



Université
de Lille



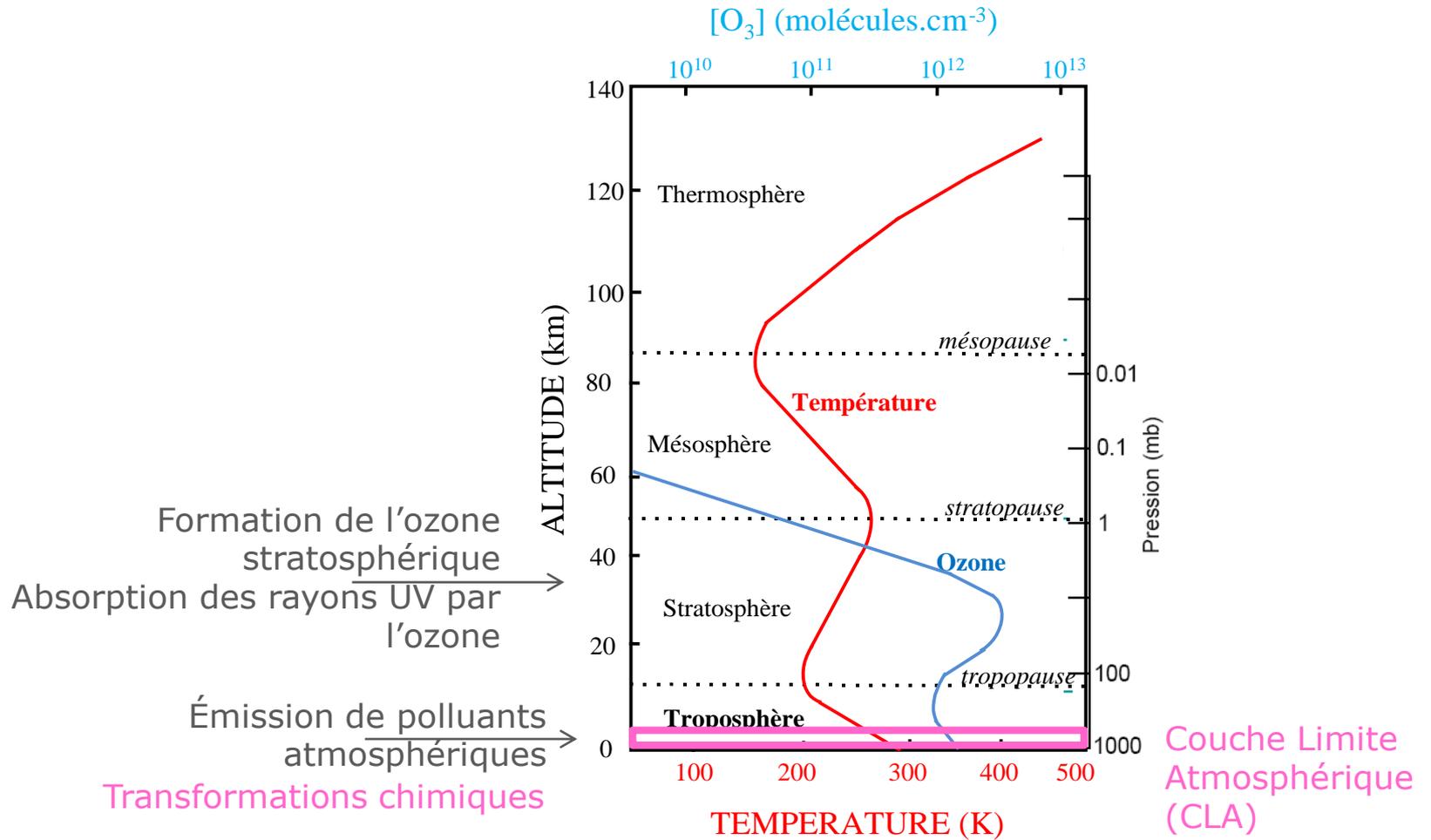
Les techniques optiques au service de la compréhension de la chimie atmosphérique

Par Coralie Schoemaeker, chercheuse CNRS au laboratoire PC2A

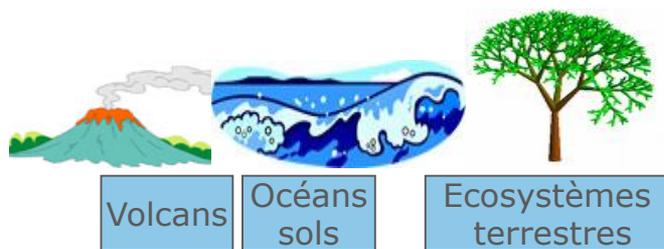
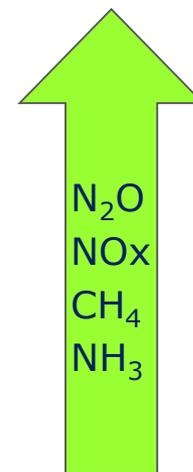
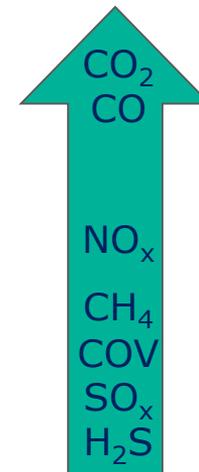
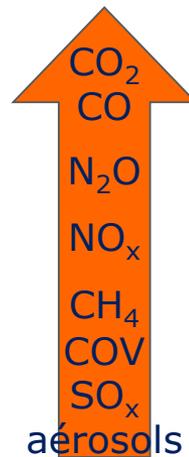
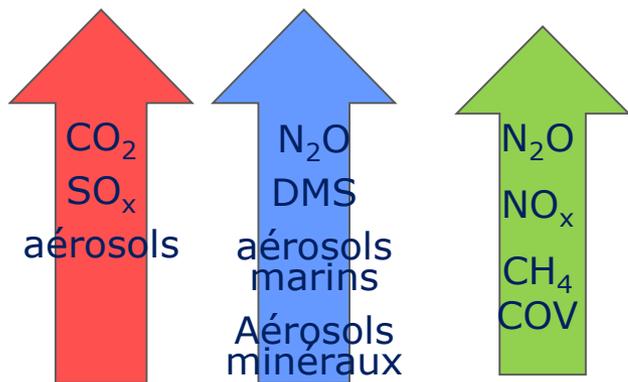
Wébinaire MOI oTOP

14/01/2021





Emissions dans la troposphère

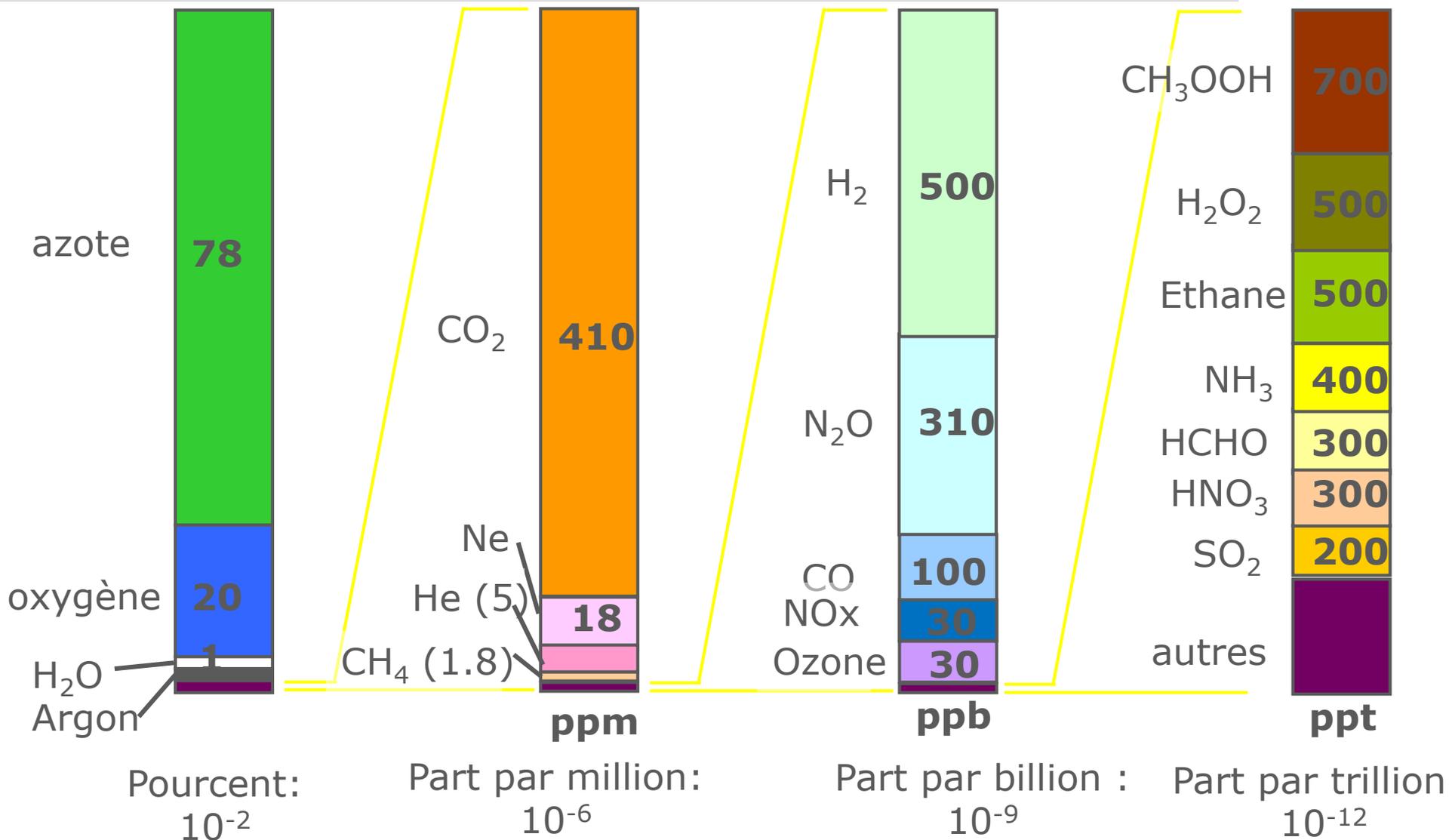


Sources naturelles



Sources anthropiques anthropique : lié aux activités humaines

La composition de la troposphère : ordre de grandeur



Evidence de la chimie troposphérique

Smog Photochimique

Formation d'espèces oxydantes (O_3) et de particules pendant des journées ensoleillées
Haagen-Smit, 1952



