on peut la trouver sur un ftp localisé au Smithsonian Astrophysical Observatory à Cambridge, USA.**

- **HITRAN08 contient information de 2713968 raies pour 39 différentes molécules, avec l'atome O et l'ion NO<sup>+</sup>**
- **Informations : base de données des raies d'absorption, sections efficaces IR, données d'absorption UV, Tableaux des index de réfraction des aérosols, fichiers d'information générale et algorithmes de couplage des raies.**

JavaHAWKS  
(JAVA HITRAN ATMOSPHERIC WORKSTATION)  
MANUAL  
For MS Windows, UNIX, LINUX, and MAC Operating Systems



Laurence S. Rothman  
Atomic and Molecular Physics Division  
Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics  
60 Garden St, Cambridge MA 02138-1516  
John Schroeder and Kullian Tang  
Ontar Corporation  
9 Village Way, North Andover MA 01845-2000  
USA



**Table 10**

Definitions and units associated with the *HITRAN* database.

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

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

# GEISA



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

<http://ether.ipsl.jussieu.fr/etherTypo/?id=1293&L=0>

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

