

Travaux présentés par

Hervé Herbin

Pour l'obtention de

**L'Habilitation à Diriger les Recherches
en physique de l'atmosphère**

**Analyses atmosphériques par mesures infrarouges à
haute résolution spectrale.**

présentée et soutenue publiquement le 01 décembre 2014

Composition du jury

<i>Président :</i>	Didier Tanré	Directeur de Recherche CNRS – LOA, Univ. Lille 1
<i>Rapporteurs :</i>	Sébastien Payan	Professeur – LATMOS, Univ. Paris VI
	Agnès Perrin	Directeur de Recherche CNRS – LISA, Univ. Paris VII
	Denis Petitprez	Professeur – PC2A, Univ. Lille 1
<i>Examineurs :</i>	Pierre-François Coheur	Chercheur FNRS – SCQP, Univ. Libre de Bruxelles
	Bernard Legras	Directeur de Recherche CNRS – LMD, ENS
	Johannes Orphal	Professeur et Directeur du IMK – Karlsruhe Institute

Laboratoire d'Optique Atmosphérique – UMR 8518

Table des matières

AVANT-PROPOS	1
INTRODUCTION.....	3
CHAPITRE 1. Parcours Scientifique.....	7
1.1 Bref Historique	7
1.2 Contribution Scientifique	9
1.2.1 Ouvrages.....	9
1.2.2 Publications	10
1.2.3 Rapports et actes de congrès avec comité de lecture	12
1.2.4 Communications orales	13
1.2.5 Communications par affiches.....	14
1.3 Collaborations scientifiques et responsabilités.	16
1.3.1 Collaborations	16
1.3.2 Activités scientifiques financées sur Projets	17
1.3.3 Comités Scientifiques.....	18
1.3.4 Encadrement.....	18
1.4 Enseignement et Administration	19
1.4.1 Université	19
1.4.2 Recherche	20
CHAPITRE 2. Mesures de laboratoire.....	21
2.1 Rappels sur l'interaction rayonnement infrarouge-matière.....	21
2.1.1 Absorption/Emission gazeuse.	22
2.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier (STF).....	32
2.2 Mesures de laboratoire.	35
2.2.1 Contexte.	35
2.2.2 Méthodes de détections sélectives.....	36
2.2.3 Méthodes ultrasensibles.	66
2.3 Conclusion du Chapitre 2.	83
CHAPITRE 3. Mesures depuis l'espace.....	85
3.1 Rappels sur les mesures satellitaires.	86
3.1.1 Plateformes Satellites et capteurs.....	86

3.1.2 Géométrie de visée.....	88
3.2 Transfert Radiatif.....	93
3.3 Méthodes d'inversion.....	95
3.3.1 Le vecteur d'état.....	96
3.3.2 Le modèle direct.....	96
3.3.3 Modèles linéaires.....	97
3.3.4 Inversion non linéaire.....	101
3.3.5 Méthode d'estimation optimale.....	102
3.3.6 Autres méthodes itératives.....	108
3.3.7 Look-up Tables.....	108
3.4 Développement de l'outil d'analyse.....	110
3.5 Instrumentation spatiale utilisée.....	113
3.6 Applications à la vapeur d'eau.....	115
3.6.1 Vapeur d'eau en zone orographique.....	115
3.6.2 Distribution globale des isotopologues de la vapeur d'eau.....	122
3.6.3 Isotopologue de la vapeur d'eau à l'échelle régionale.....	131
3.7 Feux de biomasse et gaz traces.....	138
3.7.1 Feux au Sud-Est de l'Afrique.....	138
3.7.2 Distribution globale de C ₂ H ₄	141
3.8 Eruptions volcaniques.....	145
3.9 Conclusion Chapitre 3.....	149
CHAPITRE 4. Projets de Recherche.....	151
4.1 Contexte et rappels.....	152
4.1.1 Les aérosols atmosphériques.....	152
4.1.2 Propriétés microphysiques des aérosols.....	153
4.1.3 Propriétés optiques des aérosols.....	156
4.1.3 Aérosols dans l'infrarouge.....	166
4.2 Mesures atmosphériques depuis l'espace.....	169
4.2.1 Illustration de l'intérêt de l'infrarouge pour la caractérisation des aérosols volcaniques.....	169
4.2.2 Algorithme de détection et pré-caractérisation des observations.....	176
4.2.3 Mesures infrarouges polarisées.....	179
4.2.4 Synergies spectrales et instrumentales.....	180
4.3 Détermination des propriétés optiques des aérosols en laboratoire.....	184

4.4 Mesures atmosphériques depuis le sol.	189
CONCLUSION.....	195
ANNEXES.....	197
Liste des figures.	199
Liste des tableaux.	205
Bibliographie générale.	207
Résumé :	227
Abstract :	228

AVANT-PROPOS

Bien que régulièrement remise en cause, l'Habilitation à Diriger les Recherches reste une étape incontournable de tout chercheur officiant dans un institut ou laboratoire de recherche Français. Bien sûr, au cours de sa rédaction, chacun y trouvera sa propre motivation, purement administrative pour certains (pour l'encadrement de thèses ou l'obtention de la qualification aux concours de collègue A), ou davantage pragmatique pour d'autres, qui voient là, l'occasion de faire un bilan intermédiaire sur leur carrière et d'y trouver la cohérence nécessaire à un projet futur, tout à la fois réfléchi et ambitieux.

Pour ma part, il n'est nul besoin de trancher. Je profiterai donc de cette occasion pour présenter à travers ce manuscrit, tout d'abord mon propre parcours scientifique, puis je dresserai de façon concise un bilan à la fois qualitatif et quantitatif de mon activité de recherche, et enfin j'exposerai mes projets de recherche, que j'espère originaux et fructueux dans les années à venir. Ce document a vocation à servir de base d'évaluation et de préparation à la soutenance de mon HDR, mais celui-ci recueille également un certain nombre d'éléments théoriques et expérimentaux propres à mon activité de recherche, qui je l'espère feront de ce manuscrit, un document introductif utile aux différents stagiaires et thésards que j'encadrerai à l'avenir.

Chacun sait que si la recherche est faite par des individualités, les grandes avancées sont, elles, le fruit d'un travail d'équipe. Ainsi, bien que ce document soit rédigé majoritairement à la première personne du singulier, peu de choses, en réalité, eurent été possibles sans les nombreux échanges, discussions, confrontations, conseils et collaborations que j'ai eu la chance d'avoir avec mes confrères.

Au cours de ma relative jeune carrière, je peux notamment m'enorgueillir d'avoir été formé, ou d'avoir collaboré avec des chercheurs de renommée internationale, à qui je dois une grande partie de mes connaissances actuelles, tels que G. Guelachvili et N. Picqué pour tout ce qui concerne l'instrumentation optique (interféromètre de Michelson, Laser), D. Gauyacq, H. Lefèbvre-Brion, P. Bernath et B. Pinchemel pour tout ce qui est relatif à la spectroscopie, mais également J.-M. Flaud, C. Rinsland et C. Camy-Perret, pour l'application en télédétection spatiale de l'étude de l'atmosphère terrestre.

Sans oublier les personnes que je côtoie ou qui ont partagé mon quotidien, aux valeurs scientifiques et humaines incontestables : P.-F. Coheur, D. Hurtmans, L. Clarisse, L. Labonnote, P. Dubuisson, B. Barret, O. Pujol, D. Petitprez et tant d'autres à qui je dois actuellement mon plaisir de faire de la recherche. Ce manuscrit est donc également pour moi, le moyen de leur rendre hommage ; qu'ils soient ici assurés de ma reconnaissance et de mon amitié.

Enfin, j'exprime ici ma profonde gratitude aux membres du Jury : D. Tanré, P.-F. Coheur, B. Legras, J. Orphal, S. Payan, A. Perrin et D. Petitprez. Ils sont tous des experts reconnus internationalement dans leur domaine respectif et c'est un grand honneur pour moi, qu'ils aient accepté de juger mon implication passée, ainsi que la pertinence de mes recherches à venir.

INTRODUCTION

Comme le titre le laisse supposer, il sera ici question de spectroscopie, de télédétection spatiale ou depuis le sol, et de mesures de la composition atmosphérique. Toutefois, il s'agira surtout de ce qui relie tous ces éléments, à savoir l'Infrarouge à Haute Résolution Spectrale.

La partie infrarouge du rayonnement fut mise en évidence par W. Herschell au tout début du 19^{ème} siècle, en plaçant un thermomètre à mercure au-delà de la partie rouge d'un spectre obtenu à l'aide d'un prisme, montrant ainsi, que la chaleur et donc de l'énergie existait en dehors de la lumière visible. Puis, W. Wollaston et J. Fraunhofer découvrent au début du 19^{ème} siècle, à l'aide d'un élément dispersif, les premières raies fines du spectre solaire et d'étoiles brillantes. Grâce à la théorie du réseau développée un peu plus tard, la mesure de la longueur d'onde des radiations électromagnétiques devient possible. G. R. Kirchhoff et R. W. Bunsen, établissent alors que, comme dans le Soleil, les gaz se décomposent dans une flamme en éléments chimiques dont les atomes évacuent l'énergie apportée par la combustion sous forme de radiations caractéristiques. C'est alors la naissance de l'analyse chimique empirique fondée sur l'observation du spectre.

D'abord cantonnée à l'expérience, l'étude de l'interaction rayonnement-matière progresse au niveau théorique au court de la seconde moitié du 19^{ème} siècle, avec l'aide de Maxwell qui réalise une synthèse harmonieuse des diverses lois expérimentales découvertes par ses prédécesseurs, et qui serviront notamment à Rayleigh, pour expliquer la couleur bleue du ciel en la reliant à la diffusion de la lumière par les molécules d'air. Puis, J. Balmer établit une relation entre les longueurs d'onde des quatre raies d'émission de l'hydrogène alors connues. Celles-ci seront démontrées au début du 20^{ème} siècle par N. Bohr à l'aide de la mécanique classique en faisant l'hypothèse que l'électron ne peut se déplacer autour du noyau que sur des orbites circulaires spécifiques. Malgré le succès de cette théorie sur l'atome d'hydrogène, elle ne peut être généralisée à d'autres éléments. Ces difficultés sont surmontées au court des années 1920, lorsqu'apparaît la nouvelle théorie quantique dont la spectroscopie atomique constitue la base expérimentale.

Néanmoins, les applications, notamment atmosphériques, de l'étude de l'interaction rayonnement-matière ne vont réellement éclore que dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle grâce, d'une part à l'apparition de moyens de calculs puissant et rapide et d'autre part, aux innovations technologiques instrumentales. Parmi celles-ci, le spectromètre à transformée de Fourier est particulièrement notable, tant il a contribué à l'essor de l'analyse spectroscopique. Ce dernier est basé sur l'interféromètre inventé par A.A. Michelson et le formalisme mathématique du développement en série des fonctions périodiques de J. Fourier, tous deux datant du 19^{ème} siècle. C'est à partir des années 50, qu'ont réellement débuté leurs utilisations

pour la spectroscopie de laboratoire, notamment sous l'impulsion de P. Felgett, et des Français J. et P. Connes, P. Jacquinet, J. Pinard, J.-P. Maillard, G. Guelachvili ou encore J. Vergès.

Même si dès les années 60, des spectromètres à transformée de Fourier ont été embarqués sous ballons et sur avion, puis dans les années 80 au sein de navettes spatiales telle que ATMOS, il faudra attendre 1996 et l'instrument Interferometric Monitor for greenhouse Gases (IMG) sur la plateforme ADEOS pour voir le premier spectromètre infrarouge à haute résolution spectrale (0.1 cm^{-1}) dédié à la mesure de la composition atmosphérique par satellite. Les nombreuses qualités de ce type d'instrument, en font dès lors, le dispositif d'analyse de la phase gazeuse atmosphérique le plus répandu au sein des plateformes spatiales telles que : ACE-fts/SCISAT, MIPAS/Envisat, TES/AURA, TANSO-fts/GOSAT ou IASI/MetOp.

C'est l'intérêt pour l'indissociabilité théorie-expérience de l'étude des interactions rayonnement-matière et la puissance de l'outil d'analyse qu'est l'infrarouge à haute résolution spectrale qui sont au cœur de mes recherches passées et futures.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit décrit l'essentiel des travaux de recherche que j'ai entrepris depuis ma thèse, en post-doctorat et en tant que Maître de Conférences, ainsi que les activités scientifiques que j'envisage de mener. Le manuscrit est structuré en quatre parties :

Le **Chapitre 1** récapitule de façon quantitative mon parcours scientifique au travers de mes contributions (publications, conférences), mes responsabilités en tant que porteur de projets, de collaborations scientifiques établies et d'encadrement;

Le **Chapitre 2** détaille mes travaux en spectroscopie de laboratoire, en particulier, les dispositifs expérimentaux originaux mis en œuvre. Ces derniers couplent un spectromètre à transformée de Fourier d'une part, à des techniques de modulations du signal afin de détecter selectivement les espèces chargées ou de courtes durées de vie ; et d'autre part à des techniques laser très sensibles permettant d'accéder à des transitions de très faibles intensités. Les méthodes instrumentales et d'analyse développées ont notamment permis de mettre en évidence pour la première fois des transitions faibles et perturbées du radical TiCl , le déplacement Doppler du radical NO et l'élaboration d'un profil de raie spécifique, ou encore la détection de nombreuses transitions ro-vibrationnelles nouvelles de N_2O .

Le **Chapitre 3** résume mes études en mesures atmosphériques par télédétection spatiale infrarouge. Nous présentons d'abord brièvement les outils d'analyses qui ont été utilisés et/ou développés, ainsi que leurs principales applications. Celles-ci sont principalement centrées sur la détection et la restitution de colonnes totales ou de profils verticaux de concentrations de constituants gazeux. Ces travaux ont permis en particulier, de détecter pour la première fois des espèces moléculaires de courtes durées de vie et d'obtenir des distributions latitudinales ou globales aussi bien pour des hydrocarbures que pour les isotopologues de la vapeur d'eau. Les applications de l'obtention et de l'analyse de ces produits géophysiques sont ici illustrées

par une sélection d'études, regroupées au sein de trois grandes thématiques atmosphériques : Vapeur d'eau, Feux de biomasse et gaz traces, et Eruptions volcaniques.

Le **Chapitre 4** décrit les activités récemment entamées et qui constituent la base de mon projet de recherche pour les années à venir. Ce dernier est directement issu de mon expertise acquise aussi bien pour la mise en place de dispositifs instrumentaux que pour le traitement et l'analyse des mesures. Ainsi, sans pour autant délaisser la vapeur d'eau et les précurseurs gazeux d'aérosols, mon activité de recherche à court et moyen terme sera focalisée sur le développement et l'exploitation de méthodes expérimentales de laboratoire et de télédétection, ainsi que d'algorithmes de traitement du transfert radiatif novateurs pour la caractérisation des propriétés optiques des espèces particulières.

CHAPITRE 1. Parcours Scientifique.

Sommaire

1.1 Bref Historique	7
1.2 Contributions Scientifiques	9
1.3 Collaborations, Responsabilités et encadrement	16
1.4 Enseignement et administration	19

L'objectif de cette première partie est de retracer mon parcours scientifique au travers de mon intégration et de ma contribution personnelle au sein de la communauté scientifique. Au-delà des simples énumérations des faits, il s'agit surtout ici de détailler la base des fondations constructives de mon activité de recherche passée et à venir.

1.1 Bref Historique

(Septembre 2002 – décembre 2005) : Laboratoire de Photophysique Moléculaire (Orsay)

J'ai entamé ma carrière de chercheur au sein de l'équipe "Instrumentation innovante et spectroscopies à leurs limites" de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), anciennement Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire (LPPM) de l'Université Paris XI, dans le cadre de ma thèse de doctorat. Cette dernière, effectuée sous la direction de G. Guelachvili et N. Picqué, portait sur l'étude spectroscopique de molécules d'intérêt astrophysique et atmosphérique. Mes recherches consistaient à développer et exploiter des méthodes de mesures de laboratoire ultrasensibles et sélectives couplées à un spectromètre à transformée de Fourier, puis d'analyser les spectres **infrarouge à haute résolution spectrale** (IHRS) obtenus afin de déterminer les paramètres spectroscopiques qui caractérisent les molécules étudiées.

Ces travaux autant expérimentaux que théoriques ont débouché sur la première mise en évidence d'un déplacement Doppler d'une molécule neutre, ainsi que sur l'amélioration des paramètres spectroscopiques des molécules TiCl (Milieu interstellaire) et N₂O

(Atmosphère), grâce notamment à l'obtention en laboratoire de longueurs de chemin optique supérieures à 100 km, ce qui est l'ordre de grandeur des sondeurs atmosphériques infrarouge.

(Février 2006 – aout 2008) : Service de Chimie Quantique et Photophysique (Bruxelles)

L'obtention de paramètres spectroscopiques de références, souvent regroupés dans des bases de données telles que HITRAN ou GEISA, est indispensable pour la détection et les mesures de concentrations à distance. Ainsi, après ma thèse, j'ai souhaité ré-orienter mes recherches en passant de l'autre côté de la barrière, afin d'appréhender concrètement comment on utilisait ces données de laboratoire pour déterminer la composition et l'évolution de l'atmosphère terrestre. J'ai ainsi eu l'occasion d'effectuer un post-doctorat au sein de l'équipe "Spectroscopie Atmosphérique" du laboratoire de Chimie Quantique et Photophysique de l'Université Libre de Bruxelles (ULB). Mes travaux de post-doctorat, encadrés par P.-F. Coheur étaient axés sur l'exploitation de spectres **infrarouge à haute résolution spectrale** de l'atmosphère terrestre obtenus depuis l'espace. J'ai ainsi participé à l'élaboration et l'exploitation d'outils d'analyse des mesures atmosphériques des instruments : ACE-fts, IMG et IASI.

Ces recherches très fructueuses ont notamment permis d'obtenir les premières mesures atmosphériques en occultation solaires des espèces C_2H_4 , C_3H_6O , H_2CO et PAN (PeroxyAcyl Nitrates), ou encore les premières distributions à l'échelle globale des isotopologues de la vapeur d'eau HDO et $H_2^{18}O$.

(Depuis septembre 2008) : Laboratoire d'Optique Atmosphérique (Lille)

J'ai intégré le Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA) de l'Université Lille 1, avec un projet de recherche qui consistait à étendre l'utilisation des mesures **infrarouge à haute résolution spectrale** aux aérosols atmosphériques et à leurs précurseurs gazeux. Le LOA reconnu internationalement pour le transfert radiatif et pour son expertise dans le développement et/ou l'exploitation d'instruments de mesures y compris satellitaires tels que POLDER, OMI, MODIS, SEVIRI, 3MI ne possédait cependant pas d'historique de recherche sur l'utilisation de l'IHRS. Ainsi, l'essentiel de mes travaux depuis mon recrutement, a consisté à développer les outils algorithmiques pour exploiter les mesures satellitaires, en particulier TANSO-fts et IASI.

Au cours de ces années, j'ai encadré plusieurs stages (Licence 3, Master 2, école d'ingénieur), deux CDDs (Sophie Villerot et Victor Winiarek), et j'assure actuellement la co-direction de deux thèses de doctorat (Justin Rusalem et Patrice Hubert). Les travaux réalisés ont permis, en seulement quelques années, non seulement d'intégrer le LOA au sein de la communauté scientifique exploitant les mesures dites "hyperspectrales" au travers de nombreux projets (PNTS, TOSCA), en collaboration avec les différents groupes français (LISA, LATMOS, LMD, LPMAA), mais également de faire reconnaître notre expertise du transfert radiatif en atmosphère diffusante (aérosols et nuages) en intégrant le projet Européen

Stratoclim (Bernard Legras, LMD), ainsi que le groupe mission MENINGE, qui, sous l'impulsion de Thierry Phulpin (CNES), a pour mission de définir les spécifications du futur instrument infrarouge IASI-NG qui opérera dès 2021 sur la plateforme MetOp-SG.

En parallèle, de par mon statut de Maître de Conférences, j'exerce pleinement mon activité d'enseignement (192 HETD/an), majoritairement en Licence, de la première à la troisième année. Mais au-delà de cette obligation statutaire, je me suis fortement impliqué en tant que responsable de la Physique en Licence SVTE dès 2009, ainsi qu'au sein de l'UFR de Physique en tant que membre de la commission des études, de la commission de scolarité, ainsi qu'aux comités de sélection pour le recrutement des Maîtres de conférences en sections 30 et 37.

1.2 Contribution Scientifique

On pourrait résumer quantitativement ma contribution scientifique à 19 articles (dont 18 de Rang-A), 250 citations et un H-index de 8. Toutefois, il me semble important de remettre ces chiffres dans leur contexte. Ainsi, mes travaux de recherche sont à l'image de mes orientations thématiques : diverses, mais complémentaires. Celles-ci sont réparties en trois catégories :

- **Spectroscopie** : développement de méthodes expérimentales, analyse de spectres pour déterminer des paramètres moléculaires (positions, largeurs de raies et constantes ro-vibrationnelles).
- **Transfert radiatif** : développement d'algorithmes pour l'exploitation des mesures satellitaires infrarouge à haute résolution spectrale et analyse de contenu en information pour des inversions couplées Gaz+Aérosols en synergie spectrale ou pour la détermination des spécifications de IASI-NG.
- **Sondage atmosphérique – satellite** : analyses des mesures des instruments IMG, ACE-fts, IASI et TANSO-fts, filtrage, inversions (passage Niveau 1 vers Niveau 2), distributions globales (passage Niveau 2 vers Niveau 3), applications à l'étude des gaz traces, aérosols et vapeur d'eau.

1.2.1 Ouvrages

1. "Infrared Earth Atmosphere Observation", H. Herbin et P. Dubuisson, à paraître dans la collection Focus des éditions Hermes Science Publishing (2015).

1.2.2 Publications

1. P. Sellitto, A. Sarra, S. Corradini, M. Boichu, **H. Herbin**, P. Dubuisson, G. Sèze, D. Meloni, F. Monteleone, L. Merucci, J. Rusalem, G. Salerno, P. Briole, et B. Legras, "On the effect of minor volcanic eruptions on the tropospheric aerosols layer: the Mount Etna event of 25-28 October 2013", soumis à *J. Geophysical Res.*, (2014).
2. C. Crevoisier, B. Barret, C. Camy-Peyret, **H. Herbin**, L. C-Labonnote, et al., "Towards IASI-New Generation: impact of improved spectral resolution and radiometric noise on the retrieval of thermodynamics, chemistry and climate variables" *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, **6**, 11279-11307, (2014).
3. P. Dubuisson, **H. Herbin**, F. Minvielle, M. Compiègne, F. Thieuleux, F. Parol et J. Pelon, "Remote sensing of volcanic ash plumes from thermal infrared: case study analysis from SEVIRI, MODIS and IASI instruments", *Atmos. Meas. Tech.*, **7**, 359-371, (2014).
4. **H. Herbin**, C.-Labonnote, L., et Dubuisson, P.: Multispectral information from TANSO-FTS instrument – Part 2 : Applications to aerosol effect on greenhouse gas retrievals, *Atmos. Meas. Tech.*, **6**, 3313-3323, (2013).
5. **H. Herbin**, C.-Labonnote, L., et Dubuisson, P.: Multispectral information from TANSO-FTS instrument – Part 1 : Applications to greenhouse gases (CO₂ and CH₄) in clear sky conditions, *Atmos. Meas. Tech.*, **6**, 3301-3311, (2013).
6. G. Masiello, C. Serio, T. Deleporte, **H. Herbin**, P. Di Girolamo, C. Champollion, A. Behrendt, V. Wulfmeyer et C. Flamant, "Comparison of IASI water vapor products over complex terrain COPS campaign data", *Meteorologische Zeitschrift*, **22**, 471-487, (2013).
7. **H. Herbin**, D. Hurtmans, C. Clerbaux et P.-F. Coheur, "H₂¹⁶O and HDO measurements with IASI/MetOp", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 9433-9447, (2009).
8. C. Clerbaux, A. Boynard, L. Clarisse, M. George, J. Hadji-Lazaro, **H. Herbin**, D. Hurtmans, M. Pommier, A. Razavi, S. Turquety, C. Wespes, and P.-F. Coheur, "Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/MetOp sounder", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 6041-6054, (2009).
9. **H. Herbin**, D. Hurtmans, S. Turquety, C. Clerbaux, C. P. Rinsland, C. Boone, P. F. Bernath et P.-F. Coheur, "Distributions and seasonal variations of tropospheric ethene from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE-FTS) solar occultation spectra", *Geophysical Research Letters*, **36**, L04801, doi:10.1029/2008GL036338, (2009).
10. C. P. Rinsland, E. Mahieu, L. Chiou et **H. Herbin**, "First ground-based infrared solar absorption measurements of free tropospheric methanol (CH₃OH): Multidecade infrared time series from Kitt Peak : Trend, seasonal cycle, and comparison with previous measurements", *Journal of Geophysical Research*, **114**, D04309, doi:10.1029/2008JD011003, (2009).

11. P.-F. Coheur, **H. Herbin**, C. Clerbaux, D. Hurtmans, C. Wespes, M. Carleer, S. Turquety, C. P. Rinsland, J. Remedios, C. D. Boone et P. F. Bernath, "Observation of a young biomass burning plume by the ACE-FTS: First reported measurements of C_2H_4 , C_3H_6O , H_2CO and PAN by infrared occultation from space", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 7907-7932, (2007).
12. C. Clerbaux, J. Hadji-Lazaro, S. Turquety, M. George, P.-F. Coheur, D. Hurtmans, C. Wespes, **H. Herbin**, D. Blumstein, B. Tournier et T. Phulpin, "The IASI/MetOp mission: first observations and highlight of its potential contribution to the GMES Earth observation component", *Space Research Today*, **168**, 19-24, (2007).
13. **H. Herbin**, D. Hurtmans, C. Wespes, S. Turquety, J. Hadji-Lazaro, C. Clerbaux et P.-F. Coheur, "Global distributions of stable water vapour isotopologues", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 3957-3968, (2007).
14. C. P. Rinsland, P.-F. Coheur, **H. Herbin**, C. Clerbaux, C. Boone, P. Bernath et L. S. Chiou, "Detection of elevated middle and upper tropospheric H_2O_2 mixing ratios in ACE subtropical infrared solar occultation spectra", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **107**, 340-348, (2007).
15. C. Wespes, D. Hurtmans, **H. Herbin**, B. Barret, S. Turquety, J. Hadji-Lazaro, C. Clerbaux et P.-F. Coheur, "Satellite measurements of nitric acid global distributions in the troposphere and the stratosphere", *Journal of Geophysical Research*, **112**, D13311, doi:10.1029/2006JD008202, (2007).
16. **H. Herbin**, N. Picqué, G. Guelachvili, E. Sorokin et I.T. Sorokina, " N_2O weak lines between 3900 and 4050 cm^{-1} from long path absorption spectra", *Journal of Molecular Spectroscopy*, **238**, 256-259, (2006).
17. **H. Herbin**, R. Farrenq, G. Guelachvili et N. Picqué, "Cation-like Doppler shifts from a neutral molecule in an electrical discharge", *Chemical Physics Letters*, **409**, 310-314, (2005).
18. **H. Herbin**, R. Farrenq, G. Guelachvili, N. Picqué et B. Pinchemel, "Perturbation analysis in the $C^4\Delta - X^4\Phi$ rovibronic transitions of $^{48}Ti^{35}Cl$ at 3 μm ", *Journal of Molecular Spectroscopy*, **226**, 103-111, (2004).
19. S. Sadki, S. Petitdidier, **H. Herbin** et C. Chevrot, "Électrodéposition en solution aqueuse de poly-3,4-éthylènedioxythiophène sur plaques d'aciers", *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **825**, 1137-1144, (2000).

1.2.3 Rapports et actes de congrès avec comité de lecture

1. D. Petitprez et **H. Herbin**, "Optical properties of SiO₂ particles : inversion data from laboratory IR absorption spectra", acte de European Aerosol Conference (2012).
2. S. Fally, **H. Herbin**, P.-F. Coheur, C. Clerbaux, M. Carleer, D. Hurtmans, "Ground-based and IASI satellite FTIR measurements of water vapour isotopologues above Ile de la Réunion", acte du Reunion Island International Symposium (2007).
3. P.F. Coheur, C. Clerbaux, C. Wespes, D. Hurtmans, **H. Herbin**, A. Razavi, S. Turquety, J. Hadji-Lazaro, M. George, A. Boynar, C. Boon and P. Bernath, " Tropospheric Composition Measurements using Infrared Satellite Sounders: Upper Tropospheric Plumes from the ACE-FTS and First IASI Data, ACCENT-TROPOSAT-2 (2007).
4. P.F. Coheur, C. Wespes, D. Hurtmans, **H. Herbin**, C. Clerbaux, S. Turquety, J. Hadji-Lazaro, C. Boone and P. Bernath, "Tropospheric Studies using Infrared Spectroscopic Measurements from Space", ACCENT-TROPOSAT-2 (2006).
5. N. Picqué, F. Gueye, **H. Herbin**, V. Girard, R. Farrenq, G. Guelachvili, E. Sorokin, I.T. Sorokina, "Mid-infrared time-resolved Fourier transform intracavity Cr²⁺:ZnSe laser absorption spectroscopy: application to CH₄, C₂H₂, CO₂, N₂O", acte du 7th Atmospheric Spectroscopy Applications meeting (2005).
6. **H. Herbin**, R. Farrenq, G. Guelachvili, N. Picqué, "Doppler-shifted transitions of a neutral molecule revealed by velocity modulation FTS", *Fourier Transform Spectroscopy*, Hyperspectral Imaging and Sounding of the Environment Topical Meetings (The Optical Society of America, Washington DC), paper FTuD7, (2005).
7. **H. Herbin**, R. Farrenq, G. Guelachvili, N. Picqué, "Concentration-modulation FT emission spectroscopy of TiCl₄/He plasma. Analysis of the C ⁴Δ - X ⁴Φ Δv=0 perturbed transitions of TiCl", *Fourier Transform Spectroscopy*, Hyperspectral Imaging and Sounding of the Environment Topical Meetings (The Optical Society of America, Washington DC), paper FTuD6, (2005).
8. F. Gueye, **H. Herbin**, R. Farrenq, G. Guelachvili, N. Picqué, J.-Y. Mandin, V. Dana "Time-resolved FT-ICLAS laboratory spectra at 1 μm. Application to C₂H₂ and N₂.", *Fourier Transform Spectroscopy*, Hyperspectral Imaging and Sounding of the Environment Topical Meetings (The Optical Society of America, Washington DC), paper FTuD5, (2005).