Levy, 1971

propose un mécanisme impliquant OH comme oxydant atmosphérique

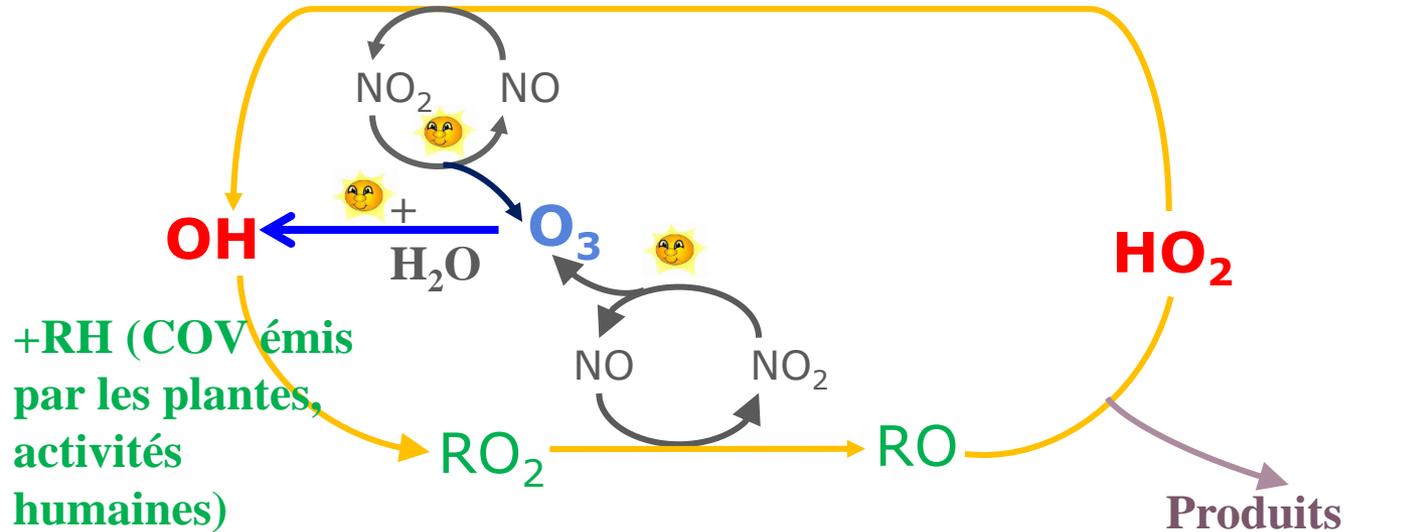
Quels mécanismes chimiques expliquent ce phénomène ?

1940s - 1950s

1971

Haagen-Smit, *Ing. Eng. Chem*, 1952

Une chimie complexe

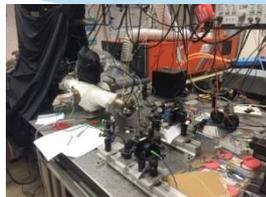


**Impact sur la qualité de l'air !
sur le changement climatique !
Multiplicité de réactifs !
de produits !**

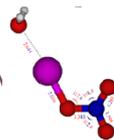
⇒ besoin de comprendre la chimie des HOx

⇒ besoin de comprendre la chimie des HOx

Mesures en réacteurs
au laboratoire



Calculs de
« chimie théorique »
au laboratoire



Mesures en chambre
à simulation



Mesures
sur le terrain



Paramètres sensibles : concentration du radical OH, HO₂
mais quantification simultanée
d'autres espèces nécessaire
(COV présents, ...)

Besoin de connaître des
- constante de vitesse
- des rendements en produits

Mécanismes chimiques

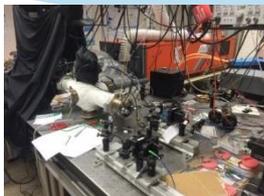
Données cinétiques

Modèles de
chimie atmosphérique

Expliquer, prédire
l'évolution des polluants atmosphériques

Contraintes expérimentales

Mesures en réacteurs
au laboratoire



Mesures en chambre
à simulation



Mesures
sur le terrain



**OH, HO₂ : très réactifs, temps de vie très court
concentrations dans l'atmosphère très faibles**

Dans l'atmosphère :

OH : 10^5 - 10^6 molécules.cm⁻³ (<0.05 ppt) - Durée de vie : s

HO₂ : 10^7 - 10^8 molécules.cm⁻³ (< 5 ppt) - Durée vie : min

**concentrations très inférieures à de nombreuses autres espèces :
risques d'interférence**

Besoins

Mesures en réacteurs au laboratoire



- couplée à une génération ponctuelle des radicaux
- faible perte (préférence au sein du réacteur)
- haute résolution temporelle
- technique sélective



Photolyse laser – LIF + cw-CRDS

Mesures en chambre à simulation



- haute sensibilité (adapté aux niveaux atmo)
- mesure locale, in-situ, Patmo, Tatmo
- bonne résolution temporelle (minute)
- technique sélective,
- technique adaptée aux mesures atmosphériques (nombreuses espèces présentes, variation)
- dispositif transportable, stable



FAGE

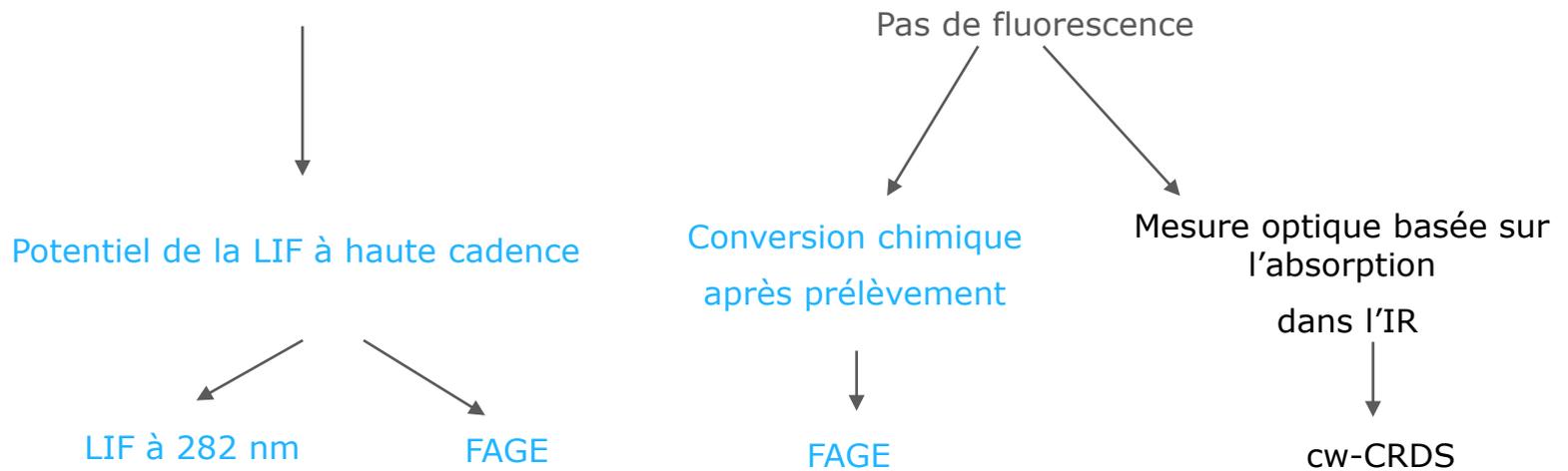
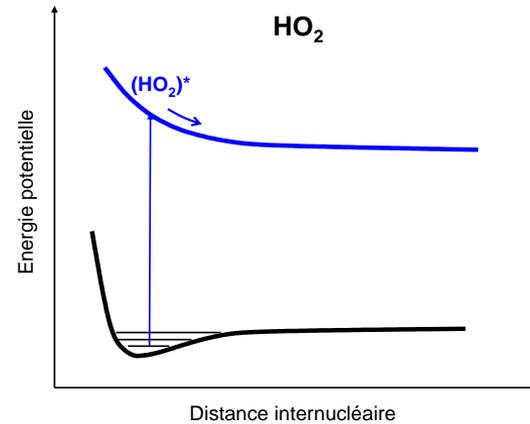
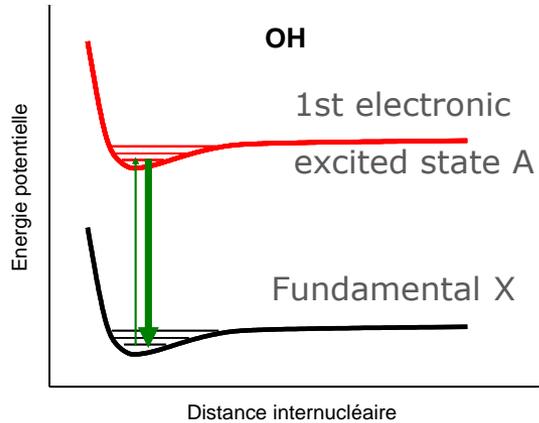
Mesures sur le terrain