1.2.4 Communications orales

1. "Propriétés optiques des aérosols : mesures expérimentales dans l'infrarouge et l'UV visible.", atelier sur les propriétés optiques de l'aérosol carboné, Toulouse, septembre 2014.
2. "L'activité infrarouge à haute résolution spectrale au LOA", séminaire de laboratoire, juillet 2014.
3. "IASI, IASI-NG and TANSO-FTS capabilities to retrieve gas and aerosol simultaneously", IASI 2013 Symposium, presqu'île de Giens, février 2013.
4. "Propriétés optiques des aerosols", journées IREPSE, Villeneuve d'Ascq, mars 2012.
5. "Aerosols and gases parameters retrieval from high resolution infrared instruments", workshop on Observations and modeling of aerosol and clouds properties for climate studies, Paris, septembre 2011.
6. "Apport du transfert radiatif pour l'analyse de mesures atmosphériques depuis l'espace", Réunion Interface Chimie - Spectroscopie Atmosphériques, Villeneuve d'Ascq, Juin 2011.
7. "Restitution de la vapeur d'eau dans le solaire", GDR radiométrie micro-onde pour l'étude de l'atmosphère, octobre 2010.
8. "Sondage atmosphérique : Résultats récents des instruments ACE et IASI", séminaire invité par le Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique aux journées scientifiques décentralisées, Namur (Belgique), avril 2008.
9. "Spectroscopie de Fourier : Développements expérimentaux et applications atmosphériques", séminaire invité par le Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, Université de Lyon (France), 21 mars 2008.
10. "Etudes atmosphériques par télédétection passive. Exploitation des satellites IMG, ACE et IASI", séminaire invité par le Laboratoire d'Optique Atmosphérique, Université de Lille (France), juin 2007.
11. "Measurements of atmospheric trace gases using ACE-FTS", FNRS High resolution molecular spectroscopy meeting, Lille (France), février 2007.
12. "Spectroscopie de Fourier sélective et détection infrarouge de haute sensibilité : applications atmosphériques", séminaire au Laboratoire de Chimie Quantique et Photophysique, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles (Belgique), septembre 2006.
13. "Spectroscopie sélective ou ultrasensible. Détection de gaz traces dans l'atmosphère.", séminaire invité par le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral, Dunkerque (France), avril 2006.

14. "Molécules instables : spectroscopie ultrasensible ou sélective sur un large domaine spectral", Journée des Doctorants du Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Orsay (France), octobre 2004.

15. "Spectroscopie sélective à haute résolution de molécules instables", 3^{ème} Journée des Doctorants de Physico-Chimie du sud de Paris, Orsay (France), janvier 2004.

1.2.5 Communications par affiches (Liste non exhaustive)

1. "Caractérisation des aerosols et nuages par mesures satellites infrarouges à haute resolution spectrale". Journée IREPSE, Lille, juin 2014.

2. "The effects of Mt Etna eruption of 25-28 October 2013 on the atmospheric chemistry and aerosols in the Mediterranean". EGU, Vienne, Autrice, mai 2014.

3. "Evaluation et exploitation des instruments SAGE 3, OMI, ACE-fts et GOME 2". Journée TOSCA, Paris, avril 2012.

4. "Gas and Aerosol retrieval from Tanso-FTS onboard GOSAT". AGU, USA, décembre 2011.

5. "Potential of thermal infrared radiometry for remote sensing of volcanic ash clouds". AGU, USA, décembre 2011.

6. "Measurements of the HDO/H₂¹⁶O ratio with IASI/METOP". WAVACS, Venice, février 2011.

7. "Remote sensing of volcanic ash clouds from thermal infrared radiometry". A-TRAIN Symposium, USA, octobre 2010.

8. "Measurements of the HDO/H₂¹⁶O ratio with IASI/METOP". Eumetsat Conférence, Darmstadt, Allemagne, septembre 2010.

9. "Aerosol and cloud remote sensing from high resolution infrared sounders. Application to IASI observations". IASI 2013 Symposium, Annecy, janvier 2010.

10. "Measurements of water isotopologues from IASI and Ground-Based FTIR at a subtropical site in the southern hemisphere". IASI 2013 Symposium, Annecy, janvier 2010.

11. "Validation of IASI-derived water vapor profiles using COPS data". IASI 2013 Symposium, Annecy, janvier 2010.

12. "Water vapour isotopologues measurements with IASI/METOP". ASSFTS14, Florence, mai 2009.

13. "IASI/Metop measurements of tropospheric water vapour isotopologues (H₂¹⁶O, H₂¹⁸O and HDO) and their ratios", EUMETSAT Meteorological Satellite Conference, Darmstadt, septembre 2008.

14. "Tropospheric water vapour isotopologues (H_2^{16}O and HDO) measurements from IASI/METOP", IGAC 10th International Conference, Annecy, septembre 2008.
15. "IASI/METOP measurements of tropospheric water vapour isotopologues and their ratios", International Radiation Symposium, Foz do Iguaçu, (Brésil), aout 2008
16. "Tropospheric water vapour isotopologues (H_2^{16}O , H_2^{18}O and HDO) retrieved from IASI/METOP data", First IASI conference, Anglet, novembre 2007.
17. "Global distributions of non methan hydrocarbons and oxygenated organic compounds from ACE-FTS", ASSFTS Workshop, Toulouse, novembre 2007.
18. "Tropospheric water vapour isotopologues (H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O and HDO) retrieved from IASI/METOP data", ASSFTS Workshop, Toulouse, novembre 2007.
19. "Ground-based and IASI satellite FTIR measurements of water vapour isotopologues above Ile de la Réunion", Tropical Stratosphere-Upper Troposphere Reunion Island International Symposium, St Gilles, île de la Réunion, novembre 2007.
20. "Measurements of tropospheric trace gases from ACE-FTS", Second ACCENT Symposium, Urbino (Italy), juillet 2007.
21. "Global distribution of Nitric acid derived from NADIR Infrared satellite measurements", Second ACCENT Symposium, Urbino (Italy), juillet 2007.
22. "ACE remote sensing of NO_y in the troposphere", European Geosciences Union Conference, Vienne, avril 2007.
23. "Nitrogen plasma under kilometric absorption path lengths at $1.04\ \mu\text{m}$ ", the 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, septembre 2006.
24. " $2.5\ \mu\text{m}$ broadband sensitive spectroscopy.application to CO_2 , N_2O and C_2H_2 ", the 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, septembre 2006.
25. "Mid-infrared time-resolved Fourier transform intracavity $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ laser absorption spectroscopy: application to CH_4 , C_2H_2 , CO_2 , N_2O ", the 7th Atmospheric Spectroscopy Applications meeting, Reims, septembre 2005.
26. "Concentration-modulation FT emission spectroscopy of TiCl_4/He plasma. Analysis of the $\text{C}^4\Delta - \text{X}^4\Phi\ \Delta v=0$ perturbed transitions of TiCl ", the O.S.A. Topical Meeting on Fourier Transform Spectroscopy, Alexandria (U.S.A.), février 2005.
27. "Doppler-shifted transitions of a neutral molecule revealed by velocity modulation FTS", the O.S.A. Topical Meeting on Fourier Transform Spectroscopy, Alexandria (U.S.A.), février 2005.
28. "Time-resolved FT-ICLAS laboratory spectra at $1\ \mu\text{m}$. Application to C_2H_2 and N_2 .", the O.S.A. Topical Meeting on Fourier Transform Spectroscopy, Alexandria (U.S.A.), février 2005.

29. "Velocity-modulated Fourier transform spectra of a neutral molecule: NO", the 18th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, septembre 2004.
30. "Time-resolved Fourier transform intracavity Laser absorption spectroscopy with vertical cavity surface emitting Lasers", the 18th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, septembre 2004.
31. "High-Resolution Fourier Transform Emission Spectroscopy of the $C^4\Delta-X^4\Phi$ Transition of $TiCl$ ", 18th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, septembre 2003.
32. "Recherche Spectroscopique de molécules instables d'intérêt Astrophysique créée dans un plasma de $TiCl_4$ ", Colloque "Jeunes chercheurs" Alain Bouyssy, Orsay, février 2003.
33. "Spectroscopie d'un plasma de $TiCl_4$ ", Journée des doctorants de Physico-Chimie du sud de Paris, Orsay, janvier 2003.
34. "Spectroscopie à haute résolution de radicaux métalliques contenant du titane", Colloque Général de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire, Bordeaux, juillet 2002.

1.3 Collaborations scientifiques et responsabilités.

L'ensemble de mes travaux de recherche est le fruit de collaborations, que ce soit avec des membres du LOA ou d'autres laboratoires français et étrangers.

Au LOA, je collabore bien évidemment avec les membres de mon équipe "Interactions Aérosols-Rayonnement", mais également avec l'équipe "Interactions Rayonnement Nuages", que ce soit pour le développement de codes de transfert radiatif, pour étudier l'apport du sondage infrarouge par satellites à la caractérisation des nuages et des aérosols, ou pour leurs applications : qualité de l'air, éruption volcanique, tempête désertique...

Dans le cadre des travaux que je mène sur les missions spatiales, IASI, ACE-fts et TANSO-fts, j'ai été amené à développer des collaborations avec de nombreuses personnes extérieures au LOA, dont les principales sont rapportées ci-dessous.

1.3.1 Collaborations

-**B. Barret**, Laboratoire d'Aérodynamique, Université de Toulouse, France.

- P. F. Bernath**, Department of Chemistry, University of York, Heslington, United Kingdom.
- C. Clerboux**, LATMOS/Institut Pierre-Simon Laplace, CNRS, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, France.
- P.-F. Coheur**, Spectroscopie de l'atmosphère, Chimie Quantique et Photophysique, Université Libre de Bruxelles, Brussels, Belgium.
- C. Crevoisier**, LMD/Institut Pierre-Simon Laplace, CNRS, Polytechnique, ENS, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, France.
- C. Flamant**, LATMOS/Institut Pierre-Simon Laplace, CNRS, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, France.
- D. Grainger**, Department of Physics, University of Oxford, United Kingdom.
- T. Huet**, PhLAM, CNRS, Université Lille 1, France.
- B. Legras**, LMD/Institut Pierre-Simon Laplace, CNRS, Polytechnique, ENS, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, France.
- M. De Mazière**, Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique, Brussels, Belgium.
- S. Payan**, LATMOS/Institut Pierre-Simon Laplace, CNRS, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, France.
- D. Petitprez**, PC2A, CNRS, Université Lille 1, France.
- C. Rinsland**, Nasa Langley, USA.
- J. Worden**, Jet Propulsion Laboratory, M/S 183-601, 4800 Oak Grove Drive, Pasadena, USA.

1.3.2 Activités scientifiques financées sur Projets

- Co-Proposant** du projet Européen FP7 "Stratoclim", depuis 2013.
- Co-Proposant** du projet "Exploitation des données GOSAT", CNES/TOSCA, depuis 2011.
- Co-Proposant** du projet "IASI-NG : coordination des activités de préparation de la mission IASI-Nouvelle Génération pour l'étude du climat, de la chimie atmosphérique et de la prévision numérique du temps", CNES/TOSCA, depuis 2011.

-Co-Principal Proposant du projet "Propriétés optiques des aérosols: Mesures expérimentales dans le domaine IR et inversion des données satellitaires", IREPSE, 2011.

-Co-Principal Proposant du projet "Apport de la haute résolution spectrale dans les domaines tellurique et solaire pour la caractérisation des propriétés optiques et microphysiques des cirrus depuis l'espace", CNRS/PNTS, 2010.

-Principal Proposant du projet "Synergie instrumentale pour la restitution simultanée des paramètres gazeux et aérosols. Applications aux missions ACE, MetOp et GOSAT", CNES/TOSCA, 2010, 2011.

-Co-Proposant du projet " Exploitation des mesures ACE-OMI", CNES/TOSCA, 2009.

-Co-Proposant du projet "COPS–FRANCE (Convective and Orographically-induced Precipitation Study", CNES/TOSCA, 2008.

1.3.3 Comités Scientifiques

1. Membre du Groupement De Recherche : Suie, depuis 2012.

2. Comité local d'organisation du wokshop Interface Chimie-Spectroscopie Atmosphériques, Villeneuve d'Ascq, 31 Mai et 1^{er} Juin 2011.

3. Membre du groupe d'expertise scientifique (MENINGE) de la mission spatiale IASI-NG, depuis 2010.

4. Examineur du jury de thèse de Yasmina R'honi : Étude de la chimie et du transport d'espèces réactives dans les panaches de feux à l'aide du sondeur IASI, 11 juin 2014.

1.3.4 Encadrement

-Depuis Octobre 2013, Co-encadrant de thèse de Justin Rusalem, sujet « Caractérisation des aérosols et des nuages par infrarouge à haute résolution spectrale depuis l'espace ».

-Depuis Octobre 2013, Co-encadrant de thèse de Patrice Hubert, sujet « Détermination des propriétés optiques des aérosols atmosphériques en laboratoire ».

-Depuis mai 2013, encadrant d'une Ingénieure de Recherche (Sophie Villerot) financée par le CNES (24 mois), sujet « Exploitation des données GOSAT ».

-Depuis septembre 2014, encadrant d'un Ingénieur de Recherche (Victor Winiarek) financé par le projet Européen Stratoclim (12 mois), sujet « Etude des éruptions volcaniques par mesures satellitaires infrarouge ».

-2013, Encadrant d'un étudiant de Master 2 (Pierre Ayoub).

-2011, Encadrant d'un étudiant de 3^{ème} année de Licence (Marc-Antoine Louchez).

-2010, Encadrement d'une étudiante d'école d'ingénieur (ENSAIT) (Rim Ramdani).

1.4 Enseignement et Administration

1.4.1 Université

-Depuis 2009, Directeur de l'Unité d'Enseignement de Physique pour le parcours SVTE de l'Université Lille 1. (Effectif environ 850 étudiants et 32 enseignants) :

- Rédaction de la maquette d'enseignement et des sujets d'examen.
- Mise en œuvre de l'emploi du temps des enseignements et des examens.
- Définition du programme détaillé pour les étudiants et les enseignants.
- Pilotage des Travaux Pratiques et rédaction du polycopié.
- Elaboration du support de cours et des fiches de Travaux Dirigés.

-Depuis 2011, membre de la Commission de Sclarité de L'UFR de Physique de l'Université Lille 1.

-Depuis 2011, membre de la Commission des Etudes de L'UFR de Physique de l'Université Lille 1.

-2012, 2013 et 2014, Membre du comité de sélection en sections 30 et 37.

-Enseignant en Cours, TD et TP du niveau L1 à L3 : Electromagnétisme, Optique géométrique, Optique anisotrope, Mécanique des fluides, Mécanique du solide, Mécanique relativiste, Structure de la matière, Spectroscopie atomique et moléculaire, Physique Nucléaire.

-Elaboration d'expériences de Travaux pratiques : Mécanique des fluides, Optique géométrique ; de fiches de TD : Mécanique des fluides, Mécanique du solide, Mécanique relativiste.

-Participation à la fête de la Science, 2009 et 2010.

1.4.2 Recherche

-Depuis janvier 2014, Responsable du thème qualité de l'air et événements atmosphériques extrêmes du LOA.

-Co-Responsable (avec O. Dubovik) du WorkPackage 4 « Détermination des sources et des précurseurs d'aérosols à partir d'une modélisation inverse utilisant les observations spatiales. Evolution des propriétés optiques et physiques au cours du transport » du Labex CAPPA (Chemical And Physical properties of the Atmosphere).

-Membre des WP 2 « Propriétés physiques, chimiques et optiques des aérosols. Des processus hétérogènes fondamentaux à la télédétection », et WP 3 « Observations des aérosols: instrumentation de laboratoire et campagnes de terrain. Surveillance à partir de mesures en réseau et d'observations spatiales » du Labex CAPPA.

-Responsable scientifique du prototype instrumental EM-27 MIR.

CHAPITRE 2.

Mesures de laboratoire.

Sommaire

2.1 Rappels sur l'interaction rayonnement infrarouge-matière	21
2.1.1 Absorption /Emission gazeuse	22
2.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier	32
2.2 Mesures de laboratoire	35
2.2.1 Contexte	35
2.2.2 Méthodes de détections sélectives	36
2.2.3 Méthodes de détection ultrasensibles	66
2.3 Conclusion	83

2.1 Rappels sur l'interaction rayonnement infrarouge-matière.

L'objectif de cette partie est de présenter les bases de l'interaction rayonnement-matière aux niveaux théoriques et expérimentales qui ont été développées et/ou utilisées pour l'obtention et l'analyse de spectres infrarouges à haute résolution spectrale de laboratoire. Pour une description complète, il est souhaitable de se reporter aux ouvrages de référence : *Herzberg, 1950 ; Lefebvre-Brion, 1980 ; Hollas, 2000 ou Bernath, 2010.*

2.1.1 Absorption/Emission gazeuse.

2.1.1.1 Généralités.

La quantification énergétique d'une molécule peut être obtenue par les solutions de l'équation d'ondes plus connue sous le nom d'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2.1)$$

où Ψ est la fonction d'onde caractéristique de l'état quantique n , $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien, et E_n est l'énergie de l'état n . L'hamiltonien H est la somme de l'énergie cinétique T des noyaux et des électrons et de l'énergie potentielle V . Cette dernière comprend deux termes V_{ee} et V_{nn} dus aux répulsions coulombiennes électrons-électrons et noyaux-noyaux, ainsi qu'un troisième terme V_{en} , du aux forces attractives entre les électrons et les noyaux. L'hamiltonien s'écrit alors en fonction des coordonnées nucléaires (R) et électronique (r):

$$H = T_n + T_e + V_{nn}(R) + V_{ee}(r) + V_{en}(r,R) \quad (2.2)$$

En l'état, la résolution exacte de l'équation 2.2 est impossible pour les systèmes moléculaires. Toutefois, si on considère que la masse des noyaux est 1800 fois plus importante que celle des électrons, il apparaît clairement que le mouvement de vibration des noyaux est très lent par rapport au déplacement des électrons. Cette adaptation instantanée des électrons à tout mouvement des noyaux est le fondement de l'approximation de Born-Oppenheimer qui stipule que l'on peut séparer les variables nucléaires et électroniques en deux parties distinctes : les mouvements électronique et nucléaire sont découplés, et au sein du mouvement nucléaire les mouvements de rotation et de vibration le sont également de telle sorte que la fonction d'onde Ψ et l'énergie E de l'équation 2.1 peuvent s'écrire sous la forme :

$$\Psi = \Psi_e + \Psi_v + \Psi_r \text{ et } E = E_e + E_v + E_r \quad (2.3)$$

L'énergie associée au changement de distribution électronique est de l'ordre de $10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ et peut donc être observée dans le domaine spectral UV-Visible. L'énergie due aux vibrations des noyaux se situe dans l'infrarouge entre 10^2 et 10^4 cm^{-1} , alors que celle liée aux rotations est de l'ordre de 1 à 100 cm^{-1} , correspondant aux micro-ondes et IR lointain. Le domaine spectral qui nous intéresse ici est typiquement compris entre 500 et 13000 cm^{-1} , pour lequel seront observés des spectres de transitions rovibrationnelles.

Si on considère un processus d'absorption/émission entre des niveaux d'énergie d'une molécule, qu'ils soient d'origine électronique, vibrationnelle ou rotationnelle, la transition correspondante sera telle que :

$$\Delta E = hc \tilde{\nu} \quad (2.4)$$

Une molécule interagit avec une radiation électromagnétique à travers son moment dipolaire tel que:

$$R^{nm'} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_n d\tau \quad (2.5)$$

où μ est le moment dipolaire électrique.

C'est à partir de la relation précédente que sont établies les règles de sélection des transitions. Ainsi, nous noterons que pour satisfaire à cette équation, il est impératif que le moment dipolaire permanent soit non nul, ce qui n'est pas le cas pour les diatomiques homonucléaires

et les polyatomiques qui présentent un centre d'inversion. Par exemple, des molécules de symétries complexes, telles que H_2O , O_3 , et CO_2 , présentent des moments dipolaires qui permettent les processus d'absorption/émission par le biais de transitions dites « autorisées ». A l'inverse, les gaz les plus abondants dans l'atmosphère, O_2 et N_2 , sont des diatomiques linéaires, chargées symétriquement, résultant par l'absence de moment dipolaire, leurs transitions rovibrationnelles seront alors dites « interdites ». Ceci explique pourquoi, ces derniers malgré leur grande concentration dans l'atmosphère, ne présentent pas de transitions vibrationnelles dans l'infrarouge. Le **Tableau 2.1** regroupe les principales transitions vibrationnelles des gaz présents dans l'atmosphère.

La distribution des intensités des transitions dépend de la valeur du carré du moment de transition de l'équation (2.5), mais également de la population des états mis en jeu. Cette dernière est obtenue à partir de la loi de distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.6)$$

avec g_n et g_m la dégénérescence des niveaux n et m respectivement.

2.1.1.2 Spectroscopie rovibrationnelle.

Le domaine spectral de l'infrarouge est constitué majoritairement de transitions entre différents niveaux vibrationnels d'un même état électronique, avec une structure composée des transitions entre différents niveaux rotationnels.

a- Rotation.

Une molécule peut tourner autour de trois axes auxquels sont associés trois moments d'inertie différents. Le moment d'inertie autour d'un axe est défini comme étant :

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (2.7)$$

avec m_i la masse de l'atome i et r_i est la distance entre l'atome i et l'axe. L'origine des axes est située au centre de masse et les moments d'inertie I_x , I_y et I_z peuvent être utilisés pour classer les molécules en quatre types.

- 1- $I_x=I_y$; $I_z=0$: molécules diatomiques ou linéaires (CO , C_2H_2)
- 2- $I_x=I_y=I_z$: rotateurs sphériques (CH_4 , SF_6)
- 3- $I_x=I_y \neq I_z$: rotateurs symétriques (BF_3 , CH_3Cl)
- 4- $I_x \neq I_y \neq I_z$: rotateurs asymétriques (H_2O , CH_3OH)

Molécules	Centre de la bande (cm ⁻¹)	Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Attribution vibrationnelle
O ₃	710	550-900	v ₂
	1043	919-1243	v ₃
	1070	940-1280	v ₁
	2105	1880-2320	2v ₁ , 2v ₃ , v ₁ + v ₃
	2800	2680-2820	v ₁ +v ₂ +v ₃
CO	2100	2000-2260	1-0
SO ₂	1151	1080-1260	v ₁
	1361	1310-1400	v ₃
	2499	2440-2530	v ₁ + v ₃
H ₂ CO	2780-2874	2700->3000	v ₁ , v ₅
NO ₂	648	650-880	v ₂
	1621	1550-1760	v ₃
	2910	2850-2940	v ₁ + v ₃
PAN	-	750-1900	Sections efficaces
H ₂ O	1595	<600->3000	v ₂
CO ₂	618.1		2v ₂ (l ₀)
	667.3	<600-850	v ₂ (l ₁)
	720.5		v ₁
	1886	1870-1990	4v ₂ (l ₀)
	2094	2000-2150	v ₁ + 2v ₂ (l ₀)
	2137	2000-2150	2 v ₁
	2349	2000-2700	v ₃
	1306.2	900-1970	v ₄
	3020.3	2000->3000	v ₃
CFC-11	850	810-880	v ₄
	1082	1050-1120	v ₁
CFC-12	922	850-950	v ₈
	1160	1050-1200	v ₈
N ₂ O	1285	1210-1340	v ₁
	2222	2120-2270	v ₃
HNO ₃	648.8	615-678	v ₈
	763.2	722-810	v ₈
	879.11	816-960	v ₅
	896.85	816-960	v ₉
	1205.7	1165-1233	v ₈ + v ₉
	1303.5	1098-1388	v ₄
	1325.7	1098-1388	v ₃
	1709.57	1650-1770	v ₂

Tableau 2.1 Exemples d'espèces moléculaires absorbantes dans l'infrarouge thermique et attributions des bandes vibrationnelles correspondantes.

Toutefois, par convention, on note "c" et "a" les axes pour lesquels I a sa valeur maximale et minimale respectivement ; le troisième axe perpendiculaire aux deux autres est noté "b". Cette dernière permet de classer les molécules non seulement par axes de symétries, mais également par taille du moment d'inertie. On pourra ainsi distinguer par exemple :

- 1- $I_a < I_b = I_c$: rotateurs symétriques prolates (BF₃)
- 2- $I_a = I_b < I_c$: rotateurs symétriques oblates (CH₃Cl)

Dans le cas de molécules diatomiques ou polyatomiques linéaires qui tournent autour de leur centre de masse, l'énergie rotationnelle peut être décrite par le modèle approché du rotateur rigide. La liaison entre les noyaux est considérée comme une tige rigide et sans masse et le moment angulaire de rotation est donné par :

$$P_J = [J(J+1)]^{1/2} \hbar, \quad (2.8)$$

où le nombre quantique de rotation J est un entier.

La composante sur l'axe z de la quantification spatiale du moment angulaire de rotation est décrite par : $(P_J)_z = M_J \hbar$, où $M_J = J, J-1, \dots, -J$.

Ainsi, en l'absence d'un champ extérieur, chaque niveau rotationnel est dégénéré tel que $g_n = (2J+1)$.

Dans ce cas, la résolution de l'équation de Schrödinger montre que l'énergie rotationnelle est quantifiée selon :

$$E_r = BJ(J+1) \quad (2.9)$$

avec la constante de rotation $B = \hbar^2/8\pi^2 I$, I étant le moment d'inertie $I = \mu r^2$, dans lequel r est la distance internucléaire et μ est la masse réduite $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$. Cette formule explique pourquoi

deux isotopologues auront des spectres de rotation proches mais différents. La **Figure 2.1** illustre la transition $V'=1 - V''=0$ des deux isotopologues $H^{35}Cl$ et $H^{37}Cl$, on pourra remarquer que le rapport d'intensité provient des rapports d'abondances naturelles des isotopes du chlore et que le léger décalage spectral est lié à leur différence de masse (voir équation 2.9).

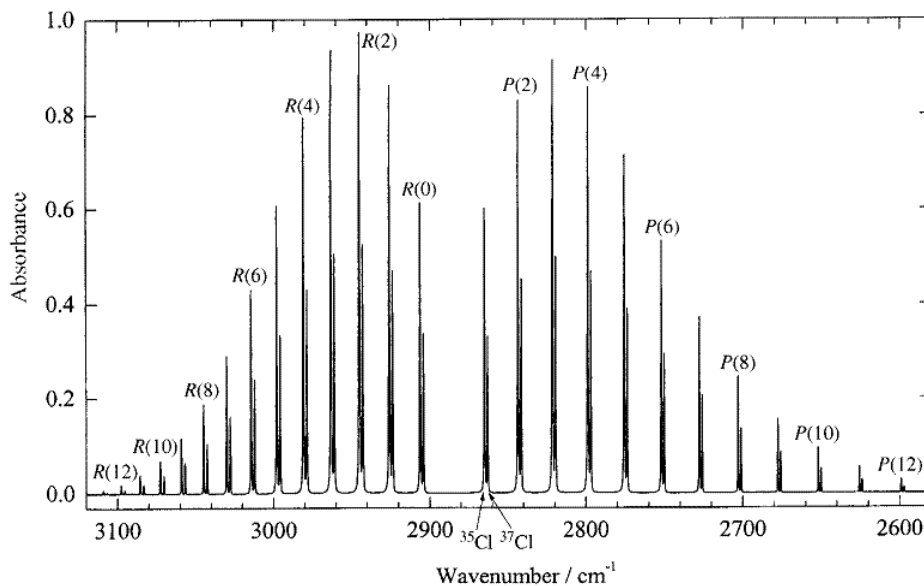


Figure 2.1 Spectre de la transition $v'=1-v''=0$ des molécules $H^{35}Cl$ (intense) et $H^{37}Cl$ (moins intense). Les deux isotopes du chlore sont présents en abondance naturelle.

Ainsi, d'après l'équation 2.5 une transition rotationnelle sera autorisée si $\Delta J = \pm 1$, et le nombre d'onde correspondant à celle-ci sera de la forme : $\tilde{\nu} = 2B(J+1)$

On voit alors que pour un spectre purement rotationnel, les raies sont équidistantes et séparées de $2B \text{ cm}^{-1}$.