Interêt des techniques optiques

- technique sensible
- technique sélective

→ Laser Induced Fluorescence dans l'UV pour OH



Technique photolyse laser – LIF+ cw-CRDS

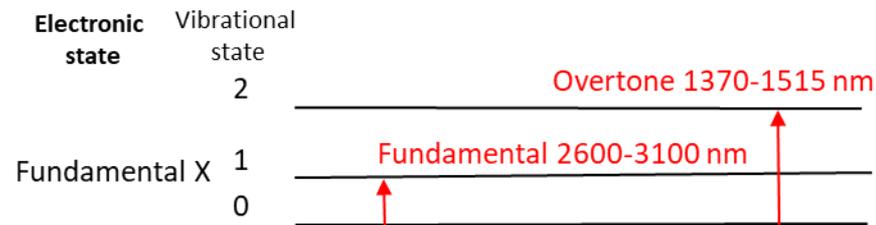
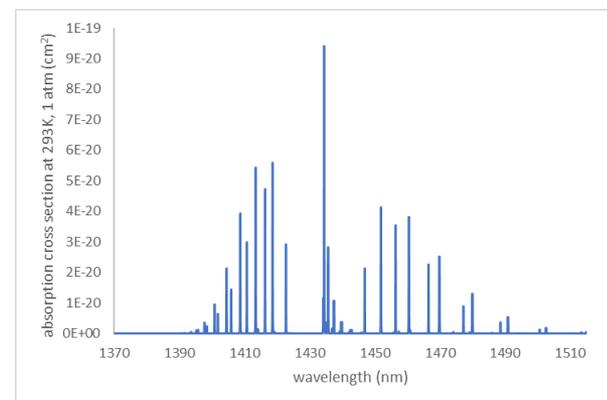
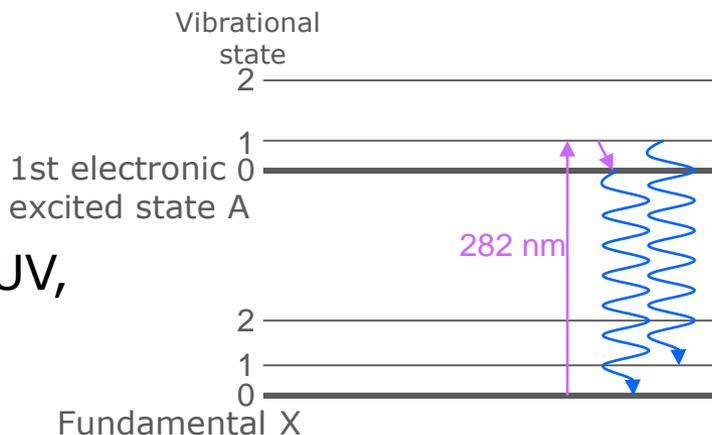
Photolyse laser

Détection de OH
Par fluorescence

Détection de HO₂
par cw-CRDS

Génération
instantanée de
radicaux

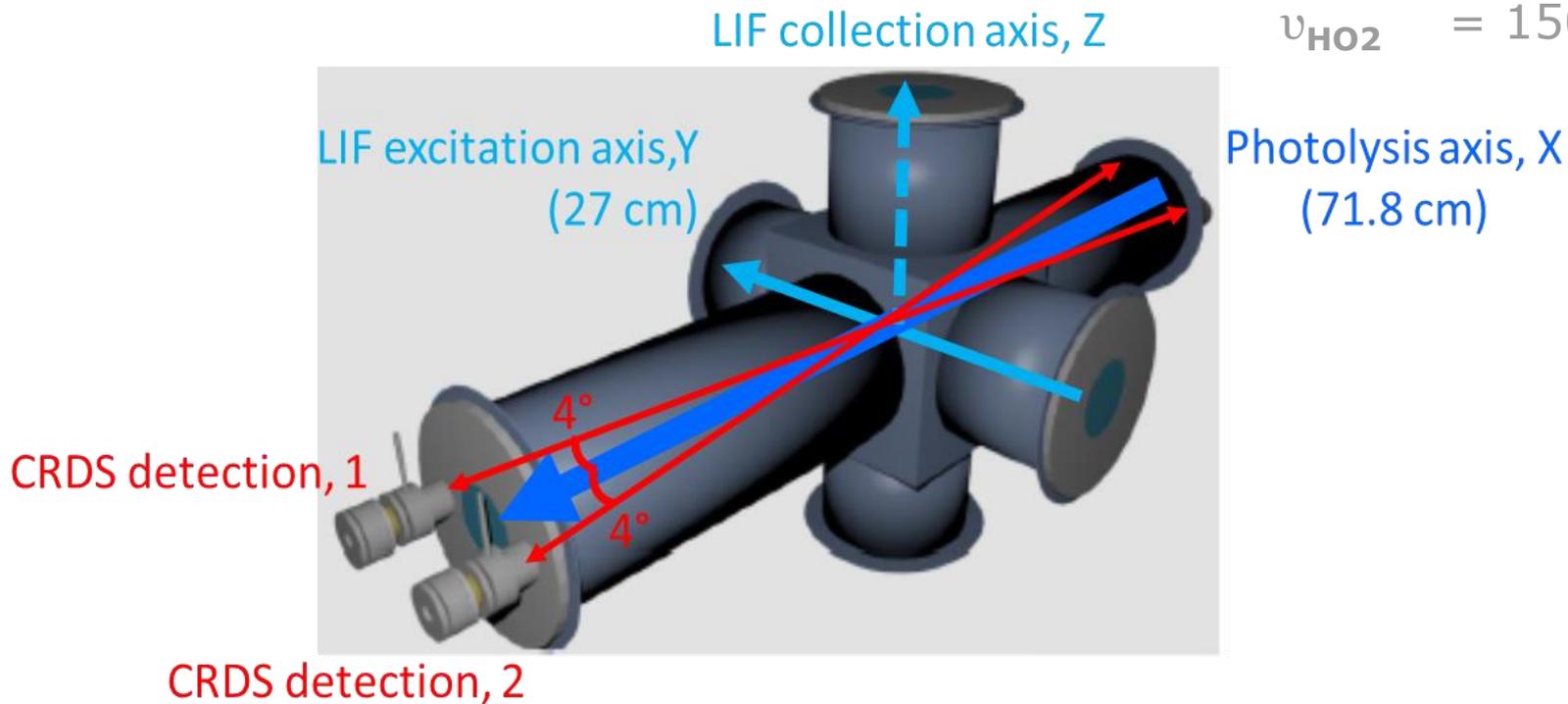
Photolyse dans l'UV,
laser pulsé
(excimère)



Technique photolyse laser – LIF+ cw-CRDS

Détection de HO₂ et
d'autres espèces
par cw-CRDS

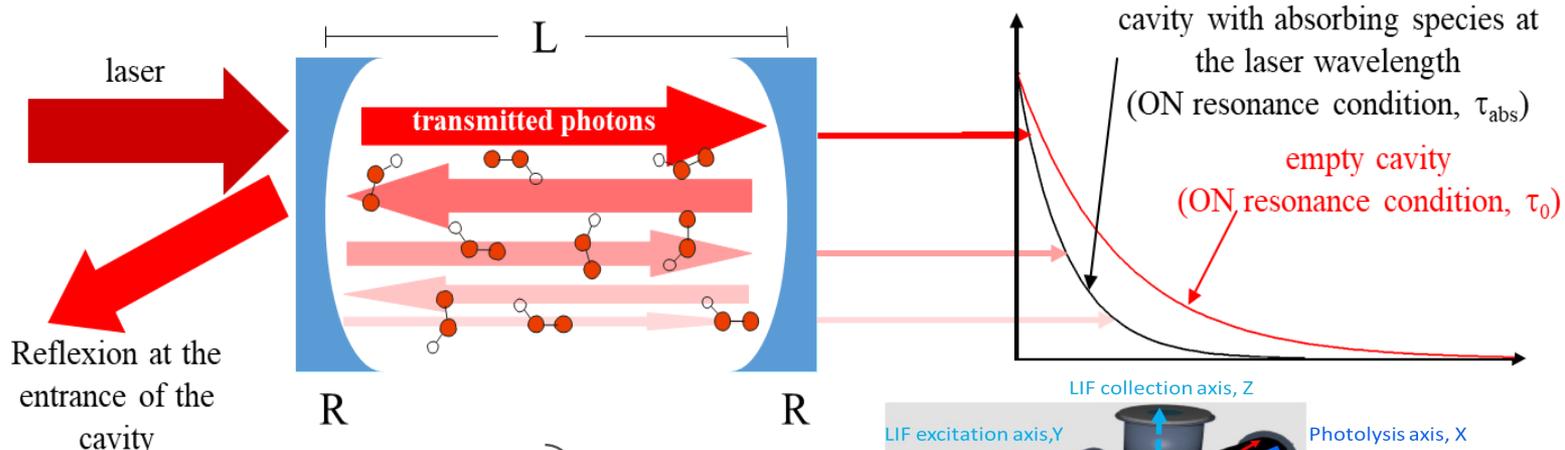
$$\begin{aligned} \nu_{\text{CH}_3\text{O}_2} &= 1335.26 \text{ nm} \\ \nu_{\text{OH}} &= 1422.71 \text{ nm} \\ \nu_{\text{HO}_2} &= 1503.27 \text{ nm} \end{aligned}$$



CRDS detection, 2

Réacteur à basse pression (10-50 Torr)

CRDS



$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}$$

$$\tau_{abs} = \frac{L}{c(1-R) + [abs]\sigma_{abs}l}$$

$$\alpha = [abs]\sigma_{abs} = \frac{1}{c} \frac{L}{l} \left(\frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