Toutefois lorsque J augmente, la vitesse de rotation s'accroît et les noyaux tendent à être repoussés vers l'extérieur sous l'effet de la force centrifuge, par conséquent B diminue. Dans ce cas le rotateur ne peut être considéré comme rigide et il convient d'ajouter un terme de distorsion centrifuge. L'équation précédente devient alors :

$$\tilde{\nu} = 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)^3, \quad (2.10)$$

avec B_v et D_v qui ont une dépendance vibrationnelle telle que :

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2) \text{ et } D_v = D_e + \beta_e(v+1/2)$$

où l'indice "e" est relatif à l'état d'équilibre, v est le niveau de vibration considéré et α est la constante d'interaction vibration-rotation. A noter que B_e permet de déterminer expérimentalement la longueur de la liaison atomique à l'équilibre.

Dans le cas de molécules polyatomiques, le moment angulaire de rotation autour duquel tourne la molécule, n'est pas nécessairement selon l'axe z et peut adopter n'importe quelle direction de l'espace. Il convient alors d'introduire un deuxième nombre quantique de rotation K et de définir les constantes de rotation selon les axes d'inertie de la molécule. Pour ces derniers on pourra s'aider de la géométrie des molécules et notamment de leurs axes de symétrie (selon la théorie des groupes) afin de déterminer les règles de sélection et l'expression de l'évolution des niveaux d'énergie.

Toutefois pour les molécules compliquées, ayant trois axes de symétries distincts, il devient difficile d'obtenir des expressions analytiques.

b- Vibration.

Contrairement aux transitions rotationnelles, il suffit qu'il y ait apparition d'un moment dipolaire au cours de la vibration, ie $\frac{d\mu}{dr} \neq 0$, pour qu'une transition vibrationnelle soit autorisée. Ainsi, toutes les molécules (sauf homonucleaires) présentent un spectre de vibration. Toutefois, tous les modes de vibration ne sont pas nécessairement actifs dans l'infrarouge et dépendent du degré de symétrie. La classification des molécules pour la définition des fonctions d'ondes vibrationnelles et électroniques s'effectue à partir des représentations irréductibles des groupes de symétrie qui nécessitent l'utilisation de la théorie des groupes, qui ne peut être résumée ici.

Dans le cas des molécules diatomiques, les niveaux d'énergie vibrationnelle peuvent être déterminés à l'aide de l'approximation de l'oscillateur harmonique, qui considère que les atomes sont reliés par un ressort obéissant à la loi de Hooke :

$$\text{Force de rappel} = -Kx = -dV(x)/dx \quad (2.11)$$

où V est l'énergie potentielle, K la constante de raideur et x est le déplacement par rapport à l'équilibre. L'intégration de l'équation (2.11) donne $V(x) = 1/2 Kx^2$, dont l'hamiltonien quantique est donné par :

$$H = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + 1/2 Kx^2 \quad (2.12)$$

En remplaçant dans l'équation (2.1), on obtient alors l'expression de l'énergie vibrationnelle telle que $E_v = v(v+1/2)$

où $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, est la fréquence de vibration et v est le nombre quantique de vibration.

Ainsi, d'après l'équation 2.5 une transition vibrationnelle sera autorisée si $\Delta v = \pm 1$.

Toutefois l'approximation harmonique n'est valable que si x est petit, c'est à dire que r est proche de la distance d'équilibre. Si r devient très grand, la molécule se dissocie et si r est petit, les charges des noyaux causent une répulsion qui s'oppose à leur approche. Cette anharmonicité, peut être traitée en utilisant l'énergie potentielle de Morse qui est de la forme :

$$V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 + V(r_e). \quad (2.13)$$

Ce qui permet de redéfinir l'énergie vibrationnelle de la façon suivante :

$$E_v = \omega_e (v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2 \quad (2.14)$$

où $\omega_e x_e$ est la constante d'anharmonicité.

L'anharmonicité a également un effet sur la règle de sélection vibrationnelle, qui devient : $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Nous pouvons matérialiser une molécule polyatomique par un certain nombre de masses ponctuelles réunies ensemble par des ressorts. Si un tel système reçoit de l'énergie il se mettra à exécuter un mouvement compliqué de vibration. La décomposition d'un tel mouvement en mouvements plus simples est le but d'une partie de l'analyse mathématique appelée théorie des groupes. Cette dernière permet de décomposer le mouvement compliqué d'un système de points matériels en une série de mouvements plus simples en supposant qu'à chaque instant, la position du système de points sera donnée par la somme géométrique des positions qu'aurait le système s'il était seulement soumis aux mouvements élémentaires. Ces mouvements élémentaires prennent le nom de modes normaux de vibration. La théorie des groupes permet de prévoir que

1. les modes normaux sont en petit nombre ;
2. les modes normaux sont indépendants les uns des autres.
3. dans chaque mode normal, les noyaux vibrent en phase et avec la même fréquence.

On peut obtenir le nombre des modes normaux de vibration à l'aide de considérations simples. Chacun des N atomes d'une molécule polyatomique non linéaire a trois degrés de liberté. La molécule dans son ensemble a donc 3N degrés de liberté. Parmi ceux-ci, trois correspondent à une translation de la molécule entière le long des trois axes et trois correspondent à une rotation de la molécule autour de chacun des axes.

Ceci laisse 3N - 6 degrés de liberté de vibration. Une molécule linéaire possède 3N - 5 modes normaux, car elle a seulement deux degrés de liberté de rotation.

Dans le cas des modes normaux, les termes vibrationnels (énergies et règles de sélection) sont identiques à l'équation des diatomiques. Toutefois, seuls les modes normaux impliquant une variation du moment dipolaire seront actifs dans l'infrarouge.

c- Rovibration

En spectroscopie rovibrationnelle on observe des transitions entre des niveaux d'énergie rotationnelle associée à des niveaux de vibration différents. Toutefois, il est important de signaler que si toutes les transitions vibrationnelles mettent en jeu des transitions entre niveaux de rotation, ces dernières ne pourront être observées qu'en phase gazeuse et pour des molécules pas trop lourdes. Dans le cas contraire, la structure rotationnelle ne pourra être résolue, comme cela sera le cas des liquides, des solides, mais également de gaz de type CFC.

L'énergie est alors la somme des énergies vibrationnelles et rotationnelles, tel que:

$$E_{j,v} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \omega_e (v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2 \quad (2.15)$$

Les règles de sélections restent identiques. Ainsi, pour chaque bande de vibration, il existe un grand nombre de raies de rotation, comme l'illustre la **Figure 2.2**. A partir de cette figure on peut distinguer deux branches différentes. Celles-ci correspondent aux transitions permises $\Delta J = -1$ (Branche P) et $\Delta J = +1$ (branche R). Les nombres d'onde des transitions correspondantes s'écrivent :

$\nu(P) = \nu_0 - 2BJ$ et $\nu(R) = \nu_0 + 2B(J+1)$ si on néglige la distorsion centrifuge.

Pour certaines molécules polyatomiques, il apparaît des couplages entre vibration et rotation qui vont modifier plus ou moins l'équation 2.5. Il peut d'ailleurs exister de nombreux couplages de natures différentes, qui peuvent généralement être traités en mécanique quantique par la méthode des perturbations, mais qui sont en dehors du cadre de cette présentation. L'effet le plus notable est que la géométrie des molécules complexes permet d'induire un moment de transition perpendiculaire à l'axe internucléaire et ainsi permettre une transition entre deux niveaux de vibrations différents dans le même état quantique de rotation, c'est à dire $\Delta J = 0$. Ces dernières sont alors appelées branches Q, dont un exemple est donné sur la **Figure 2.2**.

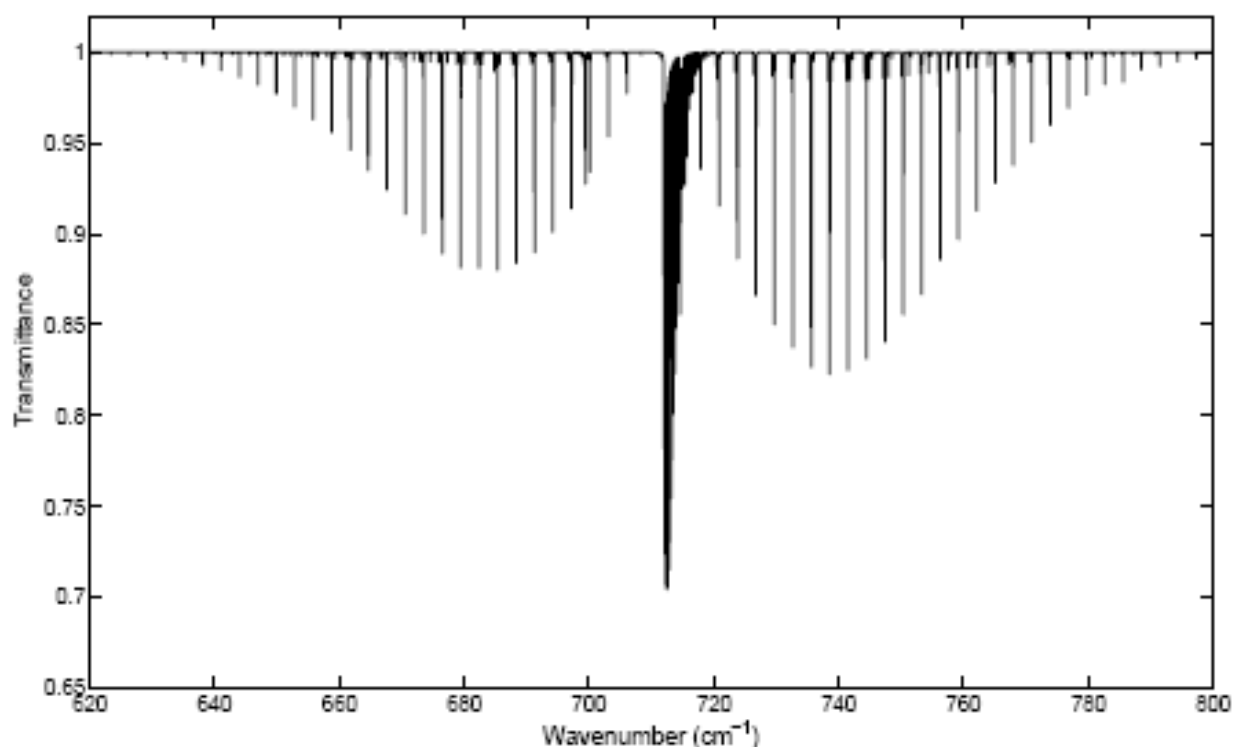


Figure 2.2 Spectre en transmission du mode de vibration fondamentale ν_2 de HCN. Les branches P et R sont situées respectivement à gauche et à droite. Les raies les plus intenses au centre appartiennent à la branche Q.

2.1.1.3 Profils de raies.

Bien que l'observation expérimentale d'une transition entre deux niveaux d'énergie corresponde à une courbe, on emploie le terme désormais consacré de « raie ». Cette

appellation a pour origine historique les premières observations réalisées dans le spectre solaire ou de flammes à partir de fentes, qui formaient des lignes verticales à différentes longueur d'ondes. Si on néglige l'influence de l'instrumentation, on s'attend à ce que la raie observée puisse être représentée mathématiquement par un pic de Dirac (voir **Figure 2.3**). En réalité ce n'est pas le cas et plusieurs effets contribuent à la forme et à la largeur des raies.

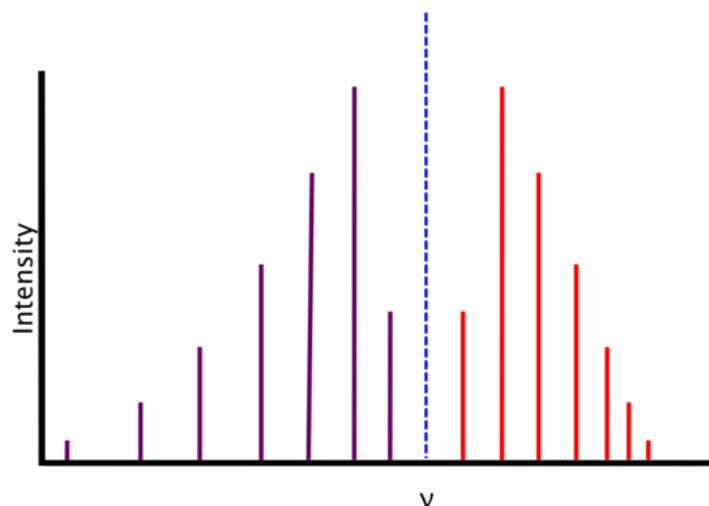


Figure 2.3 Illustration de la répartition des branches P et R d'une bande rovibrationnelle sans élargissement des raies.

a- Elargissement naturel.

La relation qui relie l'énergie d'un état à sa durée de vie est gouvernée par le principe d'incertitude d'Heisenberg :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar, \quad (2.16)$$

où $\hbar$ est la constante de Planck.

Cette équation illustre le fait qu'un état ne peut avoir une énergie parfaitement définie que si sa durée de vie est infinie. Comme cela n'est pas le cas, il va y avoir un étalement des niveaux d'énergie et donc des transitions, ce qui va conduire à l'élargissement des raies. En reliant ceci à l'équation (2.4), il vient :

$$\Delta \nu = 1/(2\pi\Delta t), \quad (2.17)$$

où $\Delta t = 1/A_{mn}$, avec A_{mn} le coefficient d'Einstein de l'émission spontanée, qui est proportionnel au carré du moment de transition.

Cet élargissement, qui est appelé « naturel », est similaire quel que soit l'atome ou la molécule examinée. Ce dernier est homogène et peut très bien être représenté par un profil de raie Lorentzien. Toutefois, sa valeur est généralement très faible (typiquement 10^{-12} cm^{-1}), surtout dans l'infrarouge et pourra être considéré comme négligeable en comparaison des autres sources d'élargissement.

b- Elargissement dû à la pression.

Les collisions sous l'effet de la pression entre atomes ou molécules conduisent à des déformations, à des échanges d'énergie et donc à l'étalement des niveaux d'énergie. La

distribution du temps de vie entre deux collisions suivant une loi statistique de Poisson, Lorentz a montré que le profil de raie pouvait être décrit par l'équation :

$$f_L = \frac{\alpha_L/\pi}{(v-v_0)^2 + \alpha_L^2} \quad (2.18)$$

où α_L est la demi largeur à mi hauteur tel que:

$$\alpha_L = \alpha_0 (P/P_0)(T_0/T)^{1/2}$$

L'élargissement par la pression (basse troposphère <20km) est homogène et est plusieurs ordres de grandeurs plus important que l'élargissement naturel (typiquement 10^{-3} cm^{-1}).

c- Elargissement du à la vitesse.

Lors du processus d'absorption/émission, la fréquence à laquelle se produit la transition dépend de la vitesse de la molécule par rapport au détecteur. Cet effet est connu sous le nom d'effet Doppler. Dans le cas ou les gaz sont très dilués (comme dans la haute atmosphère >50 km) les collisions se font rares, mais pour autant les molécules conservent une vélocité liée à l'agitation thermique. Ainsi, le nombre d'onde auquel la transition sera observée sera de la forme :

$$v = v_0 (1+v/c) \quad (2.19)$$

avec v_0 le nombre d'onde central de la transition, c la vitesse de la lumière et v la vitesse de l'onde dans l'axe de l'observateur.

Pour un gaz à l'équilibre thermodynamique, la théorie cinétique des gaz décrit la distribution des vitesses moléculaires à l'aide de la distribution de Maxwell conduisant au profil Doppler suivant :

$$f_D(v) = \frac{1}{\alpha_D \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(v-v_0)^2}{\alpha_D^2}\right) \quad (2.20)$$

Avec α_D , la demi largeur à mi-hauteur telle que :

$$\alpha_D = \frac{v}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.21)$$

Comparé au profil de Lorentz, le profil Doppler peut être du même ordre de grandeur en fonction des conditions de pression et température, mais avec une répartition spectrale différente, puisqu'il est plus important au centre de raie et plus faible sur les ailes (cf **Figure 2.4**) et s'apparente à une fonction gaussienne.

d- Profil de Voigt.

Quand la phase gazeuse se situe dans un environnement où la pression et la température jouent chacun un rôle, typiquement pour la partie atmosphérique moyenne (entre 20 et 50 km). Les radiations sont soumises à la fois aux effets de pression et de vitesse. D'un point de vu spectral il devient donc nécessaire de prendre ces deux effets en compte dans le profil de raie. La convolution du profil Doppler et du profil Lorentz est connu sous le nom de profil de Voigt et s'écrit :

$$f_V(v - v_0) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \frac{\alpha_L}{\alpha_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(v' - v_0)^2 + \alpha_L^2} \exp\left[-\frac{(v - v_0)^2}{\alpha_D^2}\right] dv' \quad (2.22)$$

On remarquera que l'expression précédente n'est pas d'une forme analytique simple et doit donc être approchée numériquement. Ce problème est bien connu dans le cadre du traitement du transfert radiatif de type raie-par-raie notamment à cause du temps de calcul élevé que celui-ci nécessite.

Dans le cas du sondage de l'atmosphère par mode de visée au nadir qui sonde l'ensemble de la verticale d'une colonne atmosphérique, le profil de Voigt sera le plus souvent utilisé.

Toutefois, on notera que dans certains cas limités, les collisions et les déplacements moléculaires ne peuvent être considérés comme des phénomènes indépendants car ils sont corrélés via deux processus différents : 1- le changement de vitesse (effet Dicke) par collision, ce qui conduit, au profil dit de Galatry ; 2- la dépendance des taux de relaxation avec les vitesses moléculaires, ce qui mène au profil de Voigt dépendant des vitesses. Eventuellement, ces deux processus peuvent apparaître simultanément; ils sont alors modélisés à l'aide du profil de Galatry dépendant des vitesses.

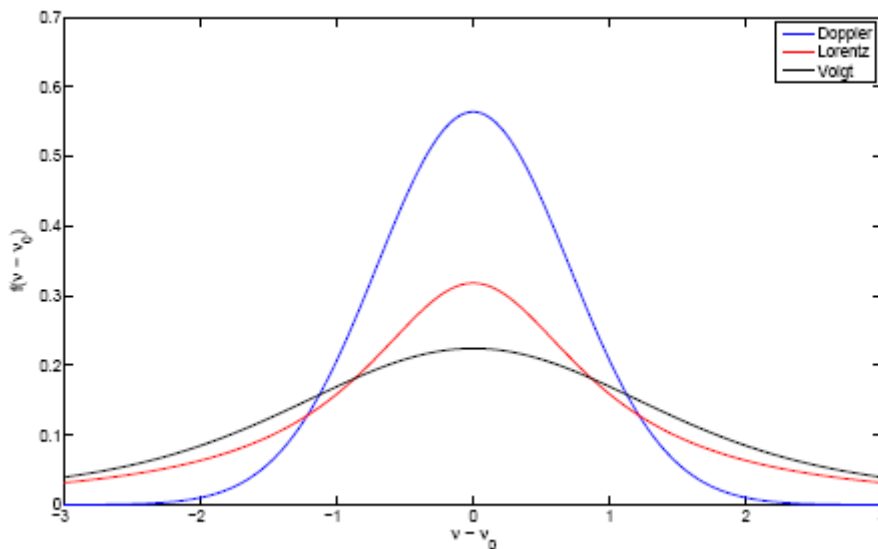


Figure 2.4 Exemples de formes de raies : La courbe bleue correspond à une fonction Gaussienne (effet Doppler), la courbe rouge à une fonction Lorentzienne (effet de la pression) et la courbe noire représente la fonction de Voigt.

2.1.1.4 Intensité et coefficient d'absorption.

L'intensité (en $[\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})]$) d'une transition entre deux niveaux de vibration-rotation à la température de référence $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$ s'écrit :

$$S_{\eta\eta'} = \frac{h\nu_{\eta\eta'} n_{\eta}}{cN} \left(1 - \frac{g_{\eta'} n_{\eta'}}{g_{\eta} n_{\eta}}\right) B_{\eta\eta'} \quad (2.23)$$

où $B_{\eta\eta'} [\text{cm}^3/(\text{ergs s}^2)]$ est le coefficient d'Einstein d'absorption induite, n_{η} and $n_{\eta'}$ sont les populations des états bas et haut, respectivement, g_{η} and $g_{\eta'}$ sont les poids statistiques des états, et N est la densité moléculaire.

Si on suppose l'équilibre thermodynamique local (LTE), la fonction de partition de population est gouvernée par la loi statistique de Boltzmann (cf. équation 2.6), ce qui permet d'écrire :

$$\frac{g_{\eta} n_{\eta'}}{g_{\eta'} n_{\eta}} = \exp\left(-\frac{h c \nu_{\eta\eta'}}{k T}\right) \text{ et } \frac{n_{\eta}}{N} = \frac{g_{\eta} \exp\left(-\frac{h c E_{\eta}}{k T}\right)}{Q(T)}, \quad (2.24)$$

où E_{η} est l'énergie de l'état du bas (en cm^{-1}), et la somme de la fonction de partition interne est donnée par :

$$Q(T) = \sum_{\eta} g_{\eta} \exp\left(-\frac{h c E_{\eta}}{k T}\right). \quad (2.25)$$

Les intensités à T_{ref} et $P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$ peuvent être déterminées en laboratoire et nombre d'entre elles sont regroupées dans des bases de données spectroscopiques telles que HITRAN ou GEISA.

L'intensité de la transition à la température T peut ensuite être calculée à partir de la relation suivante :

$$S_{\eta\eta'}(T) = S_{\eta\eta'}(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \frac{\exp\left(-\frac{h c E_{\eta}}{k T}\right) [1 - \exp\left(-\frac{h c \nu_{\eta\eta'}}{k T}\right)]}{\exp\left(-\frac{h c E_{\eta}}{k T_{\text{ref}}}\right) [1 - \exp\left(-\frac{h c \nu_{\eta\eta'}}{k T_{\text{ref}}}\right)]} \quad (2.26)$$

Le coefficient d'absorption [$1/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$] d'une transition donnée est alors le produit de l'intensité précédente avec le profil de raie (voir section 2.1.1.3) tel que :

$$k_{\eta\eta'}(\nu, T, P) = S_{\eta\eta'}(\nu, T, P) \cdot f(\nu, \nu_{\eta\eta'}, T, P) \quad (2.27)$$

2.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier (STF).

La variation spectrale de ces transitions ro-vibrationnelles est très importante et son observation nécessite l'utilisation d'une instrumentation permettant de séparer les différentes longueurs d'ondes qui composent la radiation. Il s'agit alors d'utiliser un élément optique dispersif avant le détecteur, qui en télédétection spatiale sera soit un réseau de diffraction, soit un interféromètre. Au cours de mes recherches, que ce soit en laboratoire ou en télédétection, j'ai principalement utilisé des spectromètres à transformée de Fourier. Ceci est lié d'une part aux nombreux avantages que présentent ces instruments sur les autres dispositifs optiques, et d'autre part, car il s'agit de l'instrumentation dédiée aux mesures infrarouge à haute résolution spectrale de loin le plus répandu pour les observations de l'atmosphère terrestre depuis le sol ou l'espace. Leur principe général, ainsi que ces principaux atouts sont brièvement présentés ci-dessous.

Les spectromètres de Fourier sont basés sur le phénomène d'interférences à deux ondes électromagnétiques. Ils reposent sur l'enregistrement d'un spectre dans l'espace des distances à l'aide d'un interféromètre dont le plus répandu est celui de Michelson (voir **Figure 2.5**). Ce dernier est constitué d'une séparatrice S, une compensatrice C, un miroir fixe M1 et un miroir mobile M2. Le principe de fonctionnement est le suivant : un rayon lumineux arrive sur S, qui réfléchit une partie du rayonnement vers le miroir fixe M1 et transmet l'autre partie vers le miroir mobile M2. Les deux faisceaux sont alors réfléchis par les miroirs M1 et M2 et sont envoyés vers le détecteur à travers S. En pratique, une lame compensatrice C est

ajoutée entre S et M2, afin de s'assurer que les deux rayons qui arrivent au détecteur aient traversé la même épaisseur de lame. Les deux rayons atteignent le détecteur après avoir parcouru un chemin optique différent, avec une différence de marche Δ . Cette dernière dépend de la position du miroir mobile. Les deux rayons lumineux vont interférer constructivement pour les valeurs entières de λ et destructivement (pas de signal) pour les valeurs demi-entières. A $\Delta=0$, le signal est maximum, puisqu'il correspond au cas où toutes les ondes sont en phase. Le signal d'une source polychromatique résultera de la somme des signaux de chacune des composantes monochromatiques constituant la source. Cette somme I est l'interférogramme :

$$I(\Delta) = \int_0^\infty B(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\Delta))d\nu \quad (2.28)$$

où $B(\nu)$ est la densité spectrale d'énergie caractérisant la source, et ν le nombre d'onde. L'équation (2.28) se compose d'un terme constant et d'un terme pair modulé qui est la transformée de Fourier en cosinus du spectre $B(\nu)$. La transformation,

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^\infty I'(\nu)(\cos(2\pi\nu\Delta))d\Delta, \quad (2.29)$$

permet de restituer le spectre dans l'espace des fréquences.

La STF procède donc en deux temps. L'interférogramme est d'abord enregistré en fonction de Δ , puis sa transformation de Fourier restitue le spectre en fonction de ν .

Toutefois, l'équation (2.29) suppose un mouvement infini du miroir mobile, or en pratique, l'excursion en différence de marche Δ est limitée à une valeur maximale $\Delta_{\max}$.

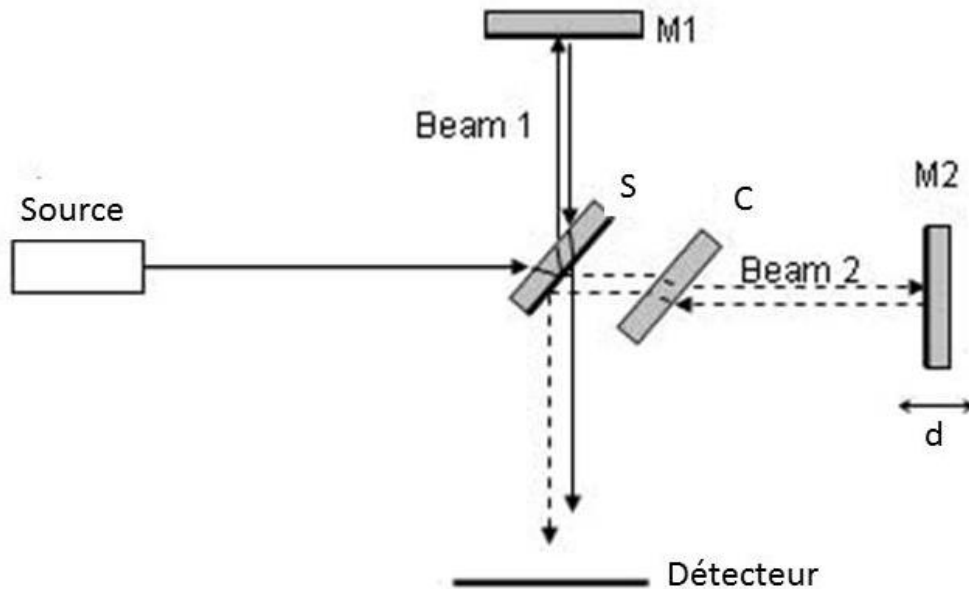


Figure 2.5 Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.

On ne mesure donc pas la fonction $I(\Delta)$, mais son produit par une fonction rectangle nulle au-delà de $\Delta_{\max}$ (voir **Figure 2.6a**). Celle-ci a pour effet de convoluer le spectre en fréquence par une fonction sinus cardinal d'expression,

$$\sin(2\pi\nu_0\Delta_{\max}) / (2\pi\nu_0\Delta_{\max}) \quad (2.30)$$

qui induit des oscillations autour de la raie centrale (voir **Figure 2.6b**), dont la largeur à mi-hauteur, limite de résolution de l'instrument qui est imposée par $\Delta_{\max}$. Elle vaut :

$$\delta\nu = 1/(2 \Delta_{\max}) \quad (2.31)$$

Pour diminuer les maxima secondaires importants de la fonction sinus cardinal, on peut multiplier l'interférogramme par une fonction appropriée. Cette dernière appelée fonction d'apodisation et qui peut prendre différente forme (box-car, triangular...), permet de diminuer significativement l'intensité des oscillations, mais en contrepartie, elle dégrade la résolution.

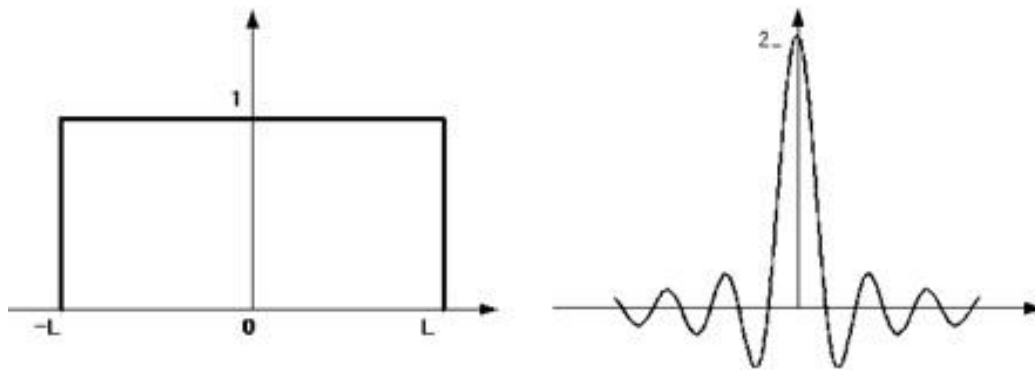


Figure 2.6 a) à gauche, fonction rectangle pour intégration de l'interférogramme sur un domaine de distance fini. b) illustration des oscillations produites sur le spectre par la fonction rectangle.