Absorbance en cm⁻¹

Si concentration connue : Applications spectroscopiques

Si σ connu : Applications cinétiques
Concentration absolue disponible

τ_0 = temps de déclin sans espèce absorbante en s

τ_{abs} = temps de déclin avec espèce absorbante en s

R = réflectivité des miroirs

[abs] = concentration de l'espèce absorbante en molecule.cm⁻³

σ_{abs} = coefficient d'absorption de l'espèce absorbante en cm²

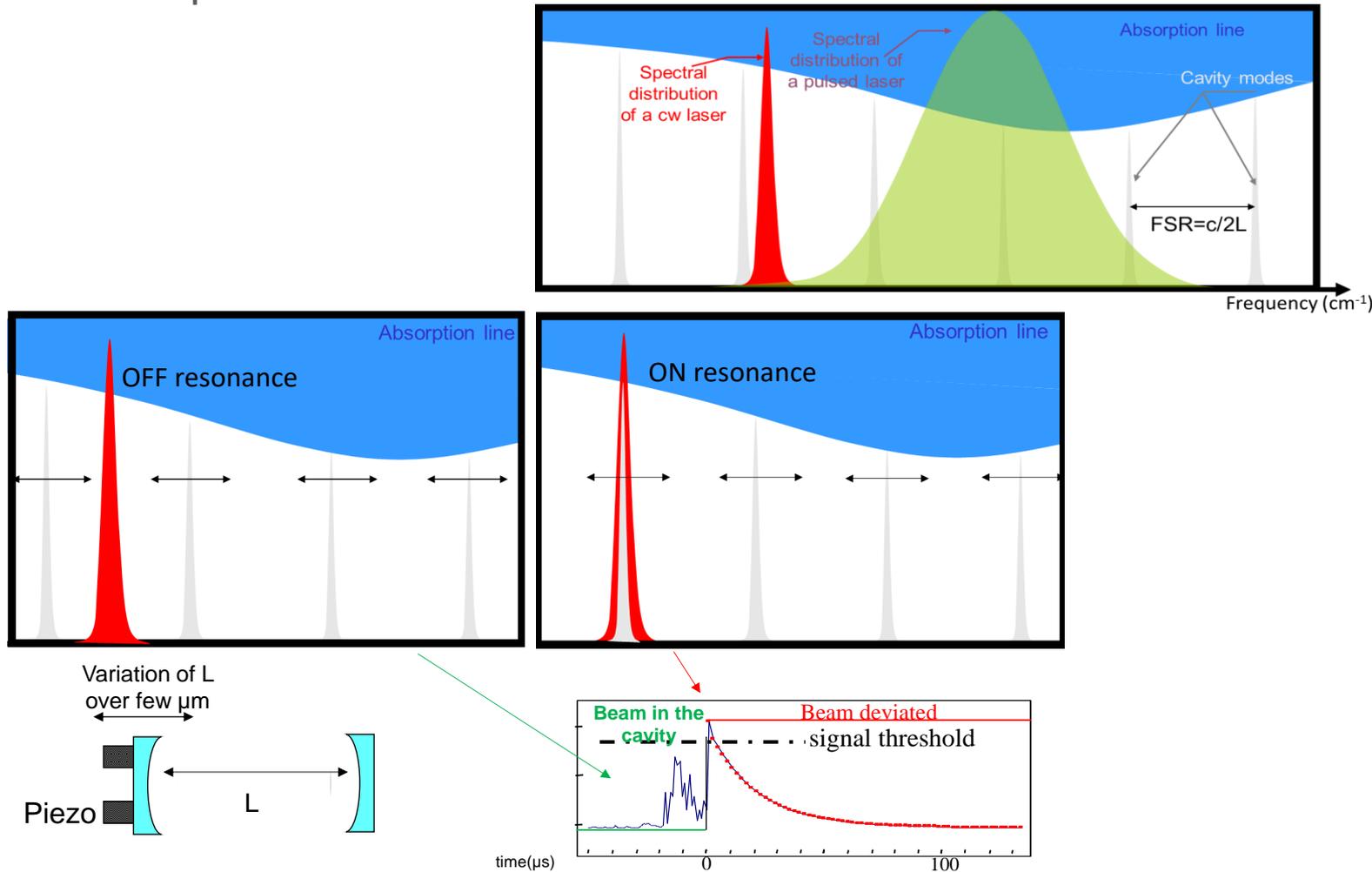
L = longueur de la cavité en cm

l = longueur d'absorption en cm

c = vitesse de la lumière en cm. s⁻¹

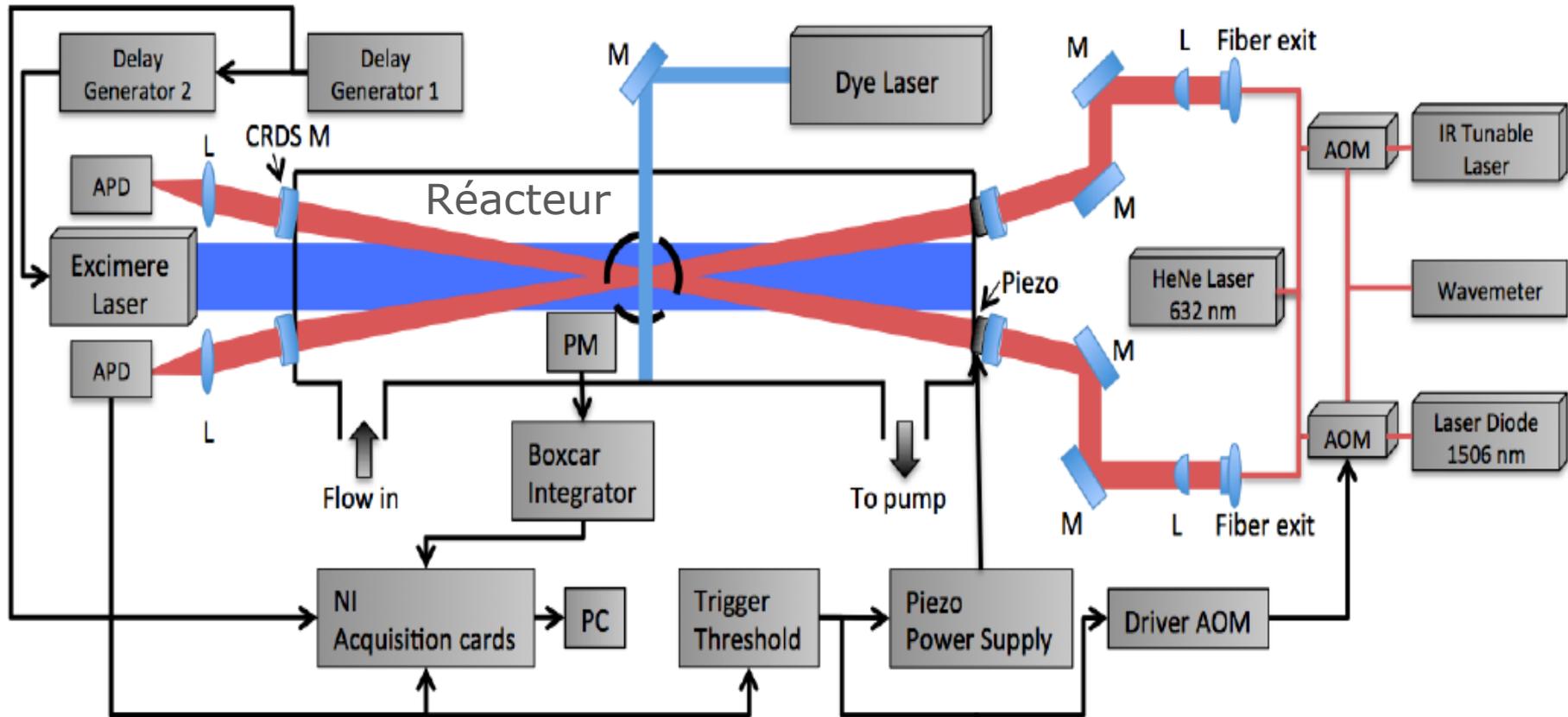
cw-CRDS

Différence entre CRDS pulsée et continue



Technique photolyse laser – LIF+ CW-CRDS

le tout est d'être synchronisé !



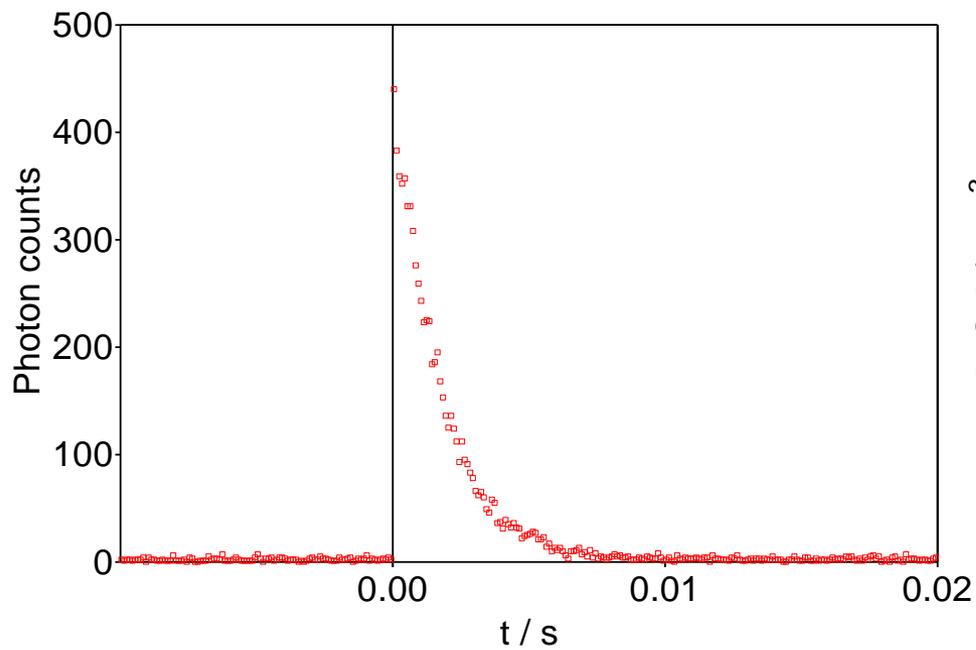
Réacteur à basse pression (10-50 Torr)

Technique photolyse laser – LIF+ cw-CRDS

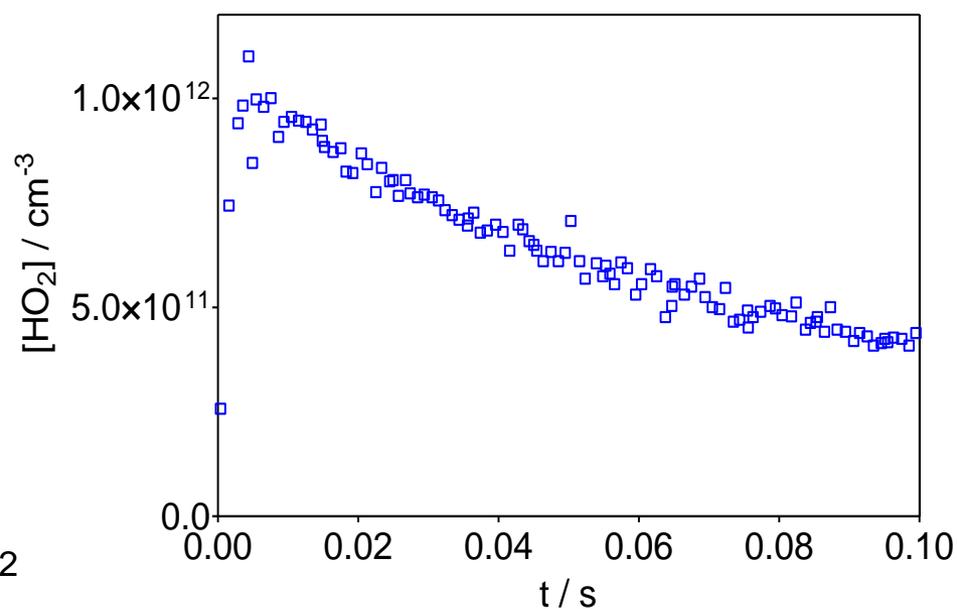


Photolyse de H₂O₂ à 248 nm

OH par LIF



HO₂ par cw-CRDS



Limite de détection cw-CRDS

$$\alpha = [abs]\sigma_{abs} = \frac{1}{c} \frac{L}{l} \left(\frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

$$\alpha_{min} = \frac{1}{c \cdot \tau_0} \cdot \frac{L}{l} \cdot \left(\frac{\Delta\tau}{\tau_0} \right) \quad \text{en cm}^{-1} \quad \left(\frac{\Delta\tau}{\tau_0} \right) = n \times \text{écart type sur } \tau_0 \text{ (n souvent = 2)}$$

Exemple : $\tau_0 = 100 \mu\text{s}$ à 1506 nm , $\left(\frac{\Delta\tau}{\tau_0} \right) = 1.5\%$, $L = 78 \text{ cm}$, $l = 37 \text{ cm}$ $\alpha_{min} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$

Influence de la fréquence d'acquisition (effet de moyennage)

cw-CRDS : $F_{acquisition} = 2 \times$ fréquence de modulation du piezo

$$\alpha_{min} = \frac{1}{c \cdot \tau_0 \cdot \sqrt{F_{acquisition}}} \cdot \frac{L}{l} \cdot \left(\frac{\Delta\tau}{\tau_0} \right) \quad \text{en cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \quad \alpha_{min} = 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$$

Limite de détection cw-CRDS

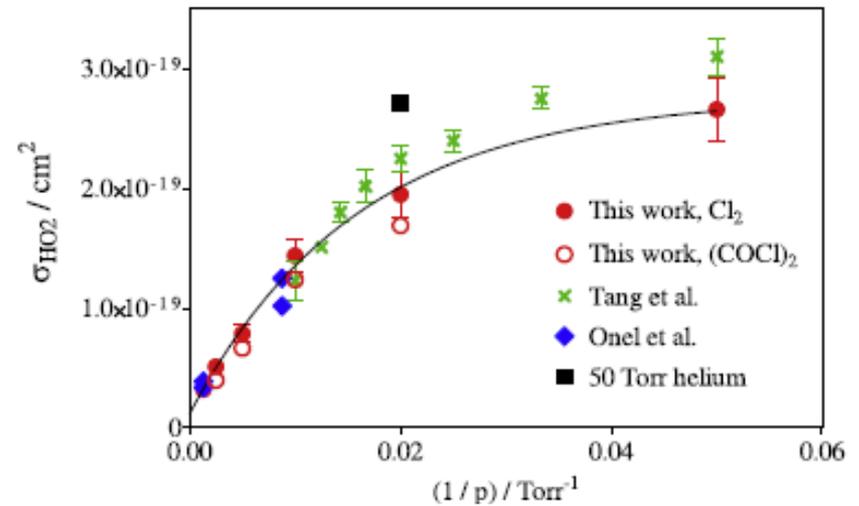
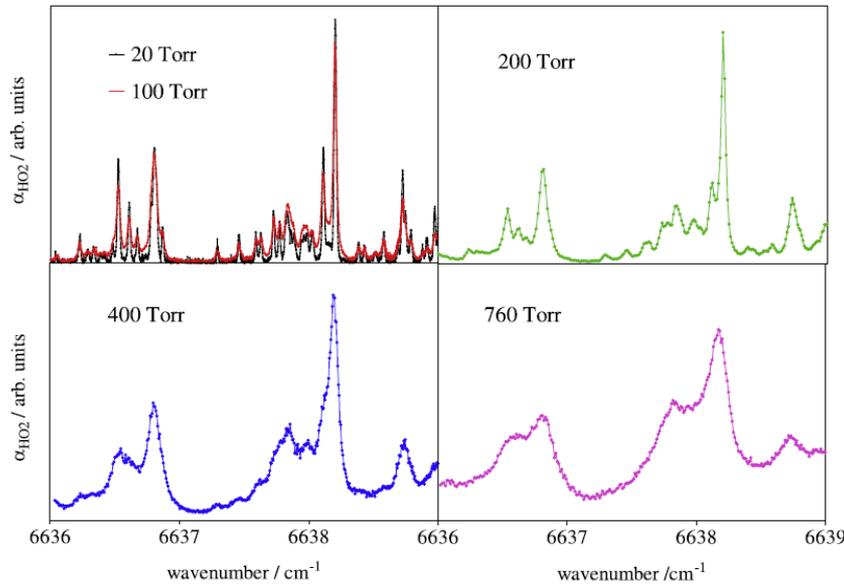
Pour une espèce donnée à une longueur d'onde donnée :

$$\alpha = [abs]\sigma_{abs} = \frac{1}{c} \frac{L}{l} \left(\frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$



Varie en fonction de la pression

$$[X]_{min} = \frac{1}{c \cdot \tau_0 \cdot \sigma_{abs}} \cdot \frac{L}{l} \cdot \left(\frac{\Delta\tau}{\tau_0} \right)$$



Exemple : $\tau_0 = 250 \mu s$ à 1506 nm , $\left(\frac{\Delta\tau}{\tau_0}\right) = 1\%$, $L = 78 \text{ cm}$, $l = 37 \text{ cm}$, $\sigma_{HO_2} = 2.10^{-19} \text{ cm}^2$ ($P = 50 \text{ Torr}$)

$$[HO_2]_{min} = 1,5 \times 10^{10} \text{ molecule.cm}^{-3}$$

Limite de détection LIF

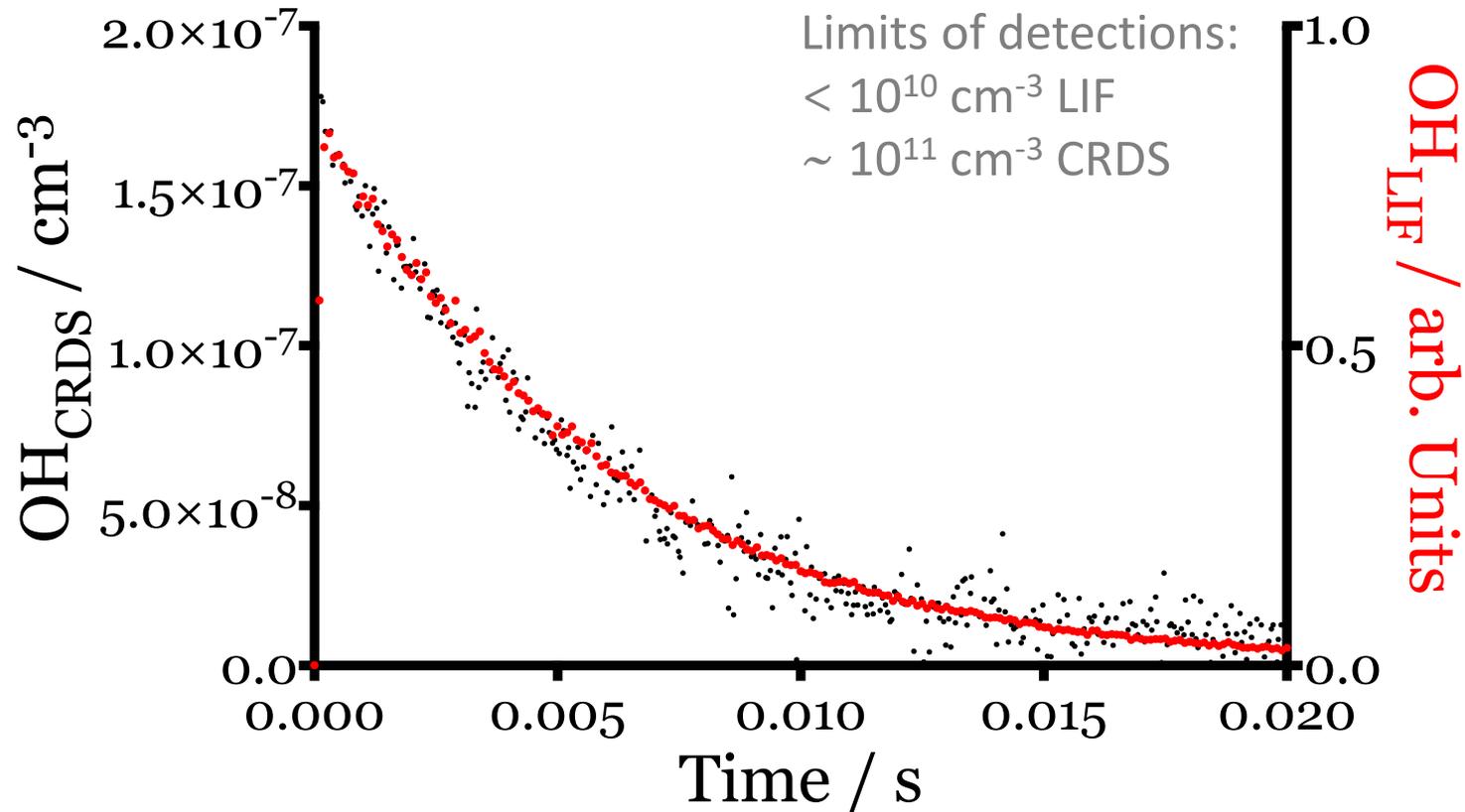
$$[OH]_{min} = \frac{1}{C_{OH} \cdot P} \left(\frac{\Delta S_{OH}}{S_{OH}} \right)$$

$$\left(\frac{\Delta S_{OH}}{S_{OH}} \right) = n \times \text{écart type sur } S_{OH} \text{ (n souvent = 2)}$$