Trois avantages essentiels manifestent l'intérêt de la méthode, en particulier en comparaison des spectromètres à réseau.

■ **Avantage multiplex (ou de Fellgett)**

L'approche multiplex permet l'analyse d'un spectre étendu avec un détecteur unique. L'interférogramme est en effet la somme de signaux modulés proportionnellement à ν .

Cette approche permet, par rapport à un enregistrement séquentiel, d'améliorer par $\sqrt{M}$ le rapport signal sur bruit d'un spectre constitué de M éléments spectraux. Par comparaison, un spectromètre à réseau détecte à chaque instant, seulement une bande étroite de radiations. Cet avantage multiplex s'est toutefois réduit avec l'avènement de détecteurs de plus en plus performants. Toutefois, il n'en reste pas moins que toutes choses égales par ailleurs, la source observée est d'étendue environ 100 fois plus grande que celle permise avec un spectromètre à réseau. La STF sera ainsi beaucoup plus rapide qu'un spectromètre à réseau.

■ **Avantage de l'étendue (Jacquinot).**

L'étroite fente d'entrée d'un spectromètre à réseau qui limite sévèrement la quantité de radiation transmise est remplacée par une ouverture circulaire de grande surface. Ceci présente l'avantage qu'une grande proportion de rayonnement de la source traverse l'instrument.

■ **Avantage de précision (Connes).**

Les effets de distorsion de nature instrumentale qui affectent la qualité des surfaces d'ondes qui interfèrent restent identiques lors d'un enregistrement. Ceci se traduit par une parfaite connaissance de la fonction d'appareil. De plus, la calibration avec un rayonnement

monochromatique (ex : laser HeNe) permet de fixer avec exactitude l'échelle de nombres d'ondes.

L'ensemble de ces avantages justifie le fait que ce dispositif instrumental soit actuellement le plus répandu en spectrométrie à haute résolution spectrale, que ce soit pour les mesures en laboratoire ou en télédétection spatiale.

2.2 Mesures de laboratoire.

2.2.1 Contexte.

Outre leur intérêt fondamental, les mesures spectroscopiques de laboratoire représentent de puissants outils de diagnostic de milieux variés tels que les plasmas ou les flammes, les atmosphères planétaires ou encore les différents milieux et objets astrophysiques, pour lesquels des paramètres spectroscopiques de haute précision permettent de reproduire au mieux les conditions d'observation *in-situ*.

L'obtention de ces données de référence, en particulier pour les espèces instables (molécules excitées, radicaux, ions...), se heurte généralement à des difficultés spécifiques. Tout d'abord, il est difficile de créer en laboratoire de fortes concentrations d'espèces transitoires. Leur étude nécessite souvent l'utilisation de méthodes expérimentales permettant de travailler avec de faibles quantités d'espèces sondées. De plus, leurs transitions sont bien souvent recouvertes par celles des molécules stables, présentes de façon plus abondante. Enfin, la méconnaissance théorique de leur spectroscopie rend malaisée l'analyse de leurs spectres souvent denses et complexes.

Par ailleurs, les disciplines en aval, telles que la physico-chimie de l'atmosphère et l'astrophysique, utilisent des dispositifs embarqués sur des avions, des ballons ou des satellites qui permettent de sonder ces environnements avec des longueurs d'absorption de plusieurs kilomètres. Ceux-ci donnent ainsi accès à des données spectroscopiques pour des espèces de faible concentration et/ou des transitions ultra-faibles, *a priori* difficiles à obtenir dans des conditions de laboratoire. De plus, des molécules transitoires au laboratoire peuvent être stables et abondantes dans ces milieux.

De nombreuses techniques expérimentales permettent d'améliorer la sensibilité des mesures, dont la plupart utilisent des cavités optiques de haute finesse. Ces dernières de façon simplifiée correspondent à une cuve en verre fermée aux deux extrémités par des miroirs hautement réfléchissants. Elles sont généralement exploitées en spectroscopie laser d'absorption et sont à la base des dispositifs du type cuve multipassages de White, Cavity

Ring-Down Spectroscopy (CRDS) ou encore la Spectroscopie d'Absorption Intra Cavité Laser (ICLAS). La largeur du domaine spectral ainsi que la résolution sont alors dépendants des modes de résonance de la cavité et de la nature du laser utilisé.

Afin de répondre à ces préoccupations, deux méthodes expérimentales ont ici été mis en oeuvre. La première de ces techniques expérimentales est basée sur une méthode de détection sélective, qui permet de n'observer que le spectre d'une classe particulière de molécules sensibles à des perturbations physiques spécifiques. Elle facilite donc l'interprétation des spectres. La seconde repose sur l'absorption intracavité laser couplée à la spectroscopie de Fourier résolue en temps. Celle-ci permet d'obtenir des spectres dans le domaine spectral infrarouge, avec des longueurs d'absorption pouvant atteindre plusieurs dizaines de kilomètres dont résulte une grande sensibilité.

Ces travaux ont pour objectif d'exploiter pour la première fois ces méthodes expérimentales dans le but d'observer et d'analyser des transitions inconnues de molécules instables, ainsi que des transitions de faible intensité (isotopologues secondaires, états vibrationnellement et/ou électroniquement très excités, facteurs Franck-Condon défavorables, transgression de règles de sélection...) de molécules stables, dont les principaux résultats sont présentés ci-après.

2.2.2 Méthodes de détections sélectives.

Des méthodes de détection sélective basées sur des propriétés physiques telles que le paramagnétisme (radicaux), la charge électrique (ions) ou encore la durée de vie (molécules excitées), permettent de distinguer les espèces transitoires des molécules stables et ainsi de faciliter leur identification. Largement répandue en spectroscopie laser, l'exploitation de ces méthodes a engendré une énorme progression dans l'état de nos connaissances des molécules instables. Néanmoins, la faible étendue spectrale couverte par les techniques laser s'avère être un facteur limitant la mise à profit de ces techniques de détection. La spectroscopie de Fourier ne souffre pas de cet inconvénient, puisqu'elle permet d'obtenir des spectres à haute résolution (largeur Doppler des raies) sur de très grands domaines spectraux uniquement limités par la caractéristique des détecteurs, en pratique plusieurs milliers de cm^{-1} . Le couplage des méthodes de détection sélective à la Spectroscopie par Transformation de Fourier apparaît donc comme un outil très complémentaire de son équivalent en technique laser. Il n'a pourtant jamais été exploité à des fins spectroscopiques, car sa mise en œuvre instrumentale, plus complexe, est jusqu'à présent démonstrative (*Martin et Guelachvili, 1995*).

2.2.2.1 Modulation interne non sélective.

A partir de l'équation (2.28), on voit qu'il est possible de moduler l'interférogramme $I(\Delta)$ en effectuant une variation périodique du signal couplée à un dispositif de détection synchrone. En pratique, la modulation de phase qui agit sur le terme en $2\pi\nu\Delta$ est la plus efficace. Quand dans ce terme, on module Δ , il s'agit de la "modulation interne" car elle a lieu au niveau de l'interféromètre. La modulation interne est réalisée en faisant varier la différence de marche d'une amplitude $\pm\delta$ autour d'une position moyenne Δ de façon périodique à basse fréquence à l'aide d'une monture piézoélectrique.

Dans ce qui suit, nous faisons l'hypothèse que la modulation est une fonction créneau et que le signal est détecté avec un signal carré. De plus, nous considérons une raie monochromatique centrée sur le nombre d'ondes ν_0 . L'interférogramme non modulé s'écrit alors :

$$I(\Delta)=I_0(1+\cos(2\pi\nu_0\Delta)) \quad (2.32)$$

où I_0 est la moitié de l'intensité du signal émis par la source. Avec la modulation interne, l'interférogramme s'exprime donc :

$$I(\Delta) \propto I_0 \sin(2\pi\nu_0\delta) \sin(2\pi\nu_0\Delta) \quad (2.33)$$

A partir de l'équation (2.33) on voit très clairement que la partie non modulée de l'interférogramme est éliminée. Le choix de l'amplitude de la modulation interne δ est important, car il intervient dans l'expression comme un facteur d'intensité de l'interférogramme, et donc du spectre, par un terme en $\sin(2\pi\nu\delta)$. Sa valeur optimale pour une raie monochromatique centrée en ν_0 vaut $1/(4\nu_0)$. Une transformation de Fourier est ensuite nécessaire à la restitution du spectre dans l'espace des fréquences. Cette modulation est non sélective car tous les éléments spectraux modulés par la différence de marche sont enregistrés approximativement avec la même efficacité.

2.2.2.2 Modulations sélectives.

Les modulations sélectives ou "externes" ont lieu cette fois au niveau de la source et sont réparties en deux catégories : les modulations de phase et d'intensité. La modulation d'intensité peut être appliquée à la détection sélective d'espèces à courte durée de vie et est donc parfaitement adaptée à l'étude des molécules instables. Elle est réalisée à partir d'une modulation des photons émis par la source. Cette méthode est généralement appelée modulation de concentration (*Benidar et al., 1991*). La modulation de phase peut, quant à elle, être utilisée pour la détection sélective d'espèces ionisées, par modulation du champ électrique. Cette dernière, est couramment appelée modulation de vitesse.

a- Modulation sélective d'intensité.

La modulation de photons est induite par une fluctuation de l'énergie émise (ou absorbée) par la source. L'intensité I_0 de l'équation (2.32) peut s'écrire comme :

$$I_0 = I_1 + I_2 \cos^2(2\pi f_{\text{ext}} t) \quad (2.34)$$

où I_1 est l'intensité du signal non modulé, I_2 est l'intensité du signal variant à la fréquence $2f_{\text{ext}}$ et t est le temps. Si on considère une modulation d'intensité à une fréquence f_{ext} donnée, alors la détection synchrone s'effectue au double de cette fréquence soit $2f_{\text{ext}}$, l'interférogramme intégré sur une période devient :

$$I(\Delta) = I_2 / 2 \cos(2\pi \nu_0 \Delta) \quad (2.35)$$

Le spectre sélectif correspondant obtenu est alors composé d'un seul profil de raie et ne contient que les signaux des transitions provenant des espèces à courte durée de vie.

Pour ces travaux, nous avons appliqué la modulation sélective d'intensité à la méthode de modulation de concentration, dont le principe est schématisé sur la **Figure 2.7**. Dans ce cas, la source est excitée périodiquement à une fréquence f_{ext} donnée. Les espèces de courte durée de vie ont alors une concentration qui suit le processus d'excitation et, par démodulation à $2f_{\text{ext}}$ suivie d'une intégration, leurs signaux sont détectés.

A l'inverse les espèces stables ou de plus longue durée de vie n'ont pas le temps de se désexciter entre les deux alternances du signal de modulation, leur concentration varie alors très peu. Après démodulation à $2f_{\text{ext}}$, leurs signaux s'annulent et ne sont pas détectés. Ainsi, cette méthode est d'autant plus efficace (sélective) que la fréquence d'excitation de la décharge sera proche de la durée de vie des espèces transitoires étudiées.

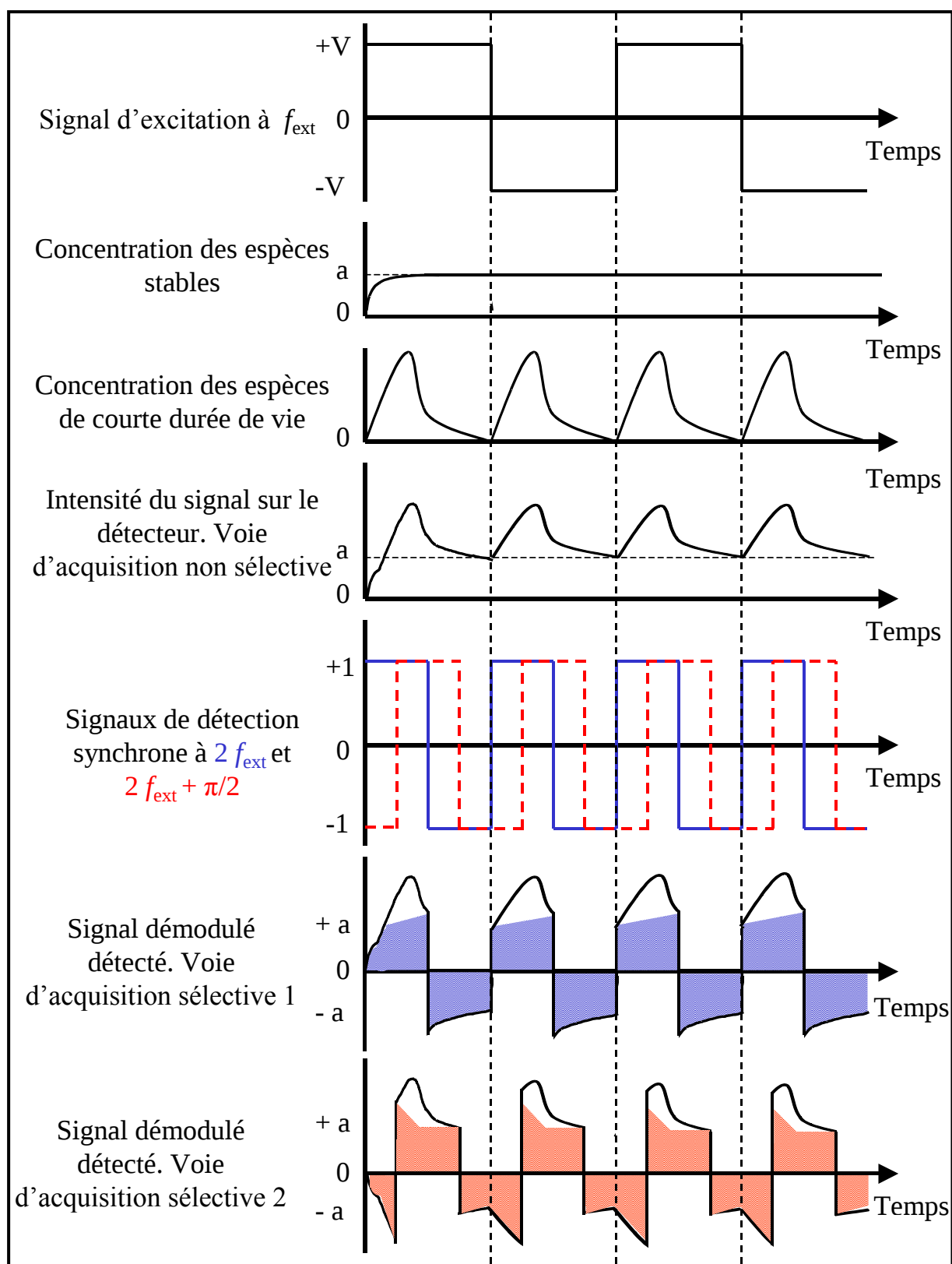


Figure 2.7 Principe de la modulation de concentration. Les portions du signal en couleurs bleu (trait plein) et rouge (pointillés) représentent les aires équivalentes du signal démodulé. Après intégration dans le temps, ces aires vont s'annuler. Les spectres sélectifs des voies d'acquisition 1 et 2 ne feront apparaître que les transitions des espèces de courte durée de vie.

b- Modulation sélective de phase.

Le nombre d'ondes d'une raie spectrale, appartenant à une espèce instable sensible à une modulation sélective de phase, est supposé osciller périodiquement à la fréquence de modulation externe f_{ext} entre les valeurs $\nu_0 - \delta\nu$ et $\nu_0 + \delta\nu$. L'interférogramme de modulation externe s'écrit alors :

$$I(\Delta) \propto I_0 \sin(2\pi\delta\nu\Delta) \sin(2\pi\nu_0 \Delta) \quad (2.36)$$

Le spectre sélectif correspondant est alors composé de la différence de deux profils de raies similaires centrés sur les nombres d'ondes $\nu_0 - \delta\nu$ et $\nu_0 + \delta\nu$. Si on prend $\delta\nu=0$ alors l'équation (2.36) donne $I(\Delta)=0$, c'est à dire que les raies appartenant aux espèces insensibles à la modulation externe ne sont pas détectées. En pratique, $\delta\nu$ est très petit, de l'ordre de quelques 10^{-3} cm^{-1} , il est donc nécessaire d'enregistrer des spectres à haute résolution.

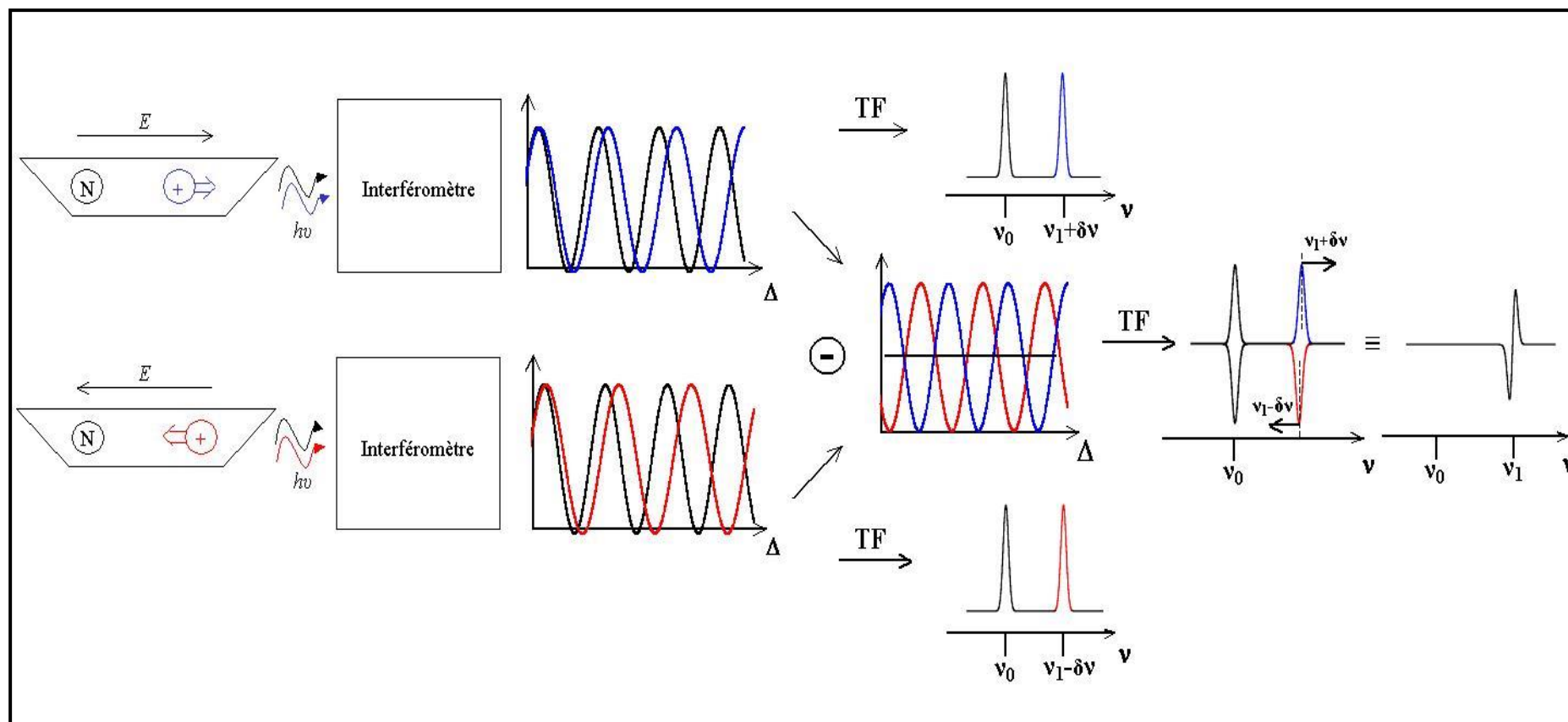
Pour ces études, nous avons appliqué la modulation sélective de phase à la méthode de modulation de vitesse, dont le principe est schématisé sur la **Figure 2.8**. La méthode de modulation de vitesse consiste à appliquer d'un courant alternatif à une fréquence f_{ext} aux bornes d'un tube à décharge contenant un mélange gazeux à basse pression. Les ions ainsi créés subissent l'influence du champ électrique. Ils vont alors acquérir une vitesse de dérive $\vec{V}_d$ proportionnelle au champ électrique axial $\vec{E}$ et cette vitesse est ensuite modulée à la fréquence f_{ext} du signal appliqué entre les électrodes.

La fréquence se situe généralement entre 1 et 50 kHz, c'est à dire dans le domaine audio. La vitesse de dérive dépend de la mobilité des ions, autrement dit des processus collisionnels, mais elle est couramment de l'ordre de grandeur de l'agitation thermique soit quelques centaines de mètres par seconde. Ce mouvement de dérive a pour conséquence un déplacement Doppler de la position des transitions appartenant aux ions, donné par la relation :

$$\Delta\nu_{\text{Doppler}} = \pm \frac{V_d}{c} \times \nu_0 \quad (2.37)$$

où c représente la vitesse de la lumière dans le vide et ν_0 la fréquence centrale de la raie d'émission/absorption considérée en l'absence du champ électrique $\vec{E}$.

Une détection synchrone à la fréquence de modulation de la décharge f_{ext} permet ensuite d'éliminer les signaux des espèces neutres des spectres sélectifs obtenus. Ces derniers laissent alors apparaître les transitions des espèces ionisées avec une forme en dérivée première caractéristique (Farley, 1991).



41

Figure 2.8 Principe de la modulation de vitesse appliquée à la spectroscopie de Fourier. L'espèce chargée (ici un cation) acquiert une vitesse de dérive induite par le champ électrique alternatif $\vec{E}$, alors que l'espèce neutre n'est pas perturbée. L'interférogramme de l'espèce neutre (en noir), invariant selon la direction du champ, est une sinusoïde de période $1/\nu_0$. L'interférogramme de l'ion (en bleu et rouge) qui subit un déplacement Doppler $\delta\nu$ sous l'effet du champ, est une sinusoïde de période $1/(\nu_1 \pm \delta\nu)$. La détection synchrone fournit alors l'interférogramme sélectif I_s formé de la différence des deux interférogrammes correspondant à chacune des deux directions du champ électrique. La transition ν_0 du neutre est donc éliminée du spectre sélectif résultant, alors que la transition ν_1 de l'ion apparaît avec une forme antisymétrique caractéristique.

2.2.2.3 Double modulation.

La plus grande complexité de mise en œuvre instrumentale, qu'en spectroscopie laser, a représenté un frein important au développement de cette approche en spectroscopie de Fourier. Toutefois, on conçoit très bien l'intérêt que représente l'acquisition simultanée des spectres en modulations sélective et non sélective. C'est pourquoi une méthode de double modulation en spectroscopie de Fourier à haute résolution a été mise au point. Ce dispositif expérimental (voir **Figure 2.9**) permet d'acquérir simultanément le spectre de l'ensemble des émissions d'un plasma et les spectres sélectifs des espèces sensibles à des perturbations spécifiques. Cette méthode facilite la reconnaissance des espèces instables et simplifie l'analyse spectroscopique.

Ainsi, le montage qui a été utilisé permet l'application de la modulation interne parallèlement à un type de modulation externe. Les différents signaux sont perçus par deux détecteurs synchrones indépendants. Un détecteur reçoit le signal provenant de la modulation interne à la fréquence f_{int} et restitue l'interférogramme et donc le spectre non sélectif, composé de l'ensemble de l'émission (absorption) de la source. Le deuxième détecteur synchrone délivre l'interférogramme, soit le spectre sélectif, constitué uniquement des transitions provenant des espèces sensibles à la modulation de la source.

Pour tous les travaux décrits ici, l'interféromètre que nous avons utilisé fonctionne en mode "pas-à-pas" (Connes *et al.*, 1970), c'est à dire que le miroir mobile se déplace par pas discrets contrairement au mode "balayage rapide" où il se déplace de façon continue, ce dernier étant le plus répandu pour les interféromètres commerciaux.

a- Double modulation avec modulation de concentration.

La technique de modulation de concentration telle qu'elle a été mise en œuvre pour nos expériences est basée sur la technique sélective de double modulation avec modulation externe d'intensité, exposée précédemment. L'interféromètre fournit un signal de référence de 400 kHz. Ce signal est ensuite divisé pour générer la fréquence de modulation interne f_{int} d'une part, et la fréquence de modulation externe f_{ext} qui commande l'excitation de la source d'autre part. Cette procédure permet d'assurer les conditions de synchronisation et de multiplicité de f_{int} et f_{ext} , qui si elles n'étaient pas respectées, pourraient dégrader l'efficacité de détection et le rapport signal sur bruit. La lumière émise par le tube à décharge, modulée à la fréquence f_{ext} , entre dans l'interféromètre, dont la différence de marche est modulée à la fréquence f_{int} puis elle est reçue par les détecteurs. Le signal collecté est ensuite traité par deux voies de mesure distinctes.

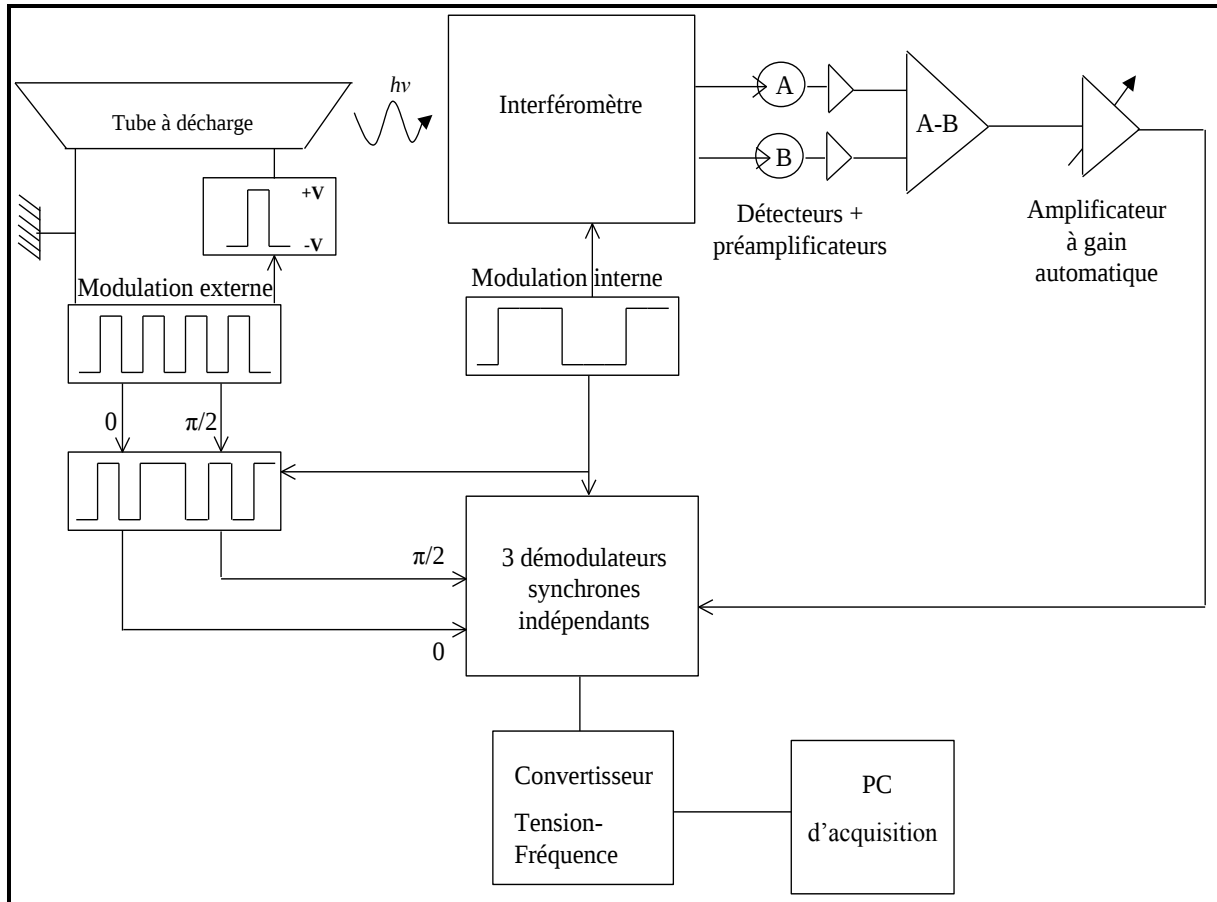


Figure 2.9 Schéma de principe d'une expérience de double modulation. La lumière émise par la source, modulée à la fréquence f_{ext} , est analysée par l'interféromètre, dont la différence de marche est modulée à la fréquence f_{int} , et collectée par deux détecteurs. La première détecte à la fréquence f_{int} l'interférogramme non sélectif, alors que les deux autres détectent sur deux voies en phase et en quadrature par rapport au signal d'excitation, deux interférogrammes sélectifs au moyen d'une démodulation par le signal produit des deux fréquences de modulation f_{int} et f_{ext} ($2f_{\text{ext}}$ pour la modulation de concentration).