C_{OH} = sensibilité en coups mW⁻¹ cm³

P = puissance du laser en mW

Variante : OH par **cw-CRDS**

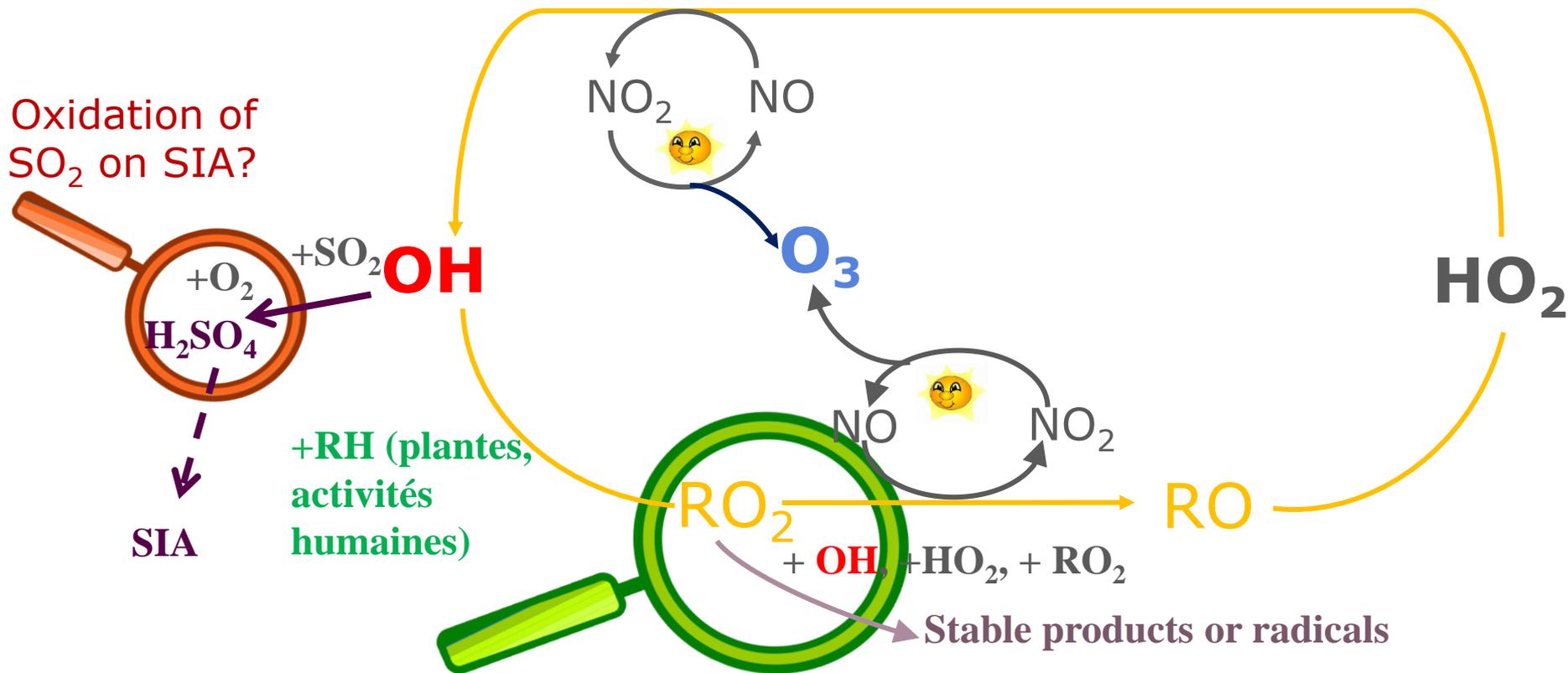


Same OH kinetics with LIF and cw-CRDS:

LIF: very sensitive but only relative concentration → for kinetic measurements

cw-CRDS: less sensitive but absolute concentration → for product measurements

Utilisations : analyses cinétiques

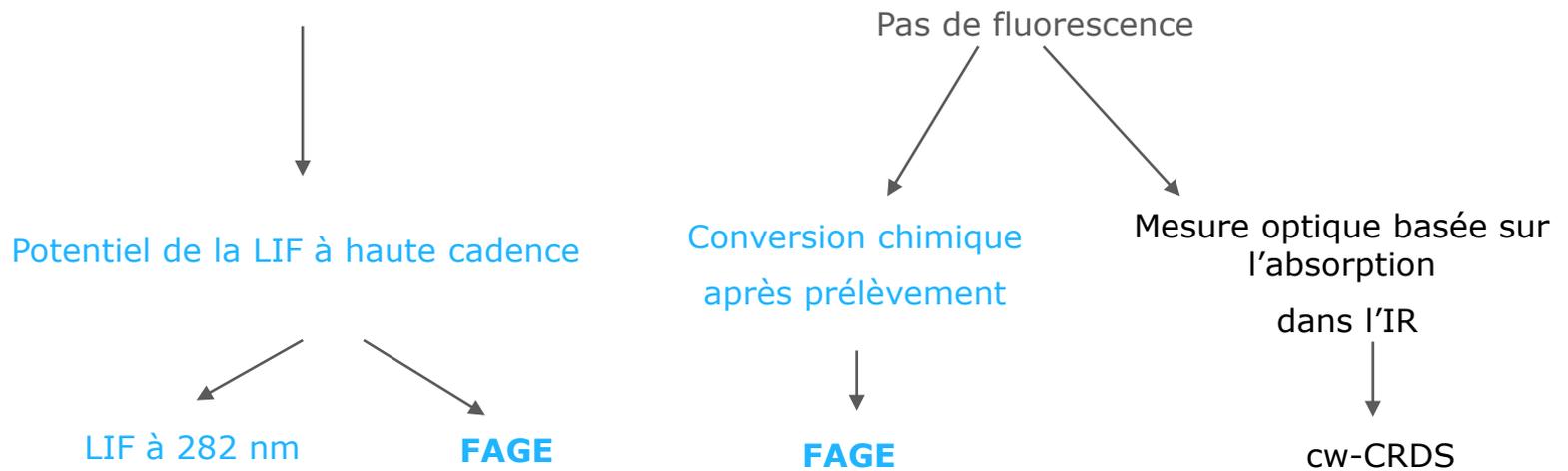
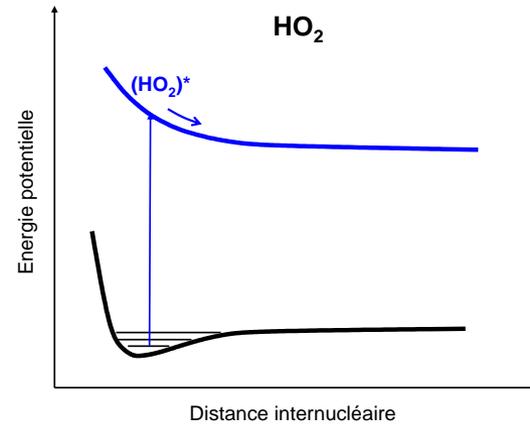
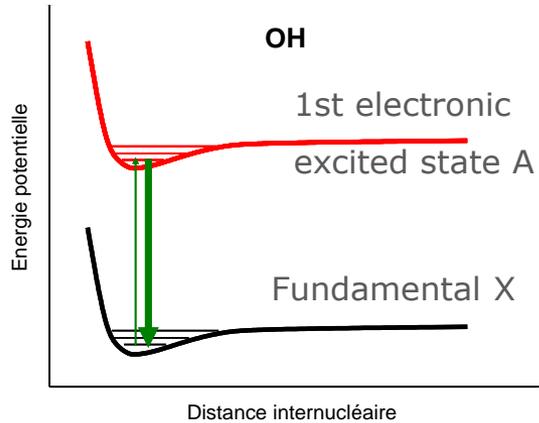


Radical-radical reactions
Such as $\text{RO}_2 + \text{OH}$: fast ?
propagation or
termination paths?

Interêt des techniques optiques

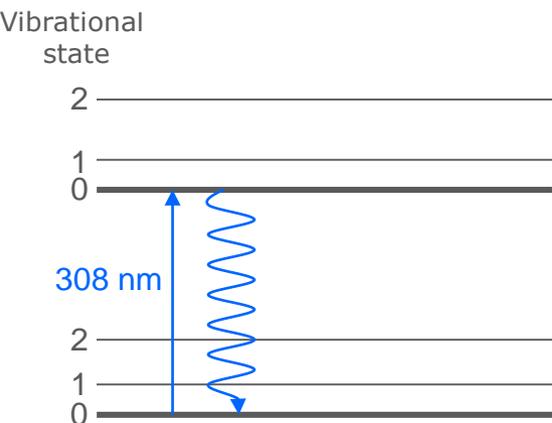
- technique sensible
- technique sélective

→ Laser Induced Fluorescence dans l'UV pour OH

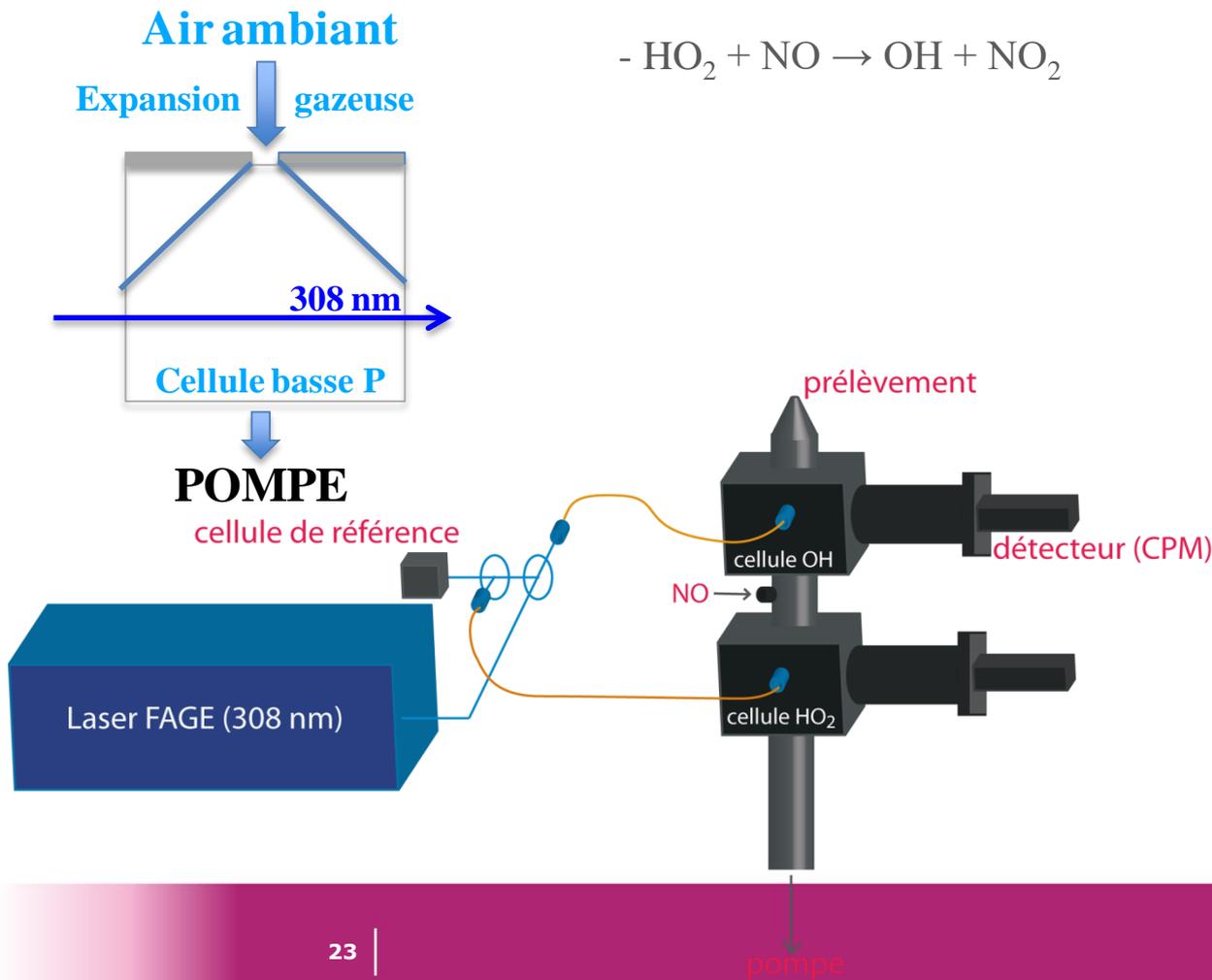


Technique FAGE : Fluorescence Assay by Gas Expansion Fluorescence Laser après expansion gazeuse (1 en France, ≈10 dans le monde) Mesure de OH et HO₂