La première, que l'on appelle "voie d'acquisition non sélective", fournit l'interférogramme non sélectif $I_{\text{ns}}(\Delta)$ obtenu par la détection synchrone du signal modulé à basse fréquence f_{int} de la modulation interne. Il s'exprime de la façon suivante :

$$I_{\text{ns}}(\Delta) = (I_1 + I_2 / 2)[\sin(2\pi\nu_0\delta)\sin(2\pi\nu_0\Delta)] \quad (2.38)$$

On retrouve ici un interférogramme de modulation interne (2.33) qui contient les transitions modulées et non modulées en intensité.

La seconde appelée "voie d'acquisition sélective", fournit deux interférogrammes sélectifs $I_{\text{s}}(\Delta)$ à l'aide d'un signal de démodulation produit des fréquences f_{int} et $2f_{\text{ext}}$ d'une part et f_{int} et $2f_{\text{ext}} + \pi/2$ d'autre part, qui correspondent respectivement au signal de démodulation en phase et en quadrature par rapport au signal d'excitation. Il est décrit par l'expression :

$$I_{\text{s}}(\Delta) \propto I_2 / 2[\sin(2\pi\nu_0\delta)\sin(2\pi\nu_0\Delta)] \quad (2.39)$$

On obtient donc un interférogramme de modulation interne ne contenant cette fois que le signal modulé en intensité. La sélectivité découlant de la modulation externe d'intensité ne nécessite pas l'enregistrement de spectres à haute résolution.

A la fin d'une expérience de double modulation avec modulation de concentration, nous obtenons le spectre classique contenant l'ensemble des transitions émises par le plasma et les deux composantes sélectives qui ne contiennent que le signal provenant des espèces à courte durée de vie.

De plus, l'acquisition des composantes sélectives en phase et en quadrature par rapport au signal d'excitation permet d'une part de s'affranchir en partie du problème de déphasage entre le signal d'amorçage de la tension appliquée à la source et l'émission des espèces formées, mais également d'obtenir des informations supplémentaires sur leur cinétique de production et leur durée de vie. D'autre part, la modulation de concentration ne nécessitant pas nécessairement une haute résolution spectrale pour être efficace, elle est particulièrement adaptée aux recherches de conditions expérimentales pour la source.

b- Double modulation avec modulation de vitesse.

Dans le cas de la modulation de vitesse, si on procède à une détection synchrone du signal modulé à basse fréquence f_{int} de la modulation interne, nous obtenons un interférogramme non sélectif $I_{\text{ns}}(\Delta)$:

$$I_{\text{ns}}(\Delta) \propto I_0 / 2 \{ \sin[2\pi(\nu_0 + \delta\nu)\delta] \sin[2\pi(\nu_0 + \delta\nu)\Delta] + \sin[2\pi(\nu_0 - \delta\nu)\delta] \sin[2\pi(\nu_0 - \delta\nu)\Delta] \} \quad (2.40)$$

Cet interférogramme est la somme de deux interférogrammes de modulation interne classique (2.33). Le spectre résultant contient à la fois les transitions non déplacées des espèces neutres et les raies des espèces chargées. Le profil de ces dernières correspond à la somme de deux profils déplacés, soit à la superposition de deux raies non résolues centrées respectivement en $\nu_0 + \delta\nu$ et $\nu_0 - \delta\nu$.

La voie d'acquisition sélective délivre quant à elle, deux interférogrammes sélectifs $I_s(\Delta)$, en phase et en quadrature avec le signal d'excitation, qui résultent de la démodulation par le signal produit des deux fréquences de modulation f_{int} et f_{ext} d'une part, et f_{int} et $f_{\text{ext}} + \pi/2$ d'autre part. Ils sont décrits par l'expression :

$$I_s(\Delta) \propto I_0 / 2 \{ \sin[2\pi(\nu_0 + \delta\nu)\delta] \sin[2\pi(\nu_0 + \delta\nu)\Delta] - \sin[2\pi(\nu_0 - \delta\nu)\delta] \sin[2\pi(\nu_0 - \delta\nu)\Delta] \} \quad (2.41)$$

Cet interférogramme se présente donc comme étant la différence de deux interférogrammes de modulation interne classique (2.33), de raies monochromatiques centrées respectivement en $\nu_0 - \delta\nu$ et $\nu_0 + \delta\nu$. Les vitesses des molécules neutres ne sont pas affectées par le champ électrique alternatif, soit $\delta\nu=0$, donc l'équation 2.41 donne $I_s(\Delta) = 0$. Cette modulation élimine les signaux des neutres et ne retient que les transitions des ions.

2.2.2.4 Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental mis en œuvre est représenté sur la **Figure 2.10**. Celui-ci est constitué d'un tube à décharge qui provient du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (Ph. L. A. M.) de l'Université de Lille 1. Cette source a déjà fait les preuves de son efficacité lors de précédentes études, menées par Bernard Pinchemel et Cristian Focsa (*Focsa et al.*, 1997 et 1999), d'ions moléculaires par spectroscopie laser, dans le domaine spectral visible, et en particulier sur TiCl^+ et TiF^+ .

La source est non refroidit, d'une longueur de 25 cm et d'un diamètre intérieur de 0.7 cm. Le gaz précurseur et le gaz tampon sont introduits séparément par deux entrées situées au centre du tube. Un flux continu régulé par des vannes à aiguilles est obtenu par pompage aux deux sorties situées de chaque côté, à proximité des électrodes par une pompe primaire. Pour éviter que des composés corrosifs issus des réactions de fragmentation n'atteignent la pompe, un piège à azote liquide est placé entre la pompe et le tube.

Le positionnement de la source est ensuite ajusté optiquement de façon à collecter sur les détecteurs un maximum de photons émis par la décharge. La conjugaison optique entre la source et l'interféromètre est réalisée par un miroir sphérique et un miroir plan se trouvant tous deux à l'intérieur d'une enceinte qui est mise sous vide primaire. Un flux d'azote gazeux circule entre la fenêtre du tube et celle de l'enceinte. Ce dispositif permet alors de s'affranchir de l'absorption par l'air ambiant, important dans le domaine spectral infrarouge. De même, une attention particulière a été portée sur l'étanchéité de la source, car les expériences s'effectuant à basse pression, il est important d'obtenir un bon vide primaire ($\leq 10^{-3}$ Torr) sur l'ensemble du montage.

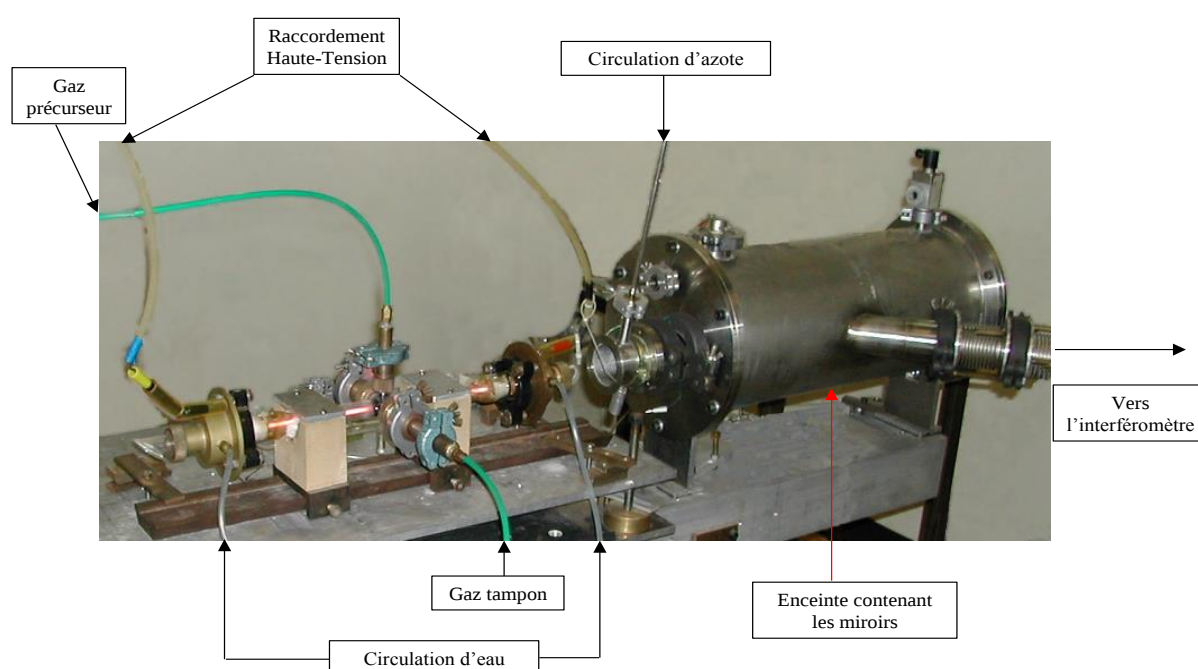


Figure 2.10 Photographie du dispositif expérimental.

2.2.2.5 Application à l'étude du radical TiCl.

L'intérêt des radicaux à base de métaux de transition est en partie lié à leur présence importante dans les systèmes galactiques de type lorentziens (DLAs, Damped Lyman Alpha systems). Ces systèmes possèdent les plus grandes densités de colonne ($N(\text{H}_I) \geq 2.10^{20} \text{ cm}^{-2}$) et sont actuellement considérés comme la principale source de matière pour la formation des étoiles (Isotov *et al.*, 2001). Par ailleurs, les poussières interstellaires trouvent leur origine dans les processus de condensation et d'agrégation (formation de grains) qui ont lieu dans les enveloppes circumstellaires qui entourent les étoiles froides, et c'est précisément dans ces environnements que l'on trouve une grande abondance d'éléments lourds et plus spécifiquement des métaux de transition (Fe, Ti, Cr, Mn, Ni...) et de leurs composés. Ainsi, la présence d'oxydes et d'hydrures métalliques, tels que TiO (Allard *et al.*, 2000) et TiH (Yerle, 1979), a été établie dans l'environnement des étoiles de types M et S, ainsi que dans les taches solaires. De plus, l'observation d'halogénures comme NaCl, KCl, AlCl (Cernicharo *et Guelin*, 1987) ou encore AlF (Ziuris *et al.*, 1994), en particulier dans l'atmosphère de l'étoile carbonée IRC +10216, laisse présager la présence dans l'environnement stellaire de composés halogénés de métaux de transition.

Cette constatation explique en grande partie le récent regain d'intérêt de l'étude spectroscopique de ces composés, dont notre connaissance est encore à ce jour limitée. En effet, en plus de la difficulté liée à la production en laboratoire des molécules instables comportant des métaux de transition, celles-ci sont pourvues d'orbitales atomiques *d* ouvertes, qui engendrent une grande quantité d'états électroniques proches de basse énergie possédant de hautes multiplicités de spin et de grands moments angulaires orbitaux. Cette structure moléculaire particulière produit alors des spectres électroniques très complexes, car ils sont généralement denses et perturbés.

Les molécules transitoires contenant du titane sont produites au sein de la décharge en utilisant comme gaz précurseur les vapeurs de tétrachlorure de titane (TiCl_4). Le TiCl_4 est liquide à température ambiante (point de fusion : -25°C). C'est un produit toxique, qui réagit violemment en présence de l'humidité de l'air. Sa manipulation est en conséquence délicate et s'effectue sous atmosphère d'azote dans une hotte.

Dans notre montage expérimental, le liquide (TiCl_4) est placé dans un tube à essai et ses vapeurs sont acheminées en flux continu vers le tube à décharge par simple effet du pompage, à travers une vanne à aiguille qui permet de régler le débit. Le TiCl_4 est chauffé au bain-marie pour améliorer son évaporation et le tuyau de gaz reliant le TiCl_4 au tube a été positionné et chauffé de façon à éviter la recondensation de sa vapeur. L'hélium, utilisé comme gaz tampon, est acheminé séparément vers la décharge, et les deux gaz ne se mélangent qu'à l'intérieur du tube. Les pressions utilisées sont de quelques 100 mTorr (13.3 Pa) pour la vapeur de TiCl_4 et 5 à 12.5 Torr (665 – 1 662 Pa) d'hélium. Le spectre de la **Figure 2.11** a été obtenu par la méthode de double modulation avec modulation de concentration décrite précédemment. La modulation de concentration a permis de "nettoyer" la région spectrale couverte et a ainsi facilité l'identification de la transition $C^4\Delta - X^4\Phi$ du radical TiCl située

autour de 3 μm , dont ce spectre contient 8 bandes vibroniques $\Delta v = 0$, non observées lors des précédents travaux couvrant cette même région spectrale (Ram et Bernath, 1997).

Nous avons concentré notre attention sur l'analyse de la zone spectrale 3 000 – 3 500 cm^{-1} , où se situent les quatre transitions vibroniques de la bande 0 – 0 de la transition $C^4\Delta - X^4\Phi$ du radical $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$. Nous avons analysé, chacune des sous-bandes $\Delta Q = -1$ des bandes $\Delta v = 0$ observées présente des branches P , Q et R , avec les branches Q plus intenses, ce qui est caractéristique des transitions du type $\Delta M = \pm 1$.

Le spectre analysé, a été enregistré sur un domaine spectral libre de 2000 à 6150 cm^{-1} , et bénéficie d'une limite de résolution non-apodisée de 0.01 cm^{-1} . Pendant l'intégralité de l'enregistrement, le plasma est resté stable, d'une couleur bleu-blanchâtre avec des reflets verts. Le spectre ainsi obtenu présente de nombreuses raies atomiques dont Ti , Ti^+ , Cl , Cl^+ , N , N^+ , O , O^+ , He et He^+ mais également quelques raies H , C et C^+ . Dans notre spectre, le rapport signal-sur-bruit est au maximum de 3700 pour les raies atomiques et de 20 pour les raies moléculaires. La largeur à mi-hauteur d'une raie moléculaire du radical TiCl est de l'ordre de 0.03 cm^{-1} . L'exactitude de mesure en position des raies les plus intenses de la transition $C^4\Delta - X^4\Phi$ est estimée à 0.002 cm^{-1} après étalonnage.

Dans la région spectrale considérée, apparaissent quatre têtes de branche R dégradées vers les basses fréquences situées à 3368.6, 3331.8, 3292.0 et 3243.5 cm^{-1} qui appartiennent respectivement aux sous-bandes $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$, $C^4\Delta_{3/2} - X^4\Phi_{5/2}$, $C^4\Delta_{5/2} - X^4\Phi_{7/2}$, $C^4\Delta_{7/2} - X^4\Phi_{9/2}$ de la bande 0 – 0 de l'isotopologue principal $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$. Dans notre spectre, il apparaît, pour la sous-bande $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$, un dédoublement des raies sur les trois branches, jamais observé auparavant.

Outre cette bande 0 – 0 intense, nous avons pu identifier des sous-bandes de plus faible intensité avec les têtes de branche R également dégradées vers les basses fréquences, situées à 3341.6, 3304.1, 3263.1 et 3216.3 cm^{-1} , que nous avons attribuées respectivement aux transitions $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$, $C^4\Delta_{3/2} - X^4\Phi_{5/2}$, $C^4\Delta_{5/2} - X^4\Phi_{7/2}$, $C^4\Delta_{7/2} - X^4\Phi_{9/2}$ de la bande 1 – 1 de l'isotopologue principal. Nous avons également identifié les sous-bandes $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$, $C^4\Delta_{5/2} - X^4\Phi_{7/2}$, $C^4\Delta_{7/2} - X^4\Phi_{9/2}$ de la bande 2 – 2 avec des têtes de branches R situées respectivement à 3314.9, 3235.8 et 3189.6 cm^{-1} ainsi que la sous-bande $C^4\Delta_{7/2} - X^4\Phi_{9/2}$ de la bande 3 – 3 avec une tête de branche R située à 3161.9 cm^{-1} . Un dédoublement des raies apparaît également pour toutes les transitions vibroniques $\Delta v = 0$ observées de la sous-bande $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$, en particulier pour les branches P et Q qui ne sont pas spectralement "perturbées" par le phénomène de retournement de branche. Ce dernier implique que les raies proches de la tête de branche R ne sont pas résolues.

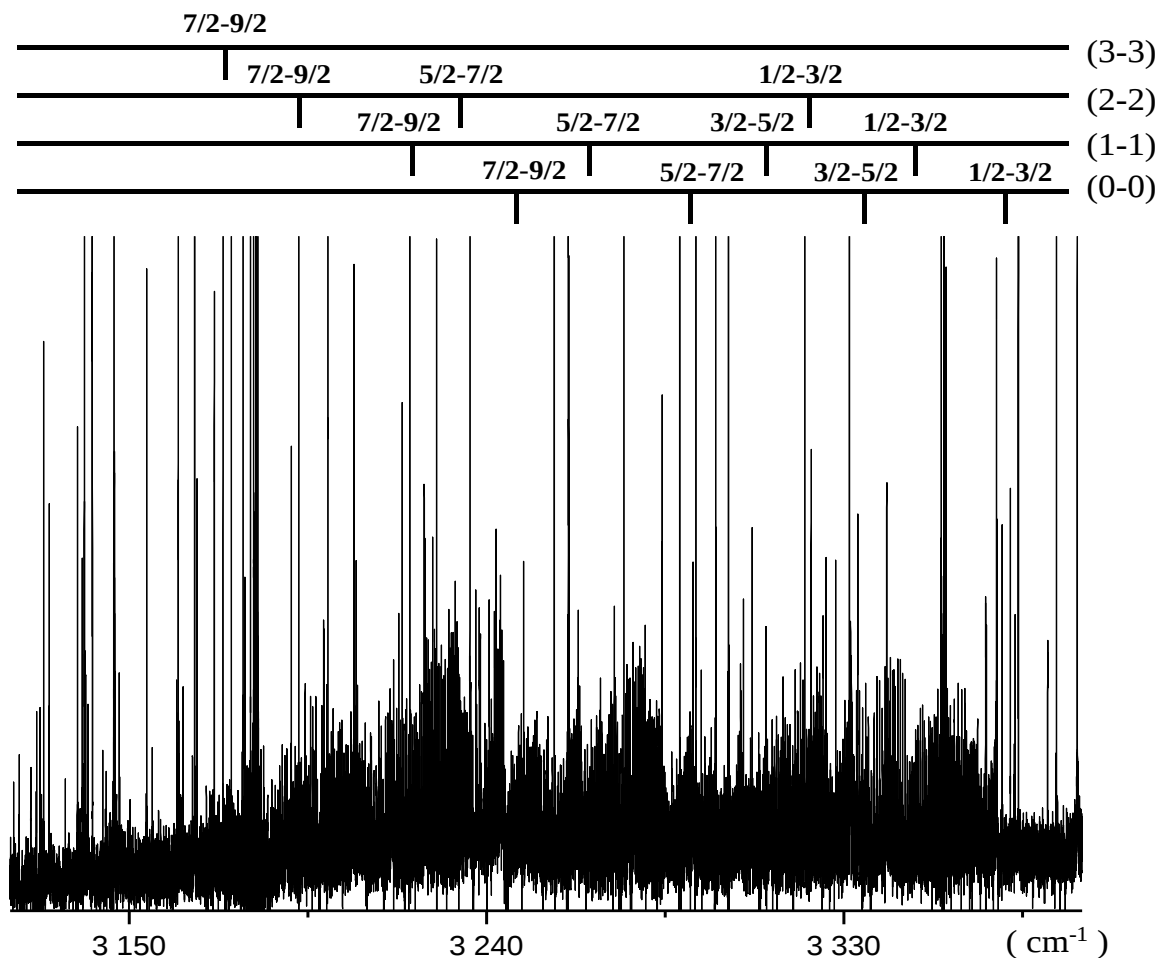


Figure 2.11 Portion de spectre entre 3100 et 3400 cm^{-1} . Les nombreuses raies atomiques, principalement de Ti et Cl, sont ici tronquées. Au-dessus du spectre, sont notées les têtes de branche R de toutes les sous-bandes $\Delta\Omega = -1$ que nous avons observées. (d'après Herbin et al., 2004)

a- Analyse effective des sous-bandes non perturbées.

Les constantes rovibroniques effectives des différentes sous-bandes non perturbées ont été déterminées à partir d'ajustements indépendants des positions de leurs raies expérimentales par un modèle polynomial correspondant à l'expression de l'énergie E provenant d'un état électronique El de sous état Ω , pour un niveau de vibration v et de nombre quantique de rotation J donné, qui se présente sous la forme suivante (Herzberg, 1950) :

$$E(El, \Omega, v, J) = T^{\text{eff}}(El, \Omega, v) + B^{\text{eff}}(El, \Omega, v) J(J+1) - D^{\text{eff}}(El, \Omega, v) [J(J+1)]^2 + H^{\text{eff}}(El, \Omega, v) [J(J+1)]^3 \quad (2.42)$$

où T^{eff} représente le terme vibronique, B^{eff} est la constante de rotation effective, D^{eff} est la constante de distorsion centrifuge effective et H^{eff} est une constante d'ordre supérieur

nécessaire à l'ajustement des transitions $C^4\Delta_{3/2} - X^4\Phi_{5/2}$, $0 - 0$ et $C^4\Delta_{5/2} - X^4\Phi_{7/2}$, $0 - 0$ et $1 - 1$ qui sont faiblement perturbées.

Pour l'ensemble des sous-bandes traitées, les constantes moléculaires effectives de l'état fondamental des niveaux $v=0, 1$ et 2 sont fixées aux valeurs déterminées par les mesures sub-millimétriques de haute précision, dont l'exactitude de mesure des positions des raies est de l'ordre de $2.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (Maeda et al., 2001). Pour le niveau de vibration $v=3$, les valeurs des constantes de l'état électronique fondamental sont laissées libres, car aucune donnée les concernant n'est disponible dans la littérature. Les constantes moléculaires effectives résultant de ce traitement sont regroupées dans le **Tableau 2.2**.

Transitions	Niveaux	T_{vv}^{eff}	$B^{\text{eff}}(^4\Delta, \Omega, v)$	$D^{\text{eff}}(^4\Delta, \Omega, v) \times 10^7$	$H^{\text{eff}}(^4\Delta, \Omega, v) \times 10^{10}$	$B^{\text{eff}}(^4\Phi, \Omega, v)$	$D^{\text{eff}}(^4\Phi, \Omega, v) \times 10^7$
$C^4\Delta_{3/2} - X^4\Phi_{5/2}$	$v=0$	3 326.1004 (25)	0.157 662 (18)	2.37 (35)	2.48 (20)	0.161 919 978 ^a	1.026 947 ^a
	$v=1$	3 298.455 47 (95)	0.156 7801 (19)	0.8984 (61)	-	0.161 119 996 ^a	1.027 639 ^a
$C^4\Delta_{5/2} - X^4\Phi_{7/2}$	$v=0$	3 285.416 45 (80)	0.158 4480 (18)	0.9742 (89)	0.0711 (12)	0.162 371 879 ^a	1.047 531 ^a
	$v=1$	3 256.7129 (11)	0.157 5969 (43)	1.222 (42)	0.175 (11)	0.161 567 173 ^a	1.047 954 ^a
	$v=2$	3 229.5913 (15)	0.156 7741 (32)	1.238 (12)	-	0.160 764 342 ^a	1.048 52 ^a
$C^4\Delta_{7/2} - X^4\Phi_{9/2}$	$v=0$	3 236.296 71 (58)	0.159 216 24 (49)	1.162 20 (79)	-	0.162 830 206 ^a	1.068 913 ^a
	$v=1$	3 209.393 74 (54)	0.158 378 42 (44)	1.177 43 (66)	-	0.162 020 700 ^a	1.069 090 ^a
	$v=2$	3 182.704 47 (66)	0.157 572 97 (51)	1.198 79 (75)	-	0.161 213 12 ^a	1.069 46 ^a
	$v=3$	3 156.230 82 (94)	0.156 883 (19)	1.149 (39)	-	0.160 455 (18)	1.098 (37)

^a: valeurs fixées à celles de la référence (Maeda et al., 2001).

Tableau 2.2 Constantes Moléculaires effectives (en cm^{-1}) des niveaux provenant de l'analyse des sous-bandes des transitions $\Delta v = 0$ $C^4\Delta - X^4\Phi$ de $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$. T_{vv}^{eff} est le centre de bande des transitions $C^4\Delta_{\Omega} - X^4\Phi_{\Omega-1}$ ($v - v$). Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard sur les deux derniers chiffres. (d'après Herbin et al., 2004)

b- Analyse effective des sous-bandes perturbées.

L'analyse rotationnelle des bandes $0 - 0$, $1 - 1$ et $2 - 2$ de la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ indique la présence d'une perturbation, car la position des raies expérimentales ne peut être reproduite correctement à partir de l'expression polynomiale (2.42). Cette perturbation conduit à une levée de dégénérescence qui provoque le dédoublement des raies rotationnelles. L'écart entre les deux composantes augmente avec la valeur du nombre quantique J et il est mesurable expérimentalement pour chacune des bandes $0 - 0$, $1 - 1$ et $2 - 2$, respectivement pour des valeurs de J supérieures ou égales à 26.5, 29.5 et 34.5. La **Figure 2.12** illustre une portion des branches P et Q de la bande $0 - 0$ pour lesquelles les raies sont dédoublées. Aucune perturbation n'ayant été observée dans l'état fondamental $X^4\Phi$ par Maeda et al., 2001, nous considérons alors que seul l'état électronique supérieur $C^4\Delta$ est perturbé. La perturbation qui n'est ici observée que pour la composante spin-orbite de plus basse énergie, c'est à dire le sous-état électronique correspondant à la valeur de Ω la plus faible, est attribuée à une interaction du type dédoublement-lambda (λ).

Le phénomène de dédoublement- Λ a jusqu'à présent surtout été observé expérimentalement pour les états Π et son traitement est parfaitement maîtrisé (Herzberg, 1950 ; Lefebvre-Brion et Field, 1986 ; Brown et Merer, 1979). Par contre, son observation est beaucoup moins fréquente dans les états Δ , car sa portée est du quatrième ordre et donc de faible amplitude (Ubachs et al., 1986 ; Barnes et al., 1993 ; Allen et al., 1997 ; Namiki et al., 1998 ; Ram et al., 2002). La cause de cet effet est liée au découplage du moment angulaire orbital, également appelé L-uncoupling, qui implique des états électroniques Σ et Π distants. Ce dernier sert d'intermédiaire à l'établissement de l'interaction entre des états qui diffèrent de $\Delta\Lambda = \pm 2$. Or, seuls les états électroniques de basse énergie $X^4\Phi$ et $C^4\Delta$ de TiCl ont été observés expérimentalement. Néanmoins, les états A et B sont prédits par les calculs théoriques comme étant respectivement un $^4\Sigma^-$ et un $^4\Pi$. Les énergies de ces états sont estimées par des calculs du type CMRCI (Contracted MultiReference Configuration Interaction) (Sakai et al., 1999) comme étant respectivement 880 cm^{-1} et 1532 cm^{-1} (Ram et al., 2001), alors que des calculs du type champ de ligand (LFT) (Focsa et al., 1998) fournissent des énergies pour les états $^4\Sigma^-$, $^4\Pi_{1/2}$, $^4\Pi_{1/2}$, $^4\Pi_{3/2}$ et $^4\Pi_{5/2}$ comme étant respectivement 1453 , 2391 , 2437 , 2466 et 2490 cm^{-1} .

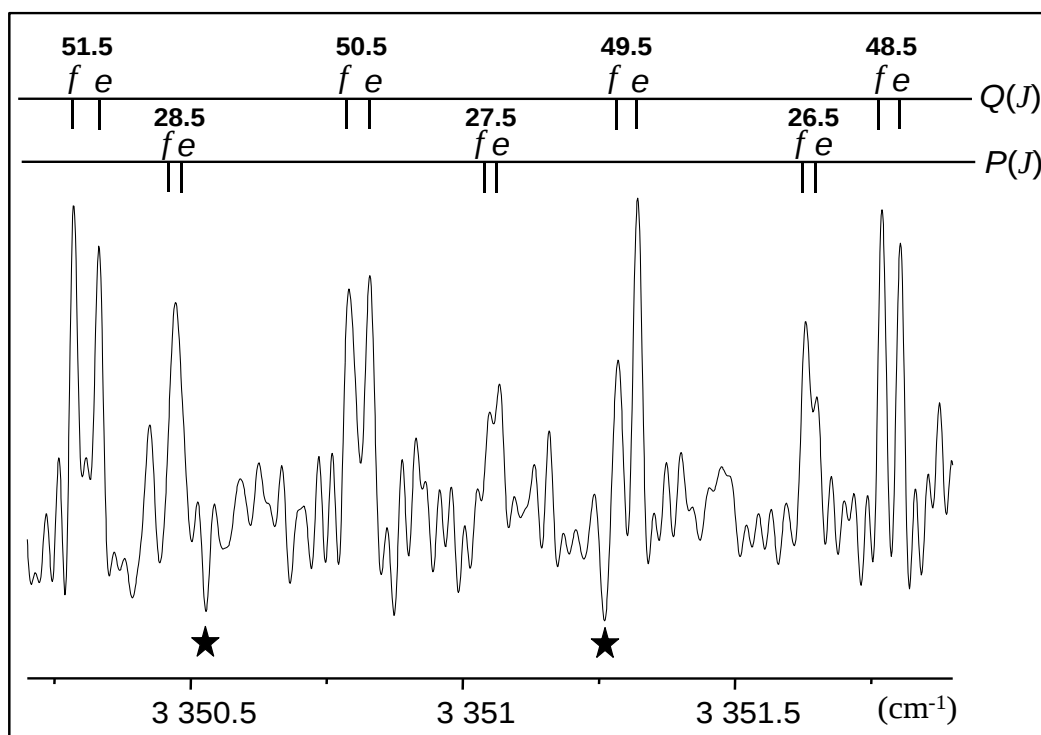


Figure 2.12 Portion réduite du spectre précédent où sont représentées les branches P et Q dédoublées de la bande $0 - 0$ de la transition $C\ ^4A_{1/2} - X\ ^4\Phi_{3/2}$ de $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$. Les raies d'absorption, marquées par une étoile, situées à 3350.528 et 3351.261 cm^{-1} , proviennent de la vapeur d'eau : une partie du parcours optique entre la décharge et l'interféromètre ($\approx 50\text{ cm}$) n'a pas été mis sous vide dans cette expérience. (d'après Herbin et al., 2004).

En considérant ici un sous-état perturbé $^4\Delta_{1/2}$ dans un cas (a) de Hund (Herzberg, 1950), on peut efficacement rendre compte du phénomène de dédoublement- Λ en ajoutant

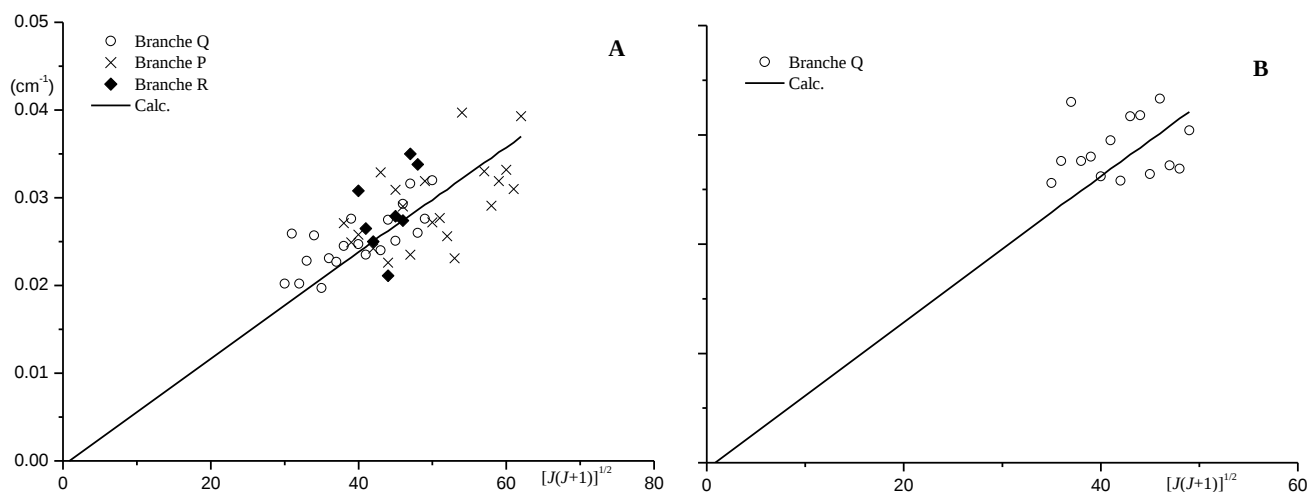
simplement un terme à l'expression polynomiale (2.42), comme le suggèrent *Brown et al.*, 1987 :

$$E(^4\Delta, \Omega=1/2, v, J, e/f) = E(^4\Delta, \Omega=1/2, v, J) \pm 1/2 q^{\text{eff}}(^4\Delta, \Omega=1/2, v) [J(J+1)]^{\Omega} \quad (2.43)$$

où les signes + et – correspondent respectivement aux composantes de parités e et f .

Les résultats du traitement effectif des bandes 1 – 1 et 2 – 2 de la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ prenant en compte le dédoublement- A sont représentés sur les **Figures 2.13A et 2.14B**. Le comportement spécifique des raies dédoublées est particulièrement bien observé pour les branches P , Q et R de la bande 0 – 0 de la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$, où les raies rovibroniques sont mesurées jusqu'à $J=84.5$. Néanmoins, cette bande ne peut être traitée grâce à l'équation (2.43), car en plus du dédoublement- A , la bande 0 – 0 subit une perturbation locale qui concerne les valeurs de J supérieures à 50.5 et affecte les composantes de parités e et f de façon différente. Ce phénomène de perturbation locale n'a pas été mis en évidence pour les bandes 1 – 1 et 2 – 2, car cette perturbation agit certainement, pour ces niveaux de vibration, à des valeurs de J plus élevées auxquelles nous n'avons pas accès expérimentalement.

Le traitement déperturbatif a été ici simplifié à cause du manque de données expérimentales concernant les états perturbateurs $B^4\Pi$ et $A^4\Sigma^-$. Ainsi, nous avons tout d'abord calculé les constantes moléculaires effectives de chacune des bandes 0 – 0, 1 – 1 et 2 – 2 de la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ en analysant l'ensemble des trois branches à partir de l'équation (2.43). Pour la bande 0 – 0, seules les valeurs de J n'étant pas affectées par la perturbation locale ont été prises en compte. Les constantes de l'état du bas $X^4\Phi_{3/2}$ ont été fixées aux valeurs reportées dans la référence (*Maeda et al.*, 2001). Les constantes moléculaires effectives obtenues pour les niveaux de vibrations $v=0, 1$ et 2 de l'état $C^4\Delta_{1/2}$ sont rassemblées dans le **Tableau 2.3**.



Figures 2.13A et 2.13B Représentation graphique des valeurs du dédoublement entre les composantes de parités e et f tracées en fonction de $[J(J+1)]^{1/2}$ pour les bandes 1 – 1 (A) et 2 – 2 (B) de la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$. Les ronds, croix et losanges symbolisent les données expérimentales et les traits représentent l'évolution calculée du dédoublement- A dans l'état $C^4\Delta_{1/2}$.

Transition	$C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2} (v - v)$		
Niveaux	0 – 0	1 – 1	2 – 2
T_{vv}^{eff}	3 363.485 15 (73)	3 336.544 18 (62)	3 309.860 91 (92)
$B^{eff}(^4\Delta_{1/2}, v)$	0.156 5950 (13)	0.155 775 41 (92)	0.154 9441 (29)
$D^{eff}(^4\Delta_{1/2}, v) \times 10^7$	1.0217 (63)	0.9852 (29)	0.883 (14)
$H^{eff}(^4\Delta_{1/2}, v) \times 10^{10}$	9.75 (68)	-	-
$q^{eff}(^4\Delta_{1/2}, v) \times 10^4$	3.044 (87)	2.978 (89)	3.28 (19)
$B^{eff}(^4\Phi_{3/2}, v)$	0.161 469 714 ^a	0.160 674 519 ^a	0.159 881 225 ^a
$D^{eff}(^4\Phi_{3/2}, v) \times 10^7$	1.006 719 ^a	1.007 592 ^a	1.008 58 ^a

^a: Valeurs fixées à celles de la référence (Maeda et al., 2001).

Tableau 2.3 Constantes moléculaires effectives (en cm^{-1}) des sous-bandes perturbées $\Delta v = 0$ $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ de $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$. T_{vv}^{eff} est le centre de bande des transitions $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2} v - v$. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard sur les deux derniers chiffres. (d'après Herbin et al., 2004).

c- Perturbation locale.

La **Figure 2.14** montre les importantes variations de l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées par la formule (2.43) des énergies de rotation de la composante de parité f du niveau $v = 0$ du sous-état $C^4\Delta_{1/2}$. Cette évolution brutale est quantifiable à partir de $J = 50.5$, où les raies de rotation sont décalées vers les basses fréquences pour atteindre une valeur maximum de l'écart à $J = 55.5$ de l'ordre de 0.155 cm^{-1} , puis reconvergent vers la valeur calculée du côté des hautes fréquences. Ceci se traduit spectralement par le fait que les raies des composantes de parités e et f ne sont pas résolues pour les valeurs de J comprises entre 60.5 et 78.5, puis l'écart entre les deux composantes redevient mesurable à partir de $J > 78.5$. Sur la base des calculs théoriques (Sakai et al., 1999 ; Focsa et al., 1998) et compte tenu des règles de sélection de l'opérateur de découplage du moment angulaire orbital (Lefebvre-Brion et Field, 1986), nous supposons que le phénomène de perturbation locale observé pour chacune des branches P , Q et R de la bande 0 – 0 et dont l'amplitude est maximale autour de 3365.8 cm^{-1} , est la conséquence d'un anti-croisement de niveaux avec la composante de parité f d'un niveau de vibration $v = n$ du sous-état $B^4\Pi_{1/2}$, avec $n \in [6, 8]$. Malheureusement, le spectre ne présente pas d'extra-raies susceptibles de nous fournir plus d'informations sur l'état perturbateur.

Ce phénomène d'anti-croisement induit une résonance entre les niveaux de rotation des deux états en interactions qui se repoussent, et cette répulsion provoque le décalage en fréquence des niveaux rotationnels proches du croisement. Les perturbations locales

qu'induisent les anti-croisements ont déjà été observées (Herzberg, 1950 ; Lefebvre-Brion et Field, 1986) et les traitements proposés dépendent de la quantité d'informations disponible concernant le ou les états perturbateurs. Le fait que la composante f soit perturbée avant (en valeur de nombre quantique J) la composante e signifie que l'état perturbateur subit également un dédoublement- A important. Le croisement évité attendu pour la composante e n'est pas clairement identifié sur notre spectre. Cependant, pour des valeurs de niveaux de rotation $J > 60.5$, la valeur du décalage en fréquence de cette composante n'augmente plus avec les nombres quantiques rotationnels J croissants, comme elle devrait le faire dans le seul cas d'un dédoublement- A . L'évolution de l'énergie rotationnelle (voir **Figure 2.14**) de la composante de parité e indique qu'elle subira un croisement de niveau identique avec la composante de parité e d'un niveau de vibration $v = n$ du sous-état $B^4\Pi_{1/2}$, mais pour des valeurs de $J > 84.5$, qui sont sur nos spectres, d'intensité trop faible, pour être mesurées.

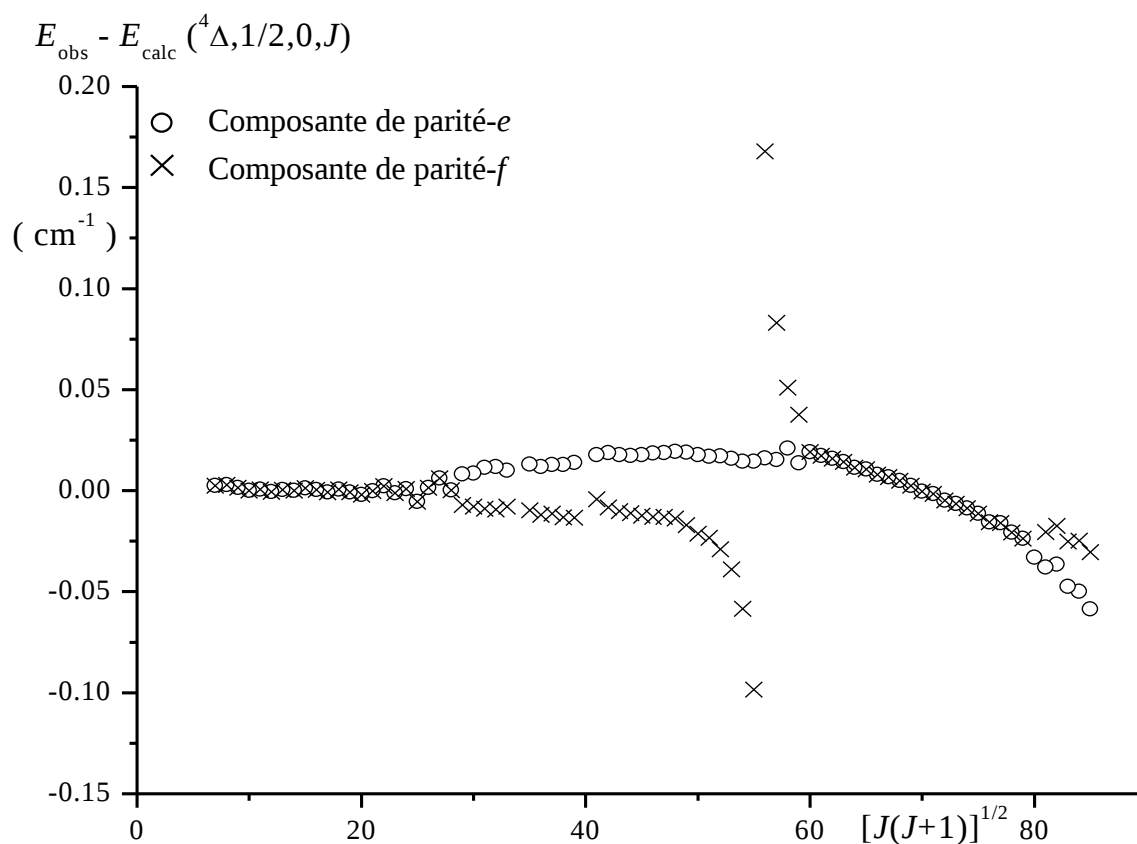


Figure 2.14 Evolution de l'énergie expérimentale des composantes de parités e et f du niveau de vibration $v = 0$ du sous-état électronique $C^4\Delta_{1/2}$. La contribution rovibrationnelle $E_{\text{calc}} (^4\Delta, 1/2, 0, J)$ a été soustraite aux données provenant des positions en nombre d'ondes expérimentaux des raies de la branche Q de la bande $0 - 0$ de la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ afin de rendre plus visible sur le tracé les effets des phénomènes de dédoublement- A et d'anti-croisement de niveaux. (d'après Herbin et al., 2004).

Nous avons considéré une interaction entre les deux états $C^4\Delta_{1/2}$ et $B^4\Pi_{1/2}$, chacun d'eux présentant un dédoublement- A . Le seul terme significatif hors diagonale est l'opérateur de découplage du moment angulaire orbital. Afin de reproduire la perturbation qui affecte le

niveau $v=0$ du sous-états $C^4\Delta_{1/2}$, nous avons élaboré un système composé de deux matrices 2×2 correspondant aux niveaux e et f , mettant en jeu uniquement les deux sous-états en interaction (voir **Tableau 2.4**) (Kasahara et al., 1994 ; Bednarska et al., 1997, Shang et al., 2000).

e/f^a	$C^4\Delta_{1/2}$	$B^4\Pi_{1/2}$
$C^4\Delta_{1/2}$	$\begin{bmatrix} T^{\text{eff}} + B^{\text{eff}} J(J+1) - D^{\text{eff}} & \\ [J(J+1)]^2 + H^{\text{eff}} [J(J+1)]^3 \pm 1/2 - 2\beta[J(J+1)+0.25)]^{1/2} & \\ q^{\text{eff}} [J(J+1)]^{1/2} & \end{bmatrix}$	
$B^4\Pi_{-1/2}$	$\begin{bmatrix} T^{\text{eff}} + B^{\text{eff}} J(J+1) \pm 1/2 q^{\text{eff}} [J(J+1)]^{1/2} & \\ \text{Symétrique} & \end{bmatrix}$	

^(a)La différence entre les matrices pour les composantes e et f sont dans la partie diagonale. Le signe + étant pour e et le signe - pour f .

Tableau 2.4 Matrice 2×2 utilisée pour le traitement partiel de la perturbation affectant la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ de TiCl. (d'après Herbin et al., 2004).

L'expression de l'énergie d'un niveau rotationnel du sous-état $^4\Delta_{1/2}$, $v=0$ s'écrit alors :

$$E(^4\Delta, 1/2, 0, e/f) = \frac{1}{2} (E^0(^4\Delta, 1/2, 0, e/f) + E^0(^4\Pi, -1/2, n, e/f) \pm (E^0(^4\Delta, 1/2, 0, e/f) - E^0(^4\Pi, -1/2, n, e/f) + 4W^2)^{1/2}) \quad (2.44)$$

où les signes + et - correspondent aux niveaux de rotation, respectivement, avant et après le point de croisement J_c .

$$\text{avec } E^0(^4\Delta, \Omega=1/2, v=0, J, e/f) = T^{\text{eff}}(^4\Delta, 1/2, 0) + B^{\text{eff}}(^4\Delta, 1/2, 0) J(J+1) - D^{\text{eff}}(^4\Delta, 1/2, 0) [J(J+1)]^2 + H^{\text{eff}}(^4\Delta, 1/2, 0) [J(J+1)]^3 \pm 1/2 q^{\text{eff}}(^4\Delta, 1/2, 0) [J(J+1)]^{1/2}. \quad (2.45)$$

$$E^0(^4\Pi, \Omega = -1/2, v=n, J, e/f) = T^{\text{eff}}(^4\Pi, -1/2, n) + B^{\text{eff}}(^4\Pi, -1/2, n) J(J+1) \pm 1/2 q^{\text{eff}}(^4\Pi, -1/2, n) [J(J+1)]^{1/2}. \quad (2.46)$$

$$\text{et } W = -2\beta [(J(J+1) - \Omega(\Omega-1))]^{1/2} \quad (2.47)$$

avec $\Omega=1/2$, où le signe + est pour e et le signe - pour f .

L'expression (2.44) est ensuite utilisée pour l'ajustement des écarts expérimentaux entre les composantes de parités e et f . Ce calcul comporte 9 paramètres. $T^{\text{eff}}(^4\Pi, -1/2, n)$, $B^{\text{eff}}(^4\Pi, -1/2, n)$, $q^{\text{eff}}(^4\Pi, -1/2, n)$ et β sont laissés libres. Les autres constantes sont fixées aux valeurs données dans le tableau 2.3. Plusieurs calculs ont été effectués, où la valeur du J de croisement (J_c) a été incrémentée autour d'une valeur déterminée graphiquement. Finalement, le meilleur calcul a été obtenu pour une valeur de $J_c=55.50 \pm 0.01$. La **Figure 2.15** montre le bon accord obtenu entre les positions des raies expérimentales et calculées pour les composantes de parités e et f de la bande $0-0$ de la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$.

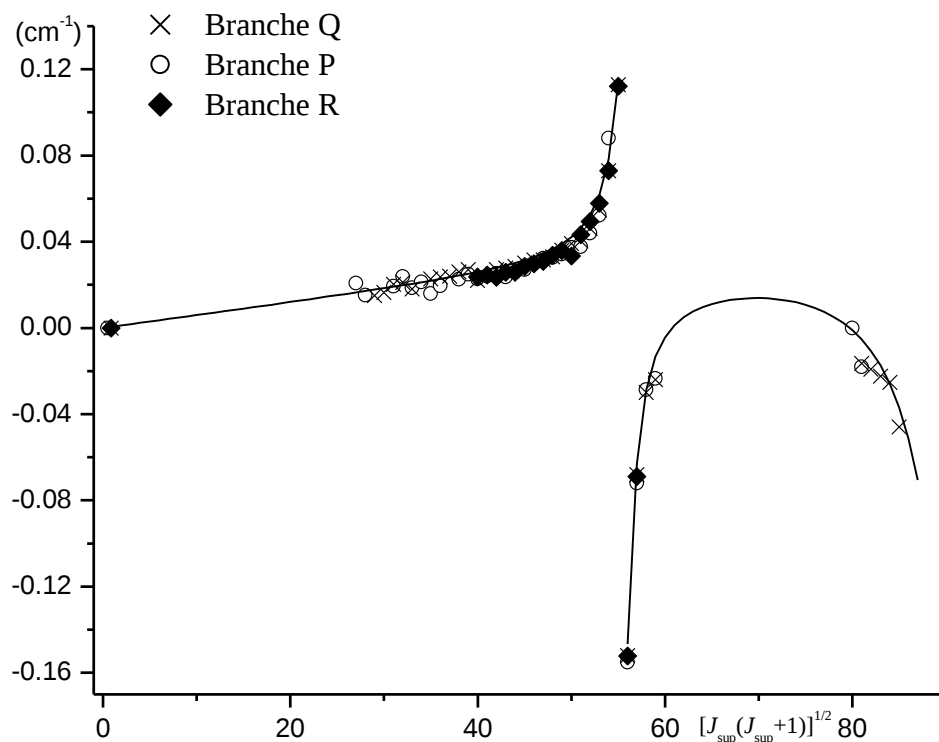


Figure 2.15 Représentation graphique du dédoublement entre les composantes de parité e et f de la sous-bande $(0-0)$ $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ pour les branches P , Q et R . Sur ce tracé, le dédoublement est représenté en fonction du nombre quantique rotationnel J_{sup} du niveau supérieur $C^4\Delta_{1/2} v=0$. Le trait continu montre comment le traitement déperturbatif simple est capable de reproduire le comportement expérimental observé. Le calcul prédit un point de croisement pour les composantes de parité e des sous-états $^4\Delta_{1/2}$ et $^4\Pi_{1/2}$ autour de $J_{sup} \approx 91.5$. (d'après Herbin et al., 2004).

Les constantes moléculaires effectives du **Tableau 2.5** fournissent des informations sur le sous-état $B^4\Pi_{-1/2}$, qui n'a jamais été observé expérimentalement.

Constantes	
$T^{\text{eff}}(^4\Pi, -1/2, n)$	3 373 (1)
$B^{\text{eff}}(^4\Pi, -1/2, n)$	0.1541 (1)
$q^{\text{eff}}(^4\Pi, -1/2, n) \times 10^2$	9.8 (7)
$\beta \times 10^3$	1.56 (3)

Tableau 2.5 Constantes moléculaires effectives (en cm^{-1}) du sous-état $^4\Pi_{1/2}$ ($v=n$) responsable de la perturbation locale et valeur du paramètre d'interaction gyroscopique β (en cm^{-1}). (d'après Herbin et al., 2004).

d- Analyse globale.

Le nombre important de transitions rovibroniques observées pour les quatre composantes spin-orbite permet la réalisation d'un traitement global des niveaux de vibrations $v = 0, 1$ et 2 de la transition $C^4\Delta - X^4\Phi$. Pour cela, deux matrices 4×4 , incluant le dédoublement- A , sont déterminées en considérant un ensemble de fonctions de base $|v; J\Omega\Lambda\Sigma\rangle$ dans le cas (a) de Hund pour les états $^4\Delta$ et $^4\Phi$. L'étude submillimétrique (Maeda et al., 2001) n'ayant pas révélée la présence de perturbations pour l'état $^4\Phi$ nous avons considéré pour celui-ci l'Hamiltonien à l'ordre zéro (H^0) de l'état isolé suivant :

$$H^0 = H_{\text{rot}} + H_{\text{so}} + H_{\text{ss}} + H_{\text{so}}^{(3)} \quad (2.48)$$

où $H_{\text{rot}} = BN^2 - DN^4$, $H_{\text{so}} = [A + A_D N^2, L_Z S_Z]$, $H_{\text{ss}} = 2/3[\lambda + \lambda_D N^2, 3S^2 - S^2]$, $H_{\text{so}}^{(3)} = [\eta, L_Z S_Z (S^2 - 3/5 S^2 + 1/5)]$ et $\mathbf{N} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$

Les éléments de matrice de l'état $^4\Phi$, pour chacun des niveaux de vibration observé, sont donnés dans le **Tableau 2.6** et sont constitués du terme vibronique T_v , de la constante rotationnelle B_v , des constantes spin-orbites de premier, deuxième et troisième ordre, respectivement A_v , λ_v , η_v , λ_v et des constantes de distorsion centrifuge D_v , A_{Dv} et λ_{Dv} associées.

Pour l'état $^4\Delta$ nous avons utilisé l'Hamiltonien incluant le dédoublement- A défini par Brown et al., 1987. Il est ici modifié pour prendre en compte uniquement le dédoublement du sous-état $^4\Delta_{1/2}$, car aucun dédoublement n'est observé pour les composantes spin-orbite $\Omega = 3/2, 5/2$ et $7/2$. Le **Tableau 2.7** fournit les éléments de matrices de l'état $^4\Delta$ utilisés dans notre calcul.

	$ ^4\Phi_{9/2}\rangle$	$ ^4\Phi_{7/2}\rangle$	$ ^4\Phi_{5/2}\rangle$	$ ^4\Phi_{3/2}\rangle$
$\langle^4\Phi_{9/2} $	$T_v + 9A_v/2 + 2\lambda_v + 9\eta_v/10$ $+ (B_v + 9A_{Dv}/2 + 2\lambda_{Dv})(z - 10)$ $- D_v(z^2 - 17z + 52)$	$- [3(z - 16)]^{1/2} [B_v$ $+ 3A_{Dv} - 2D_v(z - 5)]$	$- 2D_v[3(z - 16)(z - 9)]^{1/2}$	0
$\langle^4\Phi_{7/2} $		$T_v + 3A_v/2 - 2\lambda_v - 27\eta_v/10$ $+ (B_v + 3A_{Dv}/2 - 2\lambda_{Dv})z$ $- D_v(z^2 + 7z - 84)$	$- 2(z - 9)^{1/2} [B_v - 2\lambda_{Dv}$ $- 2D_v(z + 3)]$	$- 2D_v[3(z - 9)(z - 4)]^{1/2}$
$\langle^4\Phi_{5/2} $			$T_v - 3A_v/2 - 2\lambda_v + 27\eta_v/10$ $+ (B_v - 3A_{Dv}/2 - 2\lambda_{Dv})(z + 6)$ $- D_v(z^2 + 19z - 12)$	$- [3(z - 4)]^{1/2} [B_v - 3A_{Dv}$ $- 2D_v(z + 7)]$
$\langle^4\Phi_{3/2} $	Symmetric			$T_v - 9A_v/2 + 2\lambda_v - 9\eta_v/10$ $+ (B_v - 9A_{Dv}/2 + 2\lambda_{Dv})(z + 8)$ $- D_v(z^2 + 19z + 52)$

^a $z = (J + 1/2)^2$ where J is the rotational quantum number.

Tableau 2.6 Eléments de matrice de l'Hamiltonien H pour un état $^4\Phi$ isolé. $z = (J + 1/2)^2$ où J est le nombre quantique rotationnel. (d'après Herbin et al., 2004).

	$ ^4\Delta_{7/2}\rangle$	$ ^4\Delta_{5/2}\rangle$	$ ^4\Delta_{3/2}\rangle$	$ ^4\Delta_{1/2}\rangle$
$\langle^4\Delta_{7/2} $	$T_v + 3A_v + 2\lambda_v + 3\eta_v/5$ $+ (B_v + 3A_{D_v} + 2\lambda_{D_v})(z - 7)$ $- D_v(z^2 - 11z + 22)$ $+ 2\lambda_{H_v}(z - 7)^2$	$- [3(z - 9)]^{1/2}[B_v + 2A_{D_v}$ $- 2D_v(z - 3) - 8\lambda_{H_v}]$	$- 2[3(z - 4)(z - 9)]^{1/2}$ $[D_v + \lambda_{H_v}]$	0
$\langle^4\Delta_{5/2} $		$T_v + A_v - 2\lambda_v - 9\eta_v/5$ $+ (B_v + A_{D_v} - 2\lambda_{D_v})(z + 1)$ $- D_v(z^2 + 9z - 42)$ $- 2\lambda_{H_v}(z^2 + 6z - 15)$	$- 2(z - 4)^{1/2}[B_v - 2\lambda_{D_v}$ $- 2(D_v + 2\lambda_{H_v})(z + 3)]$	$- 2[3(z - 1)(z - 4)]^{1/2}[D_v + \lambda_{H_v}]$
$\langle^4\Delta_{3/2} $			$T_v - A_v - 2\lambda_v + 9\eta_v/5$ $+ (B_v - A_{D_v} - 2\lambda_{D_v})(z + 5)$ $- D_v(z^2 + 17z + 6)$ $- 2\lambda_{H_v}(z^2 + 14z + 9)$	$- [3(z - 1)]^{1/2}[B_v - 2A_{D_v}$ $- 2D_v(z + 5)]$
$\langle^4\Delta_{1/2} $	Symmetric			$T_v - 3A_v + 2\lambda_v - 3\eta_v/5$ $+ (B_v - 3A_{D_v} + 2\lambda_{D_v})(z + 5)$ $- D_v(z^2 + 13z + 22)$ $+ 2\lambda_{H_v}(z + 5)^2$ $\pm 3q_v z^{1/2}$

^a $z = (J + 1/2)^2$ where J is the rotational quantum number. The + and - signs, respectively, stand for e and f parities. Note there is a typographical error in the $\langle^4\Delta_{7/2}|\mathbf{H}|^4\Delta_{7/2}\rangle$ diagonal matrix element given by [17]: Last row, $-D(z^2 - 11z + 22)$ should be read instead of $-D(z^2 - 11z + 40)$.

Tableau 2.7 *Eléments de matrice de l'Hamiltonien H prenant en compte le dédoublement- A dans la composante spin-orbite $\Omega = 1/2$ pour un état $^4\Delta$. $z = (J + 1/2)^2$ où J est le nombre quantique rotationnel. (d'après Herbin et al., 2004).*

Au total 1533 transitions rovibroniques infrarouges ont été prises en compte dans ce calcul, réparties de la façon suivante : 598 raies de la bande 0 – 0, 562 raies de la bande 1 – 1 et 373 raies de la bandes 2 – 2. Nous avons ajouté les raies de rotation pure de l'état fondamental provenant de la référence (Maeda et al., 2001). Les paramètres moléculaires obtenus pour les états $C^4\Delta$ ($v = 0, 1$ et 2) et $X^4\Phi$ ($v = 0, 1$ et 2), sont rapportés dans le **Tableau 2.8**.