Détection de OH
Par fluorescence



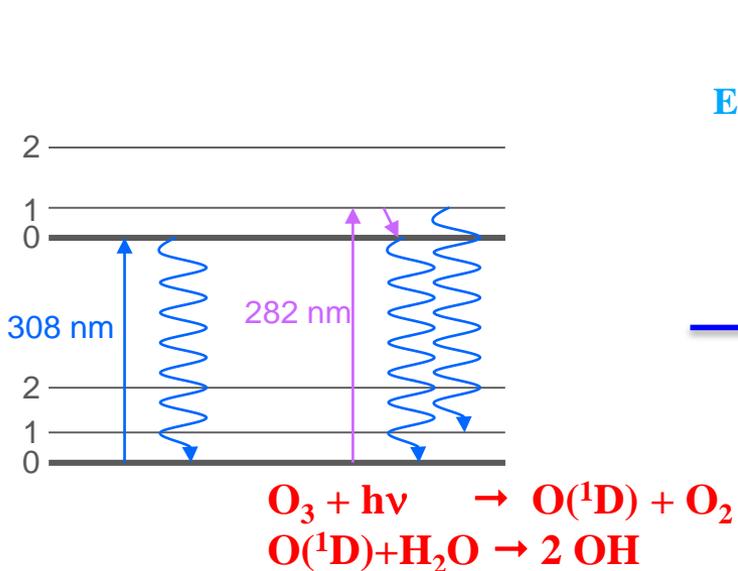
Régime linéaire
de fluorescence



Technique FAGE

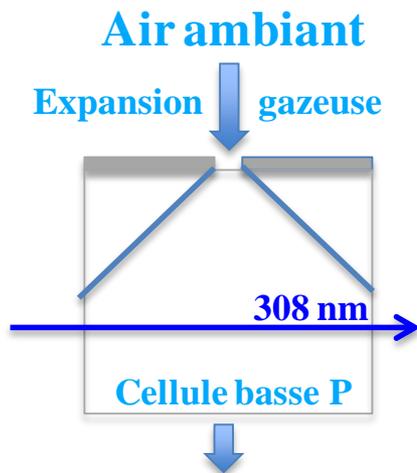
Pourquoi se compliquer la vie avec une excitation/détection à 308 nm ?

Grâce à l'expansion gazeuses



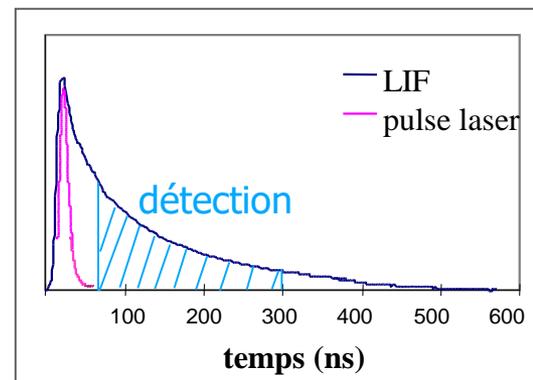
Réduit fortement les interferences

MAIS



POMPE

$P \approx 10^{-3}$ atm



Comment séparer l'excitation de la détection ?

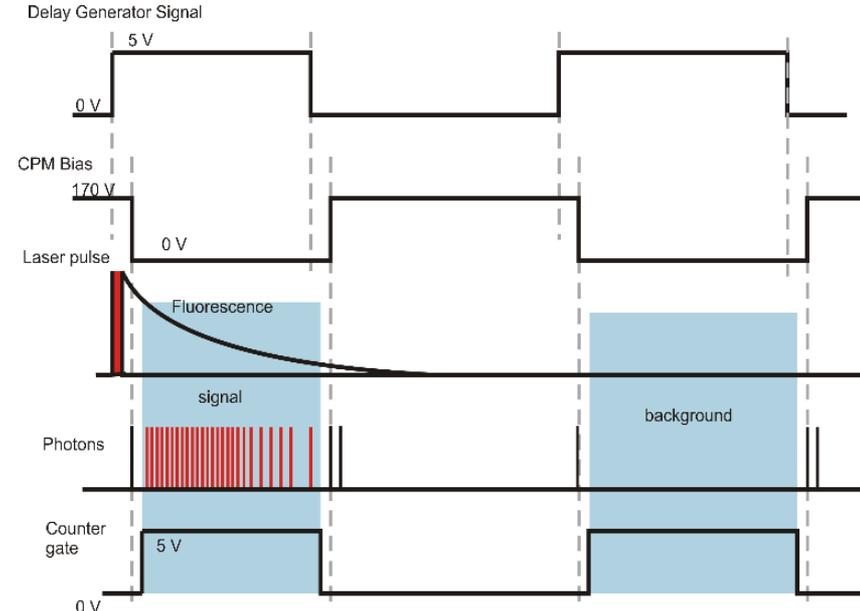
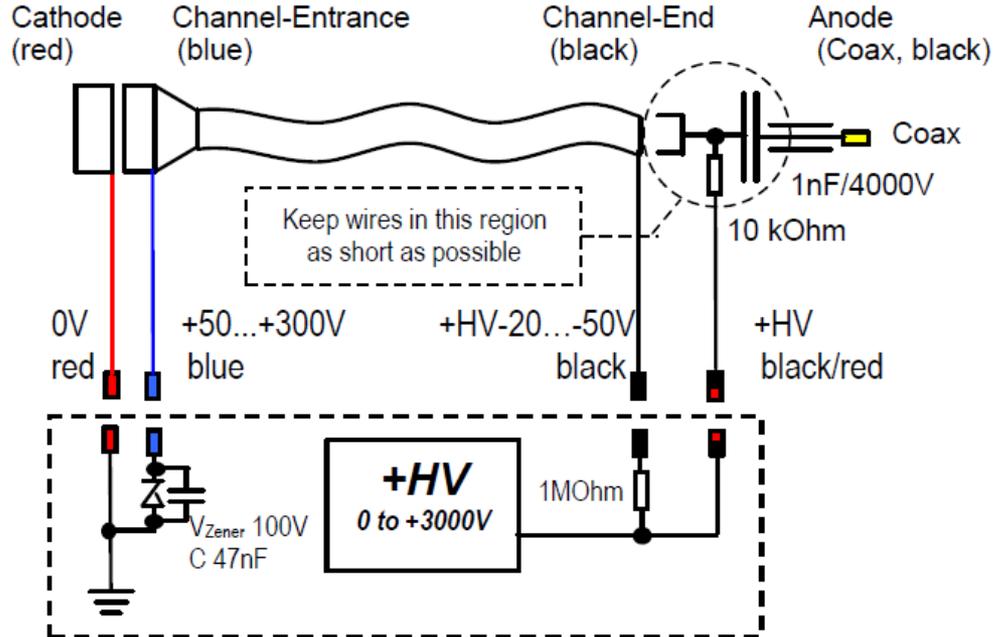
Nombreux avantages :

Réduit le quenching, augmente temps de vie de fluorescence
 Fige les réactions chimiques (baisse brutale de P et T)

Technique FAGE

Difficultés techniques :
Ouverture rapide du détecteur (100 ns)

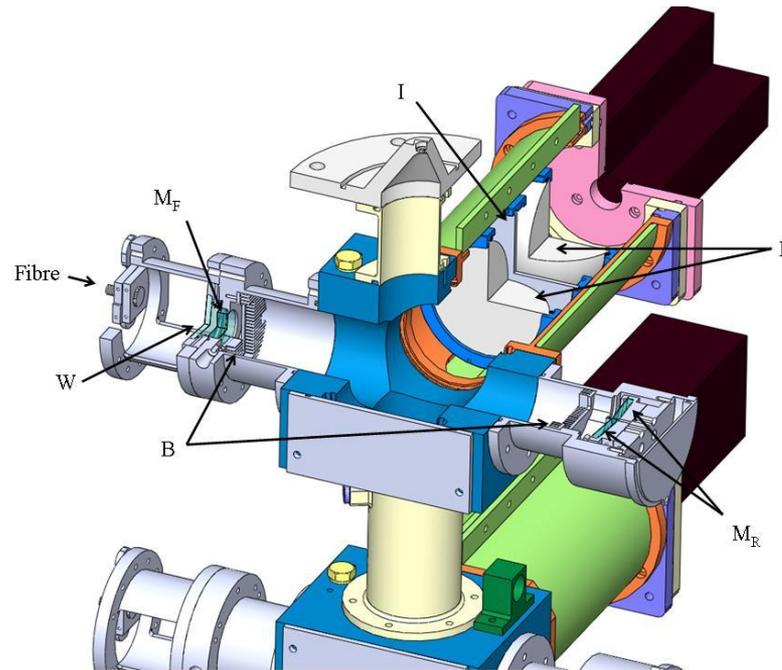
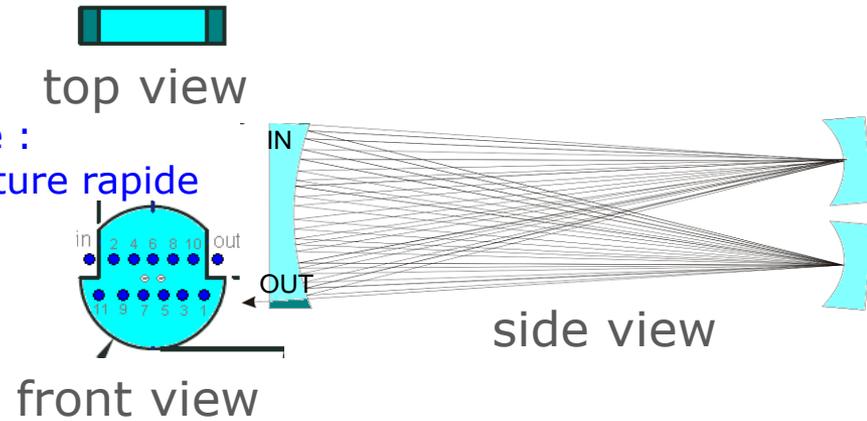
Détecteur ultra sensible dans l'UV
Channel PhotoMultiplier (CPM)