Ensuite, en utilisant les résultats des paramètres moléculaires présentés dans le **Tableau 2.8**, nous avons déterminé les constantes à l'équilibre des états $X^4\Phi$ et $C^4\Delta$, qui sont rassemblées dans le **Tableau 2.9**.

Constants	$C^4\Delta$					
	$v = 0$		$v = 1$		$v = 2$	
	This work	Ref. [4]	This work		This work	
T_v	3302.8250 (15)	3302.83041 (46)	3679.6096 (12)		$T_2(^4\Delta) = 3248.6242 (42) + T_2(^4\Phi)$	
A_v	34.50965 (54)	34.50906 (56)	34.45109 (43)		34.392039 ^b	
λ_v	-1.31569 (89)	-1.31583 (41)	-1.00147 (64)		-1.0147 (24)	
η_v	-0.44689 (80)	-0.44639 (22)	-0.17391(61)		0.0689 (42)	
B_v	0.1579862 (28)	0.15797042 (93)	0.1571355 (18)		0.1562944 (23)	
$D_v (\times 10^7)$	0.911 (10)	0.8259 (40)	1.0122 (61)		1.1096 (33)	
$A_{D_v} (\times 10^5)$	6.453 (31)	6.587 (16)	6.853 (23)		7.489 (56)	
$\lambda_{D_v} (\times 10^5)$	-8.32 (18)	-8.197 (39)	-6.38 (12)		-4.942 (96)	
$H_v (\times 10^{12})$	—	-0.570 (48)	—		—	
$A_{H_v} (\times 10^9)$	—	-0.816 (30)	—		—	
$\lambda_{H_v} (\times 10^8)$	-1.306 (69)	-1.3876 (122)	-0.612 (41)		—	
$q_v (\times 10^4)$	1.19 (12)	—	1.023 (99)		1.11 (29)	
$X^4\Phi$						
	$v = 0$		$v = 1$		$v = 2$	
	This work	Ref. [4]	This work	Ref. [4]	This work	Ref. [4]
T_v	0	0	404.32872 ^a	404.32872 (34)	$T_2(^4\Phi)$	—
A_v	37.19545 ^a	37.19545 (36)	37.18791 ^a	37.18791 (37)	37.18037 ^a	37.18037
λ_v	0.1549072 ^a	0.1549072 (37)	0.15641 ^a	0.15641 (40)	0.1579 ^a	0.1579
$\eta_v (\times 10^3)$	-10.067 ^a	-10.067 (43)	-9.750 ^a	-9.750 (50)	-9.420 ^a	-9.420 (77)
B_v	0.1621487174 (30)	0.1621487182 (97)	0.1613463760 (27)	0.161346379 (10)	0.1605458832 (56)	0.160545881 (18)
$D_v (\times 10^7)$	1.0375183 (51)	1.037519 (16)	1.0380693 (42)	1.038073 (16)	1.0386714 (96)	1.038670 (31)
$A_{D_v} (\times 10^6)$	-7.71612 (21)	-7.7162 (16)	-7.76800 (20)	-7.7680 (17)	-7.82559 (34)	-7.8260 (11)
$\lambda_{D_v} (\times 10^7)$	6.7252 (38)	6.728 (47)	7.0568 (35)	7.058 (53)	7.4894 (58)	7.486 (19)

Numbers in parentheses are one standard deviation in units of the least significant digits.

^a Fixed values from [4].

^b Extrapolated from the $A_0(^4\Delta)$ and $A_1(^4\Delta)$ values.

Tableau 2.8 Constantes moléculaires (en cm^{-1}) des niveaux $v = 0, 1$ et 2 de la transition $C^4\Delta - X^4\Phi$ de $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$.

Constantes	$X^4\Phi$					$C^4\Delta$	
	Ce travail	[2001MAE]	[99SAK] (CASSCF) ^a	[99SAK] (MRSDCI+Q) ^a	[98FOC] (DFT) ^a	Ce travail	[98FOC] (DFT) ^a
ω_e (cm ⁻¹)	406.9836 (49)	-	373	382	397	429.51 (27)	398
B_e (cm ⁻¹)	0.1625505805 (44)	0.162550579 (24)	0.148	0.155	-	0.1584152 (39)	-
$\alpha_e \times 10^4$ (cm ⁻¹)	8.041890 (35)	8.04182 (41)	6.9	7.2	-	8.603 (25)	-
$\gamma_e \times 10^6$ (cm ⁻¹)	0.9240 (16)	0.921 (15)	-	-	-	4.82 (75)	-
$D_e \times 10^7$ (cm ⁻¹)	1.037222 (25)	-	-	-	-	0.8620 (19)	-
$\beta_e \times 10^9$ (cm ⁻¹)	0.0577 (15)	-	-	-	-	9.93 (11)	-
r_e (Å)	2.264642102 (31)	2.26462345 (15)	2.370	2.319	2.28	2.294011 (28)	2.32

^a : CASSCF : Complete Active Space Self Consistent Field. DFT : Density Functional Theory. MRSDCI+Q : Multi-Reference Singly and Doubly excited Configuration Interaction including Davidson's correction.

Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard pour les deux derniers chiffres, calculée à partir de la relation :

$$\Delta f = \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| \Delta y + \left| \frac{\partial f}{\partial z} \right| \Delta z + \dots$$

Tableau 2.9 Constantes à l'équilibre pour les états $X^4\Phi$ et $C^4\Delta$ de TiCl. (d'après Herbin et al., 2004).

2.2.2.6 Application au radical NO.

La source, que nous avons utilisée pour ces expériences, est le même tube à décharge que celui qui a servi à l'étude spectroscopique du radical TiCl.

Les décharges plasma utilisant le protoxyde d'azote (N₂O) comme précurseur sont couramment utilisées en spectroscopie, car elles sont à la base de l'étude des processus physico-chimiques conduisant à la formation et à la destruction des polluants (NO, NO₂) dans l'atmosphère (*Los Arcos et al.*, 1998), ou encore aux réactions qui entraînent la création de grandes concentrations d'ions (NO⁺, N₂⁺) dans la ionosphère (*Castillo et al.*, 2002).

Dans notre montage expérimental, le protoxyde d'azote et l'hélium sont acheminés séparément vers la décharge, et les deux gaz ne se mélangent qu'à l'intérieur du tube.

Les spectres ont été obtenus par la technique de modulation de vitesse. Les composantes non sélectives de ces spectres révèlent la présence de raies atomiques intenses de N, N⁺ et O ainsi que des bandes moléculaires correspondant aux transitions $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ ($\Delta v = -3, -2, -1$ et 0) (*Roux et al.*, 1983) et $B'^3\Sigma_u^- - B^3\Pi_g$ ($\Delta v = 1$) (*Roux et al.*, 1982) de N₂. De même, les bandes (0-0), (1-1) et (2-2) des transitions entre états de Rydberg $E^2\Sigma^+ - D^2\Sigma^+$, $C^2\Pi - A^2\Sigma^+$, et $D^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de NO (*Amiot et Vergès*, 1982 a et b) sont observées. Le rapport signal-sur-bruit des raies moléculaires les plus intenses est de l'ordre de 150.

Ces bandes d'émission du radical stable NO sont également visibles sur les composantes sélectives de modulation de vitesse. Ces transitions y apparaissent avec une forme antisymétrique caractéristique équivalente à celle d'une espèce chargée positivement, comme l'illustre la **Figure 2.16**. Les raies de la molécule N₂ qui apparaissent dans la composante non sélective avec une intensité comparable, sont absentes des composantes sélectives de

modulation de vitesse. La composante non sélective et une composante sélective du spectre sont représentées sur la **Figure 2.17**. Sur cette figure, on peut voir très nettement que la composante sélective n'est constituée que des seules transitions rovibroniques de NO.

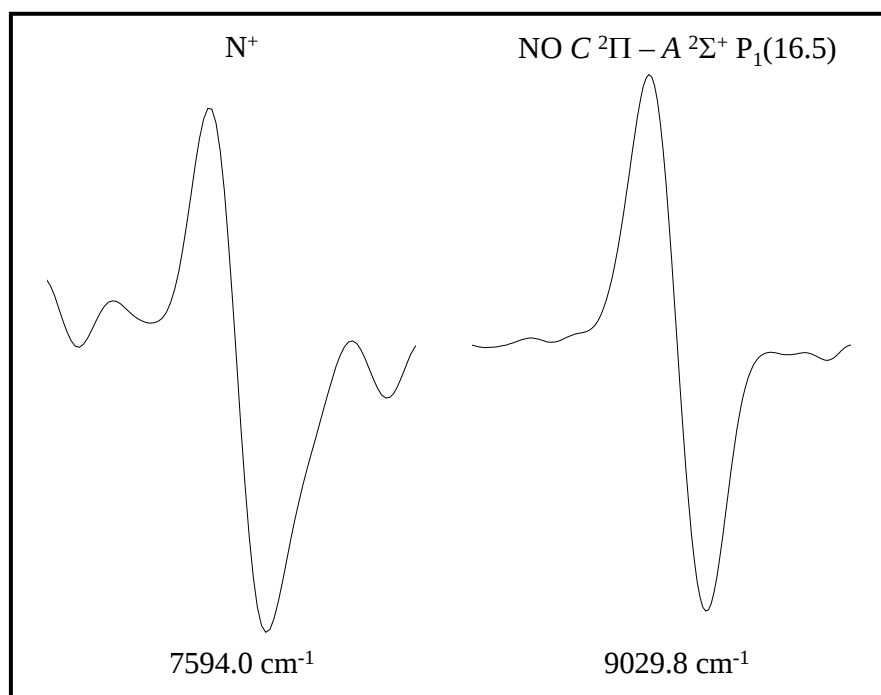


Figure 2.16 Exemple de profils de raies en modulation de vitesse. La raie de gauche appartient à l'atome ionisé N^+ . La raie de droite correspond à une transition rovibronique entre états de Rydberg du radical stable NO.

a- Investigations expérimentales.

Après s'être assuré que l'observation des transitions entre états de Rydberg de la molécule neutre NO sur les composantes sélectives de modulation de vitesse n'était pas liée à un phénomène instrumental, nous avons réalisé d'autres expériences afin de comprendre quelle pouvait en être l'origine.

Nous avons ainsi enregistré deux spectres classiques en courant continu, chacun correspondant à une polarité différente de la décharge. En étalonnant les spectres sur les raies de N_2 , il nous a été possible d'obtenir les valeurs des déplacements individuels apparents en nombre d'ondes, pour chacune des transitions de NO. Les valeurs obtenues, rapportées sur la **Figure 2.18**, sont systématiquement positives. Le sens de déplacement en fréquence est donc équivalent à celui d'une espèce cationique, ce qui est en accord avec le profil de raies représenté sur la **Figure 2.16**.

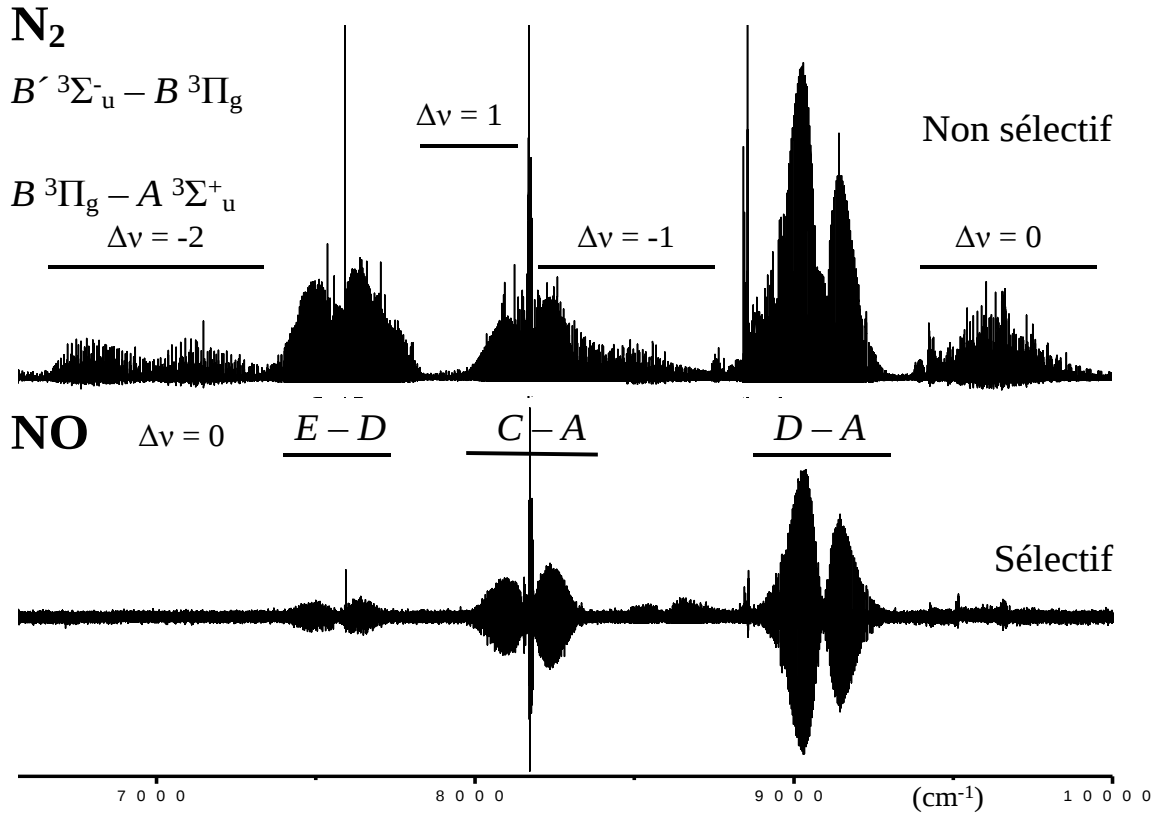


Figure 2.17 Spectre faisant usage de la double modulation avec modulation de vitesse d'une décharge dans N_2O+He . Les transitions rovibroniques entre états de Rydberg de NO apparaissent sur la composante sélective de modulation de vitesse, censée ne retenir que les signaux des espèces ionisées. (d'après Herbin et al., 2005).

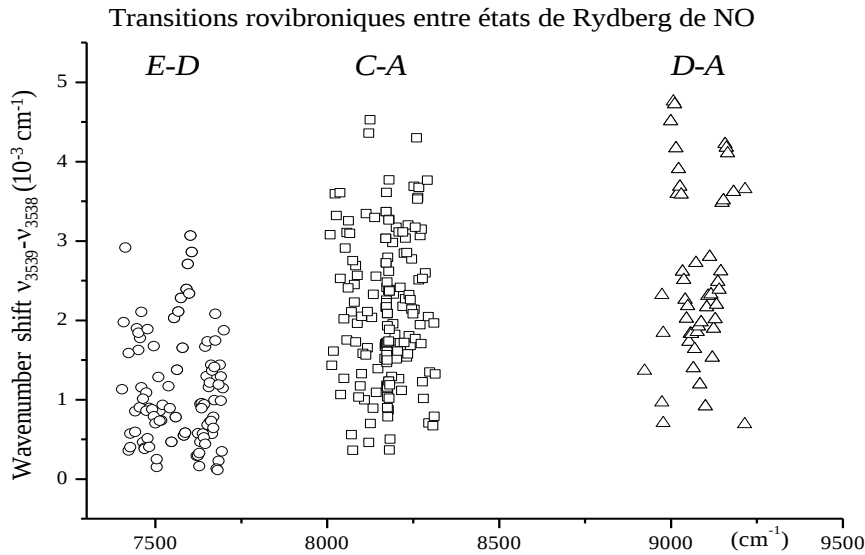


Figure 2.18 Déplacements apparents des raies individuelles des bandes (0 - 0) des transitions $E^2\Sigma^+ - D^2\Sigma^+$, $C^2\Pi - A^2\Sigma^+$ et $D^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de NO. Le signe du décalage systématique en nombre d'ondes correspond à celui d'un cation, ce qui est en accord avec le profil de raies représenté sur la Figure 2.16. Les valeurs moyennes des déplacements sont approximativement de : $1.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour la transition E - D, $2.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour la transition C - A et $3.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour la transition D - A. (d'après Herbin et al., 2005).

-L'influence de la composition des gaz introduits dans la décharge a été examinée. Nous avons testé les effets du gaz tampon en enregistrant un spectre d'une décharge dans N_2O seul. Cette expérience montre que l'hélium n'influence pas le déplacement Doppler.

-Nous avons enregistré un spectre d'une décharge dans NO/He . Mais aucune signature spectrale moléculaire n'est observée sur les composantes sélectives de modulation de vitesse.

-Nous avons ensuite sondé la région spectrale $1800 - 6500 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre révèle les bandes intenses de vibration-rotation de NO dans l'état électronique fondamental $X^2\Pi$ et de N_2O qui ne sont observées que dans la composante non sélective. Le décalage Doppler n'implique donc que la molécule NO dans des états de Rydberg.

-Nous avons également recherché l'ion NO^+ qui présente une bande d'émission intense $b^3\Pi - a^3\Sigma^+$ autour de 6000 cm^{-1} (Huber et Vervloet, 1991). Nous avons alors utilisé un filtre optique restreignant le domaine spectral à la zone $5800 - 6200 \text{ cm}^{-1}$. Malgré la qualité de ce spectre, aucun signal appartenant à l'ion NO^+ n'a pu être observé.

En résumé, seules les transitions rovibroniques entre états de Rydberg du radical NO subissent un déplacement systématique en nombre d'ondes, de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} . Le déplacement, dépendant de la polarité du courant électrique, correspond à celui d'une particule chargée positivement. Le gaz tampon (He) n'a pas d'influence sur l'apparition du déplacement Doppler. Ce dernier est toutefois dépendant du gaz précurseur utilisé, puisqu'il n'est pas observé pour le mélange gazeux NO/He .

b- Eléments d'explication.

Le fait que le décalage en nombre d'ondes des transitions rovibroniques de NO soit dépendant de la polarité de la décharge, écarte toute éventualité d'une implication de phénomènes liés à un déplacement de niveaux d'énergie ou de dédoublement des raies, comme cela serait le cas pour des processus tels que des collisions ou effet Stark (Herzberg, 1950). Le déplacement en fréquence est donc bien la conséquence de l'effet Doppler induit par l'acquisition d'une vitesse de dérive de NO .

De même, comme le comportement de NO dans des états de Rydberg est semblable à celui d'une particule chargée positivement, le déplacement Doppler ne peut pas provenir d'un transfert de quantité de mouvement par collisions avec les électrons présents dans la décharge.

Enfin, l'existence du déplacement spectral est liée au gaz précurseur utilisé. Ceci implique que les éventuelles caractéristiques physiques intrinsèques de la molécule NO dans des états de Rydberg ne peuvent expliquer à elles seules l'acquisition d'un mouvement de dérive au sein de la décharge. Ceci nous permet d'écarter l'hypothèse d'une recombinaison dissociative avec intermédiaire ionique. Ce phénomène aurait pu s'expliquer dans notre cas par le fait que

NO^+ acquiert un mouvement de dérive sous l'effet du champ électrique, puis se recombine par la capture d'un électron en NO excité (états de Rydberg), ce dernier, conservant alors une partie de la quantité de mouvement de l'ion parent.

c- Interprétation.

La totalité de ces résultats expérimentaux peut être expliquée de façon cohérente par l'hypothèse que le déplacement Doppler de NO dans des états de Rydberg est induit par un transfert de quantité de mouvement provenant des processus de collisions ion positif–neutre.

Le potentiel d'interaction entre un ion et une molécule polaire est donné par *Moran et Hamill, 1963*: $V(r, \theta) = -\alpha q^2/2r^4 - \mu q \cos\theta/r^2$, où r est la distance ion-dipôle, q est la charge de l'ion, α et μ sont respectivement la polarisabilité et le moment dipolaire de la molécule neutre et θ est l'angle entre le dipôle et les directions ion-dipôle. Ce potentiel d'interaction est donc à longue portée.

Les moments dipolaires et la polarisabilité des états de Rydberg sont couramment plus important que ceux des états de valence. En particulier, les références (*Walch et Goddard, 1975* ; *Drabbels et Wodtke, 1996*) donnent respectivement $\mu(\text{NO}, X^2\Pi (\nu=1)) = 0.141 \text{ D}$ et $\mu(\text{NO}, D^2\Sigma^+) = 2.21 \text{ D}$. Ceci accroît les sections efficaces de collisions.

En outre, les orbitales moléculaires des états de Rydberg sont plus diffuses (orbites elliptiques) que celles des états de valences et la durée de vie des états de Rydberg de NO augmente avec la présence d'un champ électrique, ce qui diminue l'efficacité des phénomènes de dissociation et d'ionisation et augmente les probabilités de collision avant émission (*Vrakking, 1995 et 1997*).

Nous supposons donc que l'ion mis en jeu dans la collision pourrait être N_2O^+ , bien que nous n'ayons pas pu le sonder expérimentalement. En effet, ses bandes intenses de vibration de l'état fondamental $X^2\Pi$ se situent en dessous de 1750 cm^{-1} (*Gritli et al., 1993*), alors que sa première transition vibronique $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ est visible au-delà de 26000 cm^{-1} (*Fellows et Vervloet, 2001*), ces deux régions spectrales ne nous sont pas accessibles aisément d'un point de vue instrumental.

Cette explication est confortée par le fait que pour une décharge dans N_2O , l'ion majoritairement formé est N_2O^+ (*Date et al., 1999 a et b* ; *Los Arcos et al., 1998 et 2000* ; *Zecca et al., 2003*). De même, les sections efficaces d'ionisation par impact électronique dans la gamme d'énergie accessible dans la source, c'est-à-dire autour de 20 eV , rapportées dans la littérature (*Straub et al., 1996* ; *Lopez et al., 2002* ; *Zecca et al., 2003*) donnent : $\sigma(\text{N}_2\text{O}) = 0.5\text{--}0.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 > \sigma(\text{NO}) = 0.4\text{--}0.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 > \sigma(\text{N}_2) = 0.218 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$. Ceci pourrait expliquer que les déplacements Doppler de NO ne sont pas observés pour la décharge dans NO/He.

d- Profil de raies en modulation de vitesse.

La forme de raie obtenue en utilisant la technique de modulation de vitesse en est une caractéristique essentielle, car en plus des informations classiques (fréquence centrale, intensité, température de translation) son étude permet d'accéder à la valeur du déplacement Doppler de la molécule (normalement chargée) et donc à la mobilité des ions voir à la valeur du champ électrique.

Farley *et al.* (1991) ont ainsi montré que la forme de raie obtenue était dépendante de l'indice de modulation M . Ce dernier est défini comme : $M = \delta\nu / \Delta\nu$, où $\delta\nu$ est le déplacement Doppler (en cm^{-1}) et $\Delta\nu_D$ est la demi-largeur Doppler à mi-hauteur (en cm^{-1}), avec $\Delta\nu_D = \sqrt{8 \ln 2} \nu_0 \sqrt{\frac{kT}{Mc^2}}$, où T est la température translationnelle effective (K), c la vitesse de la lumière (m.s^{-1}), k la constante de Boltzmann (J.K^{-1}) et M la masse molaire (g.mol^{-1}). Dans les conditions de décharge généralement utilisées pour les expériences spectroscopiques utilisant la modulation de vitesse, il existe deux contributions à la vitesse des ions : le mouvement d'agitation thermique aléatoire et la vitesse de dérive systématique selon l'axe du champ électrique dans la décharge.

Dans notre cas, le déplacement Doppler n'est pas directement lié à l'acquisition d'une vitesse de dérive de la molécule par l'application d'un courant électrique, mais provient d'un processus collisionnel. Nous ne pouvons donc pas négliger l'élargissement par collision.

Nous avons considéré qu'un profil adapté était composé d'un profil de Gauss auquel est ajouté un facteur d'élargissement collisionnel γ_L . Le profil retenu d'une raie d'émission $h(\nu)$ provenant de molécules de NO dans des états de Rydberg ayant subies une collision s'écrit dans ce cas pour le spectre classique :

$$h(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} S' \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2\right) + \sum_{i=0,10} g_i(\nu) + \sum_{i=0,10} k_i(\nu) \quad (2.49)$$

$$\text{avec } g_i(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} S'' \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0 + \delta\nu_i}{\Delta\nu_L}\right)^2\right)$$

$$k_i(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} S'' \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0 - \delta\nu_i}{\Delta\nu_L}\right)^2\right)$$

où $\Delta\nu_L = \Delta\nu_D + \gamma_L$.

Les raies de NO issues de la composante sélective de modulation de vitesse sont supposées être constituées de la différence entre la somme des profils $g_i(\nu)$ déplacés dans des sens opposés. Leur profil $f'(\nu)$ s'écrit alors :

$$f'(\nu) = \frac{S''}{\Delta \nu_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \sum_{i=0,10} \left[\exp \left(-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0 - \delta \nu_i}{\Delta \nu_L} \right)^2 \right) - \exp \left(-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0 + \delta \nu_i}{\Delta \nu_L} \right)^2 \right) \right] \quad (2.50)$$

A partir des profils explicités ci-dessus, nous avons réalisé un ajustement simultané des profils de raies expérimentales des composantes sélective et non-sélective, à l'aide d'un programme de moindres-carrés non linéaires. Les données initiales pour l'ajustement, sont le profil Doppler, le profil expérimental d'une raie de NO de la composante sélective et celui de la même raie pour la composante non sélective.

Les paramètres laissés libres et déterminés par le calcul sont alors : le déplacement Doppler maximum $\delta \nu_{\max}$, l'intensité de la raie en modulation de vitesse, la demi-largeur à mi-hauteur $\Delta \nu_L$, le centre de la raie ν_0 , l'intensité du profil non déplacé et l'intensité de la modulation interne.

Nous avons effectué l'ajustement individuel du profil des raies de la bande (0 – 0) de la transition C – A de NO, dont un exemple est donné sur la **Figure 2.19**.

L'ajustement réalisé par notre calcul montre que ce modèle permet de reproduire de façon satisfaisante le profil des raies déplacées de NO. En effet, les différences (observées-calculées) des points constituant le profil, dont un exemple est reporté sur la **Figure 2.19**, sont inférieures à 5%. Les valeurs des paramètres obtenus pour l'ensemble des raies ajustées sont cohérentes et fournissent notamment une estimation du déplacement Doppler maximum de $8.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Cet ordre de grandeur correspond à une vitesse de dérive maximum, donnée par l'équation : $V_d = \frac{\delta \nu}{\nu} c$, de NO après le choc, de l'ordre de 300 m.s^{-1} . Cette valeur de la

vitesse de dérive est tout à fait compatible avec celles reportées dans la littérature concernant la vitesse induite par un champ électrique acquise par des ions tels que ArH^+ ($V_d \approx 180 \text{ m.s}^{-1}$) (Picqué, 1999) ou N_2^+ ($V_d \approx 408 \text{ m.s}^{-1}$) (Hong et Miller, 1994) et la vitesse de dérive de H_2 après impact électronique ($V_d \approx 293 \text{ m.s}^{-1}$) (Hong et Miller, 1995).

De plus, le rapport d'intensité entre la somme des profils déplacés et la somme des profils déplacés et non déplacé fournit une estimation de la proportion de molécules de NO dans l'état C qui subissent une collision, qui est ici de l'ordre de 20%.

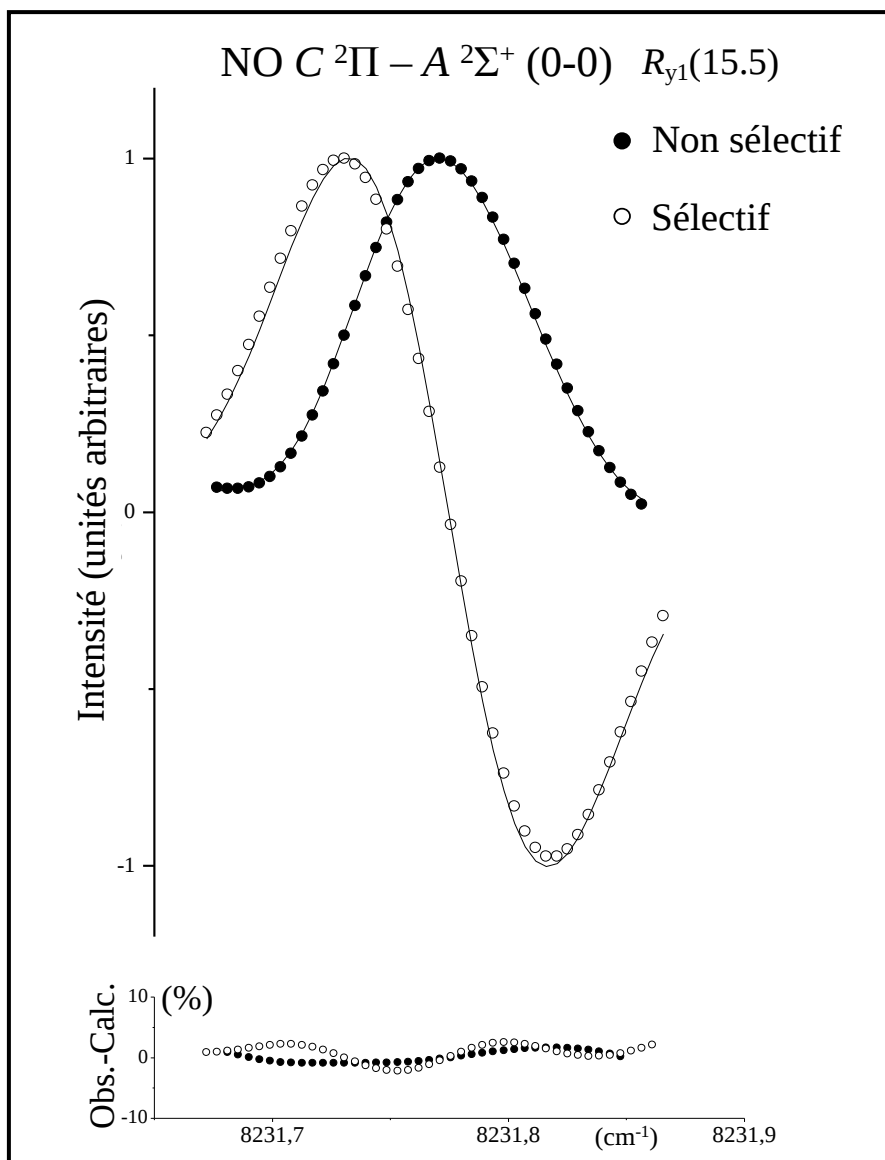


Figure 2.19 Ajustement de la raie $R_{y1}(15.5)$ de la transition $C - A (0 - 0)$ de NO . Les profils sélectifs et non sélectifs sont normalisés. Le trait continu représente les profils calculés. Les écarts relatifs des points constituant les profils sont inférieurs à 5%. Quatre autres raies de la transition $C - A (0 - 0)$ ont également été ajustées et donnent une approximation du déplacement Doppler maximum de $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. (d'après Herbin et al., 2005).

2.2.3 Méthodes ultrasensibles.

Parmi les diverses techniques de haute sensibilité, les expériences de spectroscopie d'absorption sont particulièrement bien adaptées à l'étude à haute résolution d'espèces moléculaires en phase gazeuse. En effet, celles-ci s'appliquent à tout type d'espèces moléculaires et atomiques en discriminant, par exemple, de façon non ambiguë les particules détectées de leurs isotopologues. Elles peuvent fournir également des mesures quantitatives

telles que la concentration, la température ou la pression. De plus, comparées à des techniques très sensibles telles que la spectroscopie de masse ou la chromatographie en phase gazeuse, elles présentent l'avantage d'être non-intrusives et permettent de sonder *in-situ* et localement les milieux. De ce fait, les techniques de spectroscopie d'absorption apparaissent aujourd'hui comme un thème de recherche et de développement instrumental, aussi bien qu'un outil prisé pour les études de laboratoire ou de terrain.

De telles méthodes sont basées sur la mesure de l'absorption d'une lumière émise à travers un milieu absorbant, qui est gouvernée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)L] \quad (2.51)$$

avec $I_0(\nu)$ le flux de lumière incidente, $I_t(\nu)$ est le flux de lumière transmise, $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption de l'échantillon sondé et L est la longueur du parcours optique à travers l'absorbant. Le signal d'absorption que l'on mesure est alors défini comme étant :

$$I_{\text{abs}}(\nu) = I_0(\nu) - I_t(\nu) = I_0(\nu) (1 - \exp(-\alpha(\nu)L)) \quad (2.52)$$

Le coefficient d'absorption étant uniquement dépendant de la nature du gaz, il apparaît, d'après l'équation 2.52, qu'une expérience performante de spectroscopie d'absorption doit reposer sur une source de lumière intense devant traverser l'échantillon sur une distance la plus grande possible.

La limite de détection est donnée par le plus petit coefficient d'absorption $\alpha_{\min}(\nu)$ détectable. Or, si le coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ est petit, l'équation 2.52 s'écrit :

$$I_{\text{abs}}(\nu) = I_0(\nu) \alpha(\nu) L \quad (2.53)$$

Dans ce cas, l'intensité du signal d'absorption est proche du niveau du bruit : $I_{\text{abs}}(\nu) \approx B$ et le signal mesuré S est égal à $I_0(\nu)$. La limite de détection est alors décrite par la relation :

$$\alpha_{\min}(\nu) = \Delta I(\nu) / (I_0(\nu) \times L) = 1 / (L \times S/B) \quad (2.54)$$

où S/B est le rapport signal-sur-bruit du spectre obtenu.

On voit alors, à partir de l'équation 2.54, qu'une bonne sensibilité pour la mesure du coefficient d'absorption $\alpha_{\min}(\nu)$ peut être obtenue en améliorant le rapport signal-sur-bruit (S/B), notamment à l'aide de méthodes de réduction du bruit telle que la technique de modulation de fréquence (Ye *et al.*, 1998) et/ou en augmentant la longueur d'absorption L . Une méthode spectroscopique est généralement considérée comme très sensible lorsqu'elle permet d'atteindre des limites de sensibilités inférieures à 10^{-8} cm^{-1} .

Ainsi, l'utilisation d'une cuve à réflexions multiples est une méthode classique permettant d'étendre la longueur d'absorption jusqu'à des distances de l'ordre du kilomètre (Ballard *et al.*, 1994 ; Zobov *et al.*, 2000 ; Schermaul *et al.*, 2001). Celle-ci repose sur une cuve multipassage à l'intérieur de laquelle le faisceau lumineux, provenant de la source, effectue plusieurs allers et retours entre des miroirs. Ces expériences nécessitent donc l'emploi de miroirs d'excellente qualité avec des taux de réflectivité très importants. De plus, les cuves

utilisées sont généralement longues (d'une dizaine de mètres) avec des diamètres d'environ un mètre (Ballard et al., 1994). Ceci, hormis l'inconvénient provenant de l'encombrement d'un tel dispositif, rend difficile la détermination avec précision des conditions de température et de pression du gaz étudié, ce dernier devant être introduit en grande quantité dans la cuve.

D'autres méthodes de spectroscopie d'absorption ultrasensible sont également basées sur l'accroissement du trajet optique. Ainsi, de très grandes longueurs d'absorption peuvent être atteintes à l'aide de cavités optiques de haute finesse, telles que celles qui sont employées par la méthode dite "Cavity RingDown Spectroscopy (CRDS)" (Romanini et Lehman, 1993 ; Berden et al., 2000 ; Ball et al., 2001). Ici, un absorbant est placé à l'intérieur d'une cavité passive qui est traversée par une brève impulsion laser. La lumière est stockée dans la cavité formée de deux miroirs de haute réflectivité (>99.5 %) pendant quelques microsecondes durant laquelle elle effectue plusieurs centaines d'aller-retour. La décroissance exponentielle de l'intensité du signal en fonction du temps est reliée au coefficient d'absorption de l'échantillon. Le taux de décroissance est alors dépendant de la qualité des miroirs et de la longueur de la cavité. Actuellement, des longueurs d'absorption de plusieurs dizaines de kilomètres sont obtenues par la technique CRDS. Néanmoins, celle-ci, généralement basée sur l'emploi de lasers mono-modes accordables, fonctionne le plus souvent dans le visible. L'exploration spectrale est donc séquentielle, car elle s'effectue par le balayage en longueur d'onde du laser utilisé, ce qui rend difficile la couverture de domaines spectraux étendus. De plus, la sensibilité de la CRDS dépend principalement des pertes de la cavité qui sont liées à la qualité des miroirs.

Afin de pallier cette difficulté, une solution consiste à compenser la perte de photons après chaque aller-retour dans la cavité grâce à l'utilisation d'un laser dont le milieu amplificateur présente un profil de gain large bande. Cette autre méthode expérimentale appelée Spectroscopie d'Absorption Intra Cavité Laser (ICLAS) (Baev et al., 1999) permet d'obtenir des longueurs d'absorption de plusieurs centaines de kilomètres. L'ICLAS présente l'avantage, par rapport notamment à la CRDS, de faciliter l'observation de larges domaines spectraux. L'insertion d'une cuve ou d'autres types de matériels, comme un tube à décharge, à l'intérieur de la cavité est également possible.

2.2.3.1 Méthode ICLAS.

Le principe de la technique d'absorption intra cavité laser (ICLAS) (Baev et al., 1999), schématisé sur la **Figure 2.20**, consiste à placer l'échantillon à analyser à l'intérieur d'une cavité laser dont le milieu amplificateur a un profil de gain large bande. Grâce aux propriétés de la dynamique de démarrage des lasers fortement multimodes, les pertes optiques qui varient lentement avec la longueur d'onde (c'est-à-dire les pertes par réflexion sur les miroirs) sont compensées. A l'inverse les pertes sélectives en longueur d'onde, soient les raies fines des absorbants intracavité ne le sont pas. Ces dernières vont alors "pousser" sur le spectre laser, avec une loi de Beer-Lambert équivalente (équation 2.55), en fonction du temps de génération t_g du laser depuis son démarrage. La longueur équivalente d'absorption s'écrit alors simplement : $L_{eq}=c.t_g$ où c est la vitesse de la lumière. Il est ainsi aisé d'obtenir des

longueurs d'absorption équivalentes de plusieurs centaines de kilomètres : on peut considérer que la cavité laser se comporte comme une cuve multipassage active, dont les pertes par réflexion sur les miroirs sont compensées par l'amplification laser.

Afin d'initier la dynamique spectro-temporelle, le laser est pompé alternativement en dessous et au-dessus de son seuil à l'aide d'un modulateur acousto-optique, ou en modulant la puissance du faisceau de pompage. Pour une impulsion donnée, l'intensité du spectre en fonction du nombre d'ondes ν et du temps de génération t_g , qui est la durée entre le début de l'impulsion laser et le moment d'observation, suit l'équation suivante :

$$I(\nu, t_g) = \left(\frac{I_0(\nu)}{\Delta\nu} \right) \sqrt{\frac{\Gamma t_g}{\pi}} \exp \left(- \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} \right)^2 \Gamma t_g \right) \exp(-\alpha(\nu)L) \quad (2.55)$$

où $\Gamma = 1/\tau$ est l'inverse de la durée de vie d'un photon dans la cavité, ν_0 est le centre du profil de gain laser, $\Delta\nu$ est la largeur de ce profil, L est la longueur d'absorption et $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption des raies des espèces (moléculaires et/ou atomiques) présentes dans la cavité.

Le terme en $\exp \left(- \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} \right)^2 \Gamma t_g \right)$ représente l'enveloppe gaussienne de la raie laser qui sert de fond continu à la spectroscopie d'absorption. D'après l'équation 2.55, son amplitude croît alors en $\sqrt{t_g}$. L'intervalle entre les modes du laser est en pratique suffisamment rapproché pour ne pas être résolu spectralement, l'enveloppe du gain laser apparaît alors comme un continuum. L'intensité des modes dont la fréquence est proche du centre du profil de gain laser ν_0 augmente plus rapidement que celle des modes latéraux. La largeur de l'enveloppe spectrale s'affine en $1/\sqrt{t_g}$, comme l'illustre la **Figure 2.21**. Les raies d'absorption suivent alors une évolution qui est déterminée par le terme en $\exp(-\alpha(\nu)L)$ de l'équation 2.55 avec $L = L_{eq}$.

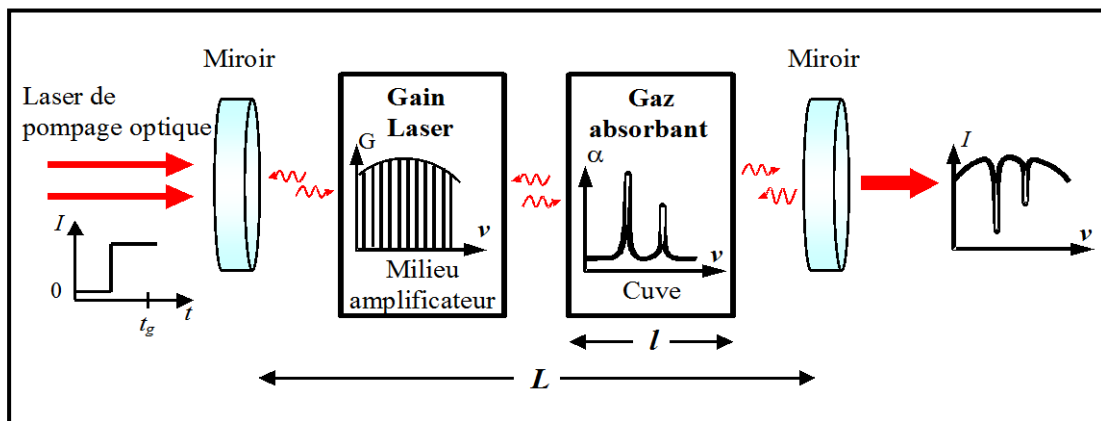


Figure 2.20 Schéma de principe d'une expérience de spectroscopie d'Absorption Intra Cavité Laser. Quand une cuve est insérée dans la cavité laser, la longueur équivalente d'absorption est donnée par : $L_{eq} = \frac{l}{L} ct_g$.

Dans la pratique, le laser multimode est utilisé en mode quasi continu de manière répétitive, ce qui rend possible l'accumulation d'un grand nombre d'impulsions laser. En faisant une moyenne sur l'ensemble des impulsions, on améliore ainsi le rapport signal-sur-bruit. Toutefois, l'émission laser est suffisamment sensible aux pertes intracavité pour que des réflexions sur des particules de poussières, des imperfections sur les surfaces optiques ou des franges étalons, entraînent l'apparition d'un ou plusieurs signaux périodiques parasites qui se superposent aux spectres d'absorption. Ceux-ci réduisent le rapport signal-sur-bruit.

En ICLAS, il est également assez simple d'insérer une cuve contenant un gaz absorbant à l'intérieur de la cavité. Les fenêtres de la cuve doivent alors être positionnées à l'angle de Brewster. La longueur d'absorption équivalente est alors donnée par la formule : $L_{eq} = \frac{l}{L} ct_g$, avec L la longueur de la cavité et l la longueur de la cuve. La source laser étant très fortement multimode, le spectre d'absorption résultant doit ensuite être mesuré à l'aide d'un interféromètre de Fourier ou d'un élément dispersif du type spectromètre à réseau.

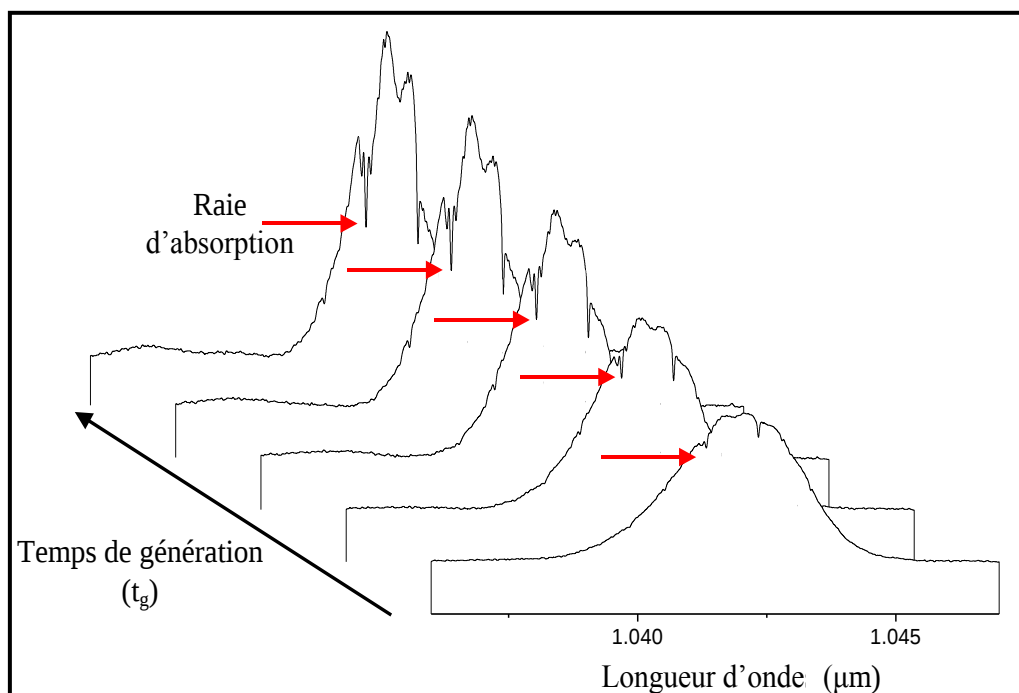


Figure 2.21 Exemple de l'évolution des spectres par la technique ICLAS. La ligne de base du spectre s'affine et les raies d'absorption apparaissent et s'intensifient avec le temps de génération (t_g).

2.2.3.2 Spectroscopie de Fourier résolue en temps.

La spectroscopie par transformation de Fourier résolue en temps permet l'étude de phénomènes dynamiques de sources lumineuses dont l'émission est variable périodiquement au cours du temps, en bénéficiant des avantages de la spectroscopie par transformation de

Fourier et en particulier de la large couverture spectrale d'observation. La SFRT a été largement utilisée à basse et moyenne résolution spectrale, notamment pour déterminer des sections efficaces de collisions (*Hartland et al.*, 1993), des distributions d'énergie, des températures et populations vibrationnelles ou rotationnelles (*Aker et Sloan*, 1986 ; *Fletcher et Leone*, 1988 ; *Linder et al.*, 1998 ; *Pibel et al.*, 1998) de molécules instables, ou encore la détermination de constantes et de mécanismes réactionnels (*Domingo et al.*, 1997).

Les premiers spectres résolus en temps à haute résolution spectrale, correspondant à la largeur Doppler des raies (0.03 cm^{-1}), et une résolution temporelle de l'ordre de $3 \text{ }\mu\text{s}$ ont été enregistrés à partir de l'adaptation d'un interféromètre de type Connes (*Durry et Guelachvili*, 1994).

Les détails de la mise en œuvre et de l'instrumentation relatifs à la spectroscopie de Fourier résolue en temps à haute résolution spectrale, ainsi que ses limitations techniques et fondamentales sont fournis dans les références (*Picqué et Guelachvili*, 2000). Nous nous contentons ici de n'en présenter que le principe général de fonctionnement qui est schématisé sur la **Figure 2.22**.

A une position du miroir mobile donnée, correspondant à une valeur de différence de marche δ_i , la source de lumière est excitée et le signal interférométrique de son émission/absorption est échantillonné dans le temps ($t_1, t_2 \dots t_n$). Il est possible d'additionner plusieurs excitations de la source pour une même valeur de différence de marche, ce qui permet d'améliorer le rapport signal-sur-bruit. Les intensités de l'interférogramme à tous les t_i sont alors enregistrées, ce qui permet d'obtenir un groupe de données $\{(t_1 ; \delta_i), (t_2 ; \delta_i) \dots (t_n ; \delta_i)\}$. Le miroir mobile de l'interféromètre est ensuite positionné au pas suivant, où la même opération est renouvelée, et ainsi de suite jusqu'à la différence de marche maximale.

A la fin de l'expérience, l'ensemble des signaux (émission/absorption) de la source correspondant à toutes les positions du miroir mobile et à tous les échantillons temporels, sont obtenus. Ces données peuvent alors être transformées en une série de composantes temporelles d'un interférogramme, dont chacune d'elles correspond à la totalité des positions du miroir mobile pour un même échantillon temporel : $t_i (\delta_1 \delta_2 \dots \delta_N)$. Nous obtenons alors autant d'interférogrammes que d'échantillons temporels t_i . L'intervalle de temps entre deux échantillons temporels consécutifs constitue la limite de résolution temporelle.

La transformée de Fourier de l'interférogramme complet donne un spectre dit "résolu en temps", dont un exemple est représenté sur la **Figure 2.23**, où chacune des composantes temporelles est caractéristique du signal d'émission/absorption de la source à un instant donné et bénéficie des avantages de la spectroscopie par transformation de Fourier classique.

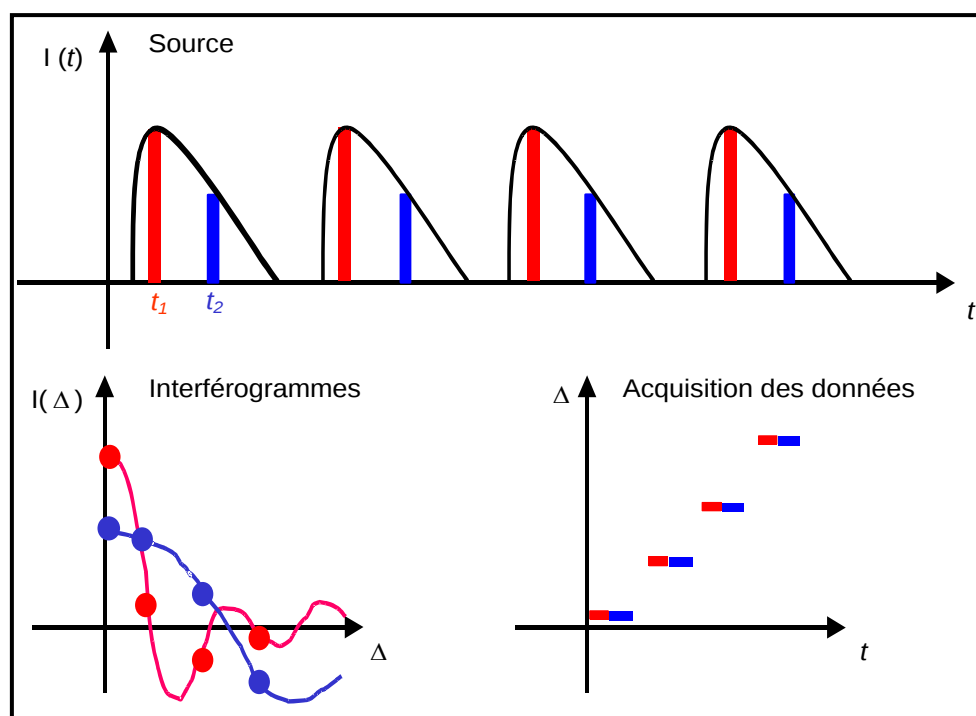


Figure 2.22 Principe de la SFRT en mode "pas-à-pas". La source de lumière varie avec le temps de façon reproductible. A chaque valeur de pas de différence de marche (Δ) fixé, une série de n (ici $n=2$ pour plus de clarté) échantillons temporels sont enregistrés. Cette opération est répétée de manière identique jusqu'à la différence de marche maximum. Une fois l'acquisition terminée, tous les échantillons temporels sont réarrangés afin de constituer des séries de n interférogrammes indépendants dont chacun d'eux reporte l'information spectrale de la source à un temps donné de la procédure d'échantillonnage temporel.

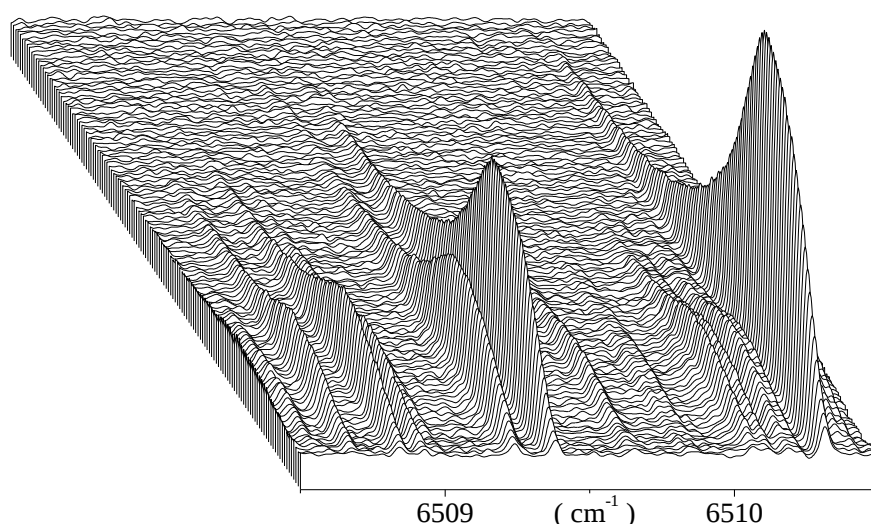


Figure 2.23 Portion d'un spectre d'émission en SFRT d'une décharge micro ondes dans N_2 . 128 composantes temporelles présentant chacune toutes les caractéristiques d'un spectre de Fourier classique sont enregistrées en une seule expérience avec des limites de résolution temporelle et spectrale respectivement de $1.6 \mu s$ et $28.10^{-3} cm^{-1}$.

2.2.3.3 Couplage ICLAS-SFRT.

Le principe du couplage des techniques expérimentales SFRT et ICLAS, dont un schéma de principe est représenté sur la **Figure 2.24**, consiste à considérer comme source l'émission laser. Afin d'assurer la condition de répétabilité de la source, induite par la SFRT, l'émission du laser est obtenue par un pompage optique pulsé. Le logiciel de pilotage permet ensuite de synchroniser l'échantillonnage temporel avec la dynamique d'émission du laser.

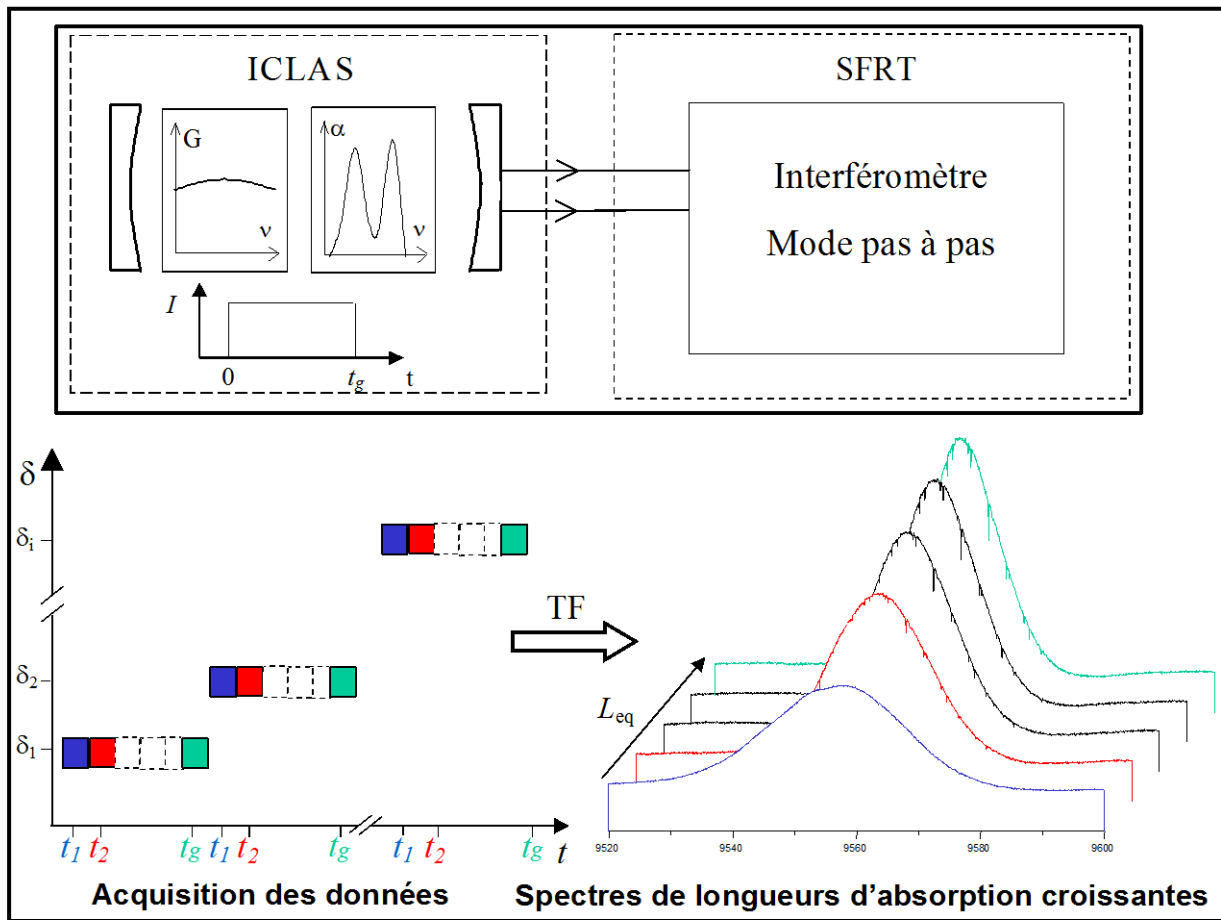


Figure 2.24 Schéma de principe de l'enregistrement de spectres ICLAS-SFRT.

Pour un pas de différence de marche Δ donné, la lumière du laser est échantillonnée dans le temps. Dans le cas d'une application de la spectroscopie de Fourier résolue en temps à des expériences ICLAS-SFRT, il ne s'agit pas d'utiliser un instrument d'analyse de phénomènes dynamiques à des fins d'études cinétiques. De façon usuelle, le nombre de composantes temporelles est limité à 64 et l'intervalle temporel entre deux composantes consécutives à 3.2 μ s. Chaque composante temporelle de l'interférogramme complet est typiquement obtenue après 64 co-additions. Nous obtenons alors autant d'interférogrammes que d'échantillons temporels, or comme la longueur d'absorption des spectres ICLAS est

proportionnelle au temps de génération t_g , cela revient donc à échantillonner des longueurs d'absorption croissantes.

Ainsi, à la fin d'une expérience ICLAS-SFRT, nous obtenons