Technique FAGE

Pour mettre toutes les chances de notre côté :

- Détecteur sensible (comptage de photons) à ouverture rapide
- Technique optique sensible, sélective LIF
- Laser haute cadence (5 kHz)
- Cellule de white, multipassage



Technique FAGE : Calibration nécessaire

Génération de OH : photolyse d'air chargé en vapeur d'eau



$$[\text{OH}] = [\text{HO}_2] = F_{184,9} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \phi \cdot \Delta t$$

mesurée par un Hygromètre haute précision

$$F_{184,9} = \frac{[\text{O}_3]}{2 \cdot [\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2} \cdot \Delta t}$$

[O₃] mesuré par analyseur

Signal de fluorescence mesuré lors de la calibration en coups s⁻¹

$$C_{\text{OH}} = \frac{S_{\text{OH}}}{[\text{OH}] \cdot P}$$

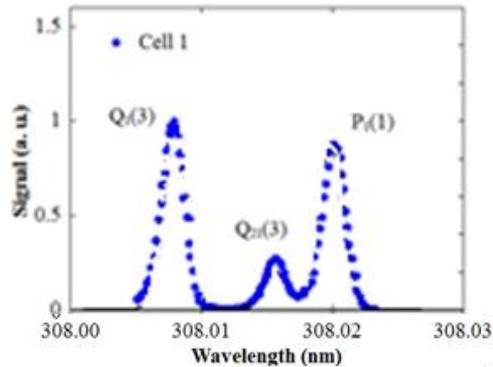
puissance du laser lors du calibrage en mW

Sensibilité en coup s⁻¹ mW⁻¹ cm³

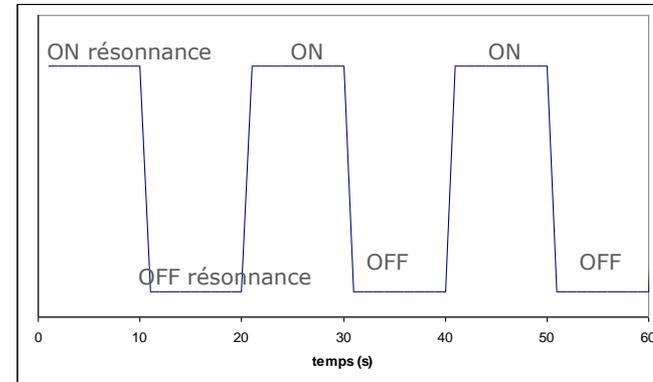
Concentration de OH calculée en molécule.cm⁻³



Technique FAGE : Calibration nécessaire



Exemple de cycles ON/OFF



sur 1 min $t=10$ s, $m=3$, $n=3$

$$[OH]_{min} = \frac{1}{C_{OH} \cdot P} \left(\frac{\Delta S_{OH}}{S_{OH}} \right) \cdot \sqrt{\frac{S_B}{t} \cdot \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right)}$$

$$\left(\frac{\Delta S_{OH}}{S_{OH}} \right) = n \times \text{écart type sur } S_{OH} \text{ (n souvent = 2)}$$

m = nombre de cycles de mesure de OH (ON)

n = nombre de cycles de mesure du bruit (OFF)

S_B = taux de bruit de fond (diffusion laser, soleil, courant noir) en coup s⁻¹

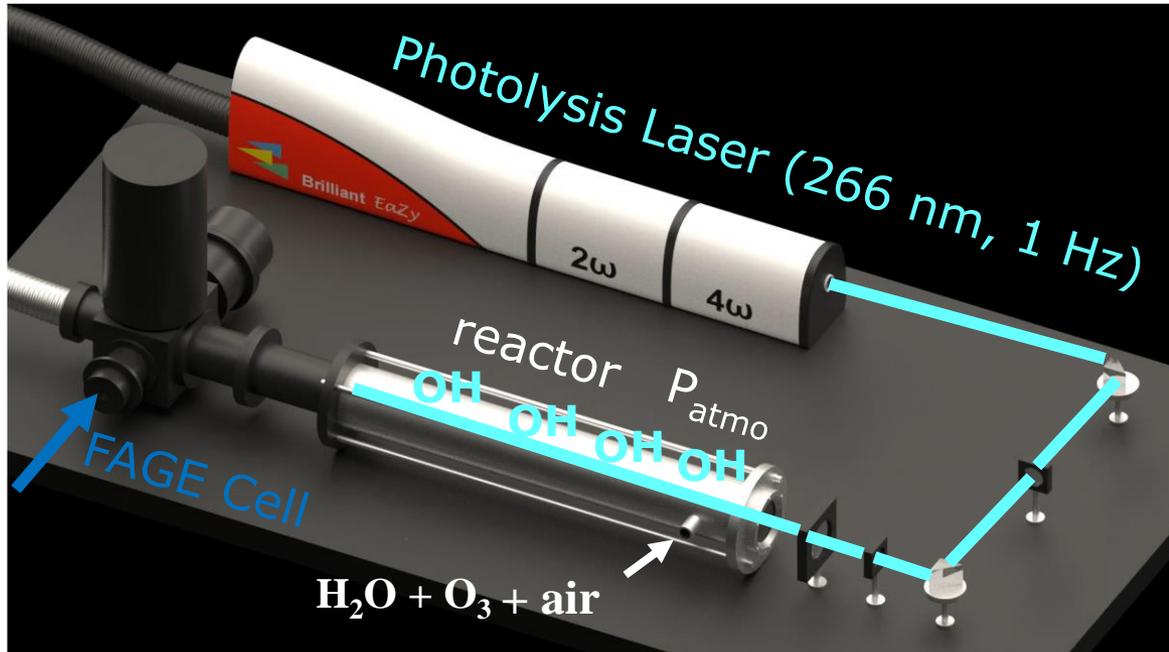
C_{OH} = sensibilité en coup s⁻¹ mW⁻¹ cm³

P = puissance du laser en mW

t = temps de mesure d'un cycle s

Limite de détection sur OH : 3 x10⁵ molécules.cm⁻³

Technique FAGE : variante pour les mesures de réactivité de OH mesures cinétiques

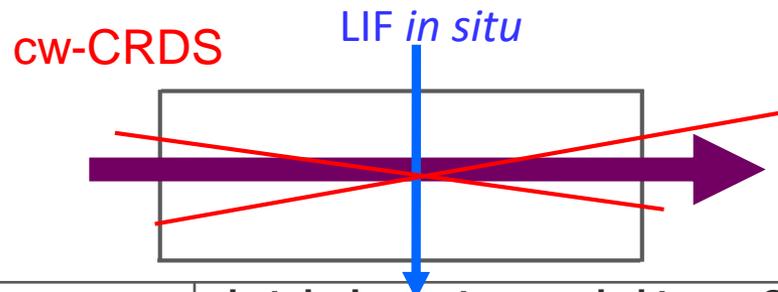


Generation of OH:

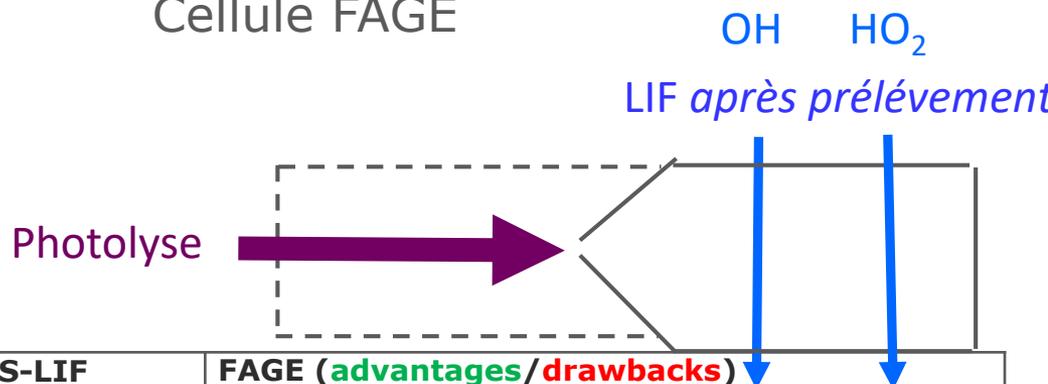


Complémentarité des techniques

cw-CRDS et LIF



Cellule FAGE



	photolysis reactor coupled to cw-CRDS-LIF (advantages/drawbacks)	FAGE (advantages/drawbacks)
Concentration determination	Direct measurement, absolute	Need calibration, titration for HO ₂
Pressure range	CRDS <100 Torr, above, sensitivity and selectivity drastically decreased	Up to atmospheric pressure
sensitivity	Low - CRDS: 10 ¹⁰ molecule.cm ⁻³ for HO ₂ at 100 Torr Not sensitive enough for atmospheric measurement of HO ₂	High: 10 ⁵ -10 ⁶ molecule.cm ⁻³
Versatility of species	Species absorbing in the near IR can be detected by CRDS + OH by LIF 3 species can be detected simultaneously OH by LIF+ 2 by CRDS	Only OH, HO ₂ , some RO ₂ and sum RO ₂ (RO _x -LIF) OH reactivity, when coupled to a photolysis cell
Measurement location	In-situ	probing
Versatility of use	Spectroscopic studies Kinetic studies at low pressure	Quantification of radicals in the real environments OH reactivity Kinetic studies up to atmospheric pressure
Interferences	NO, at low P spectra well structured in the near IR for small molecules (OH, HO ₂ , CH ₂ O, H ₂ O ₂ , CH ₃ O ₂ , CH ₄ , ...) YES for larger molecules	Yes
size	cw-CRDS compact	Bulky (need a trailer)
cost	cw-CRDS <50 k€	Expensive (>500 k€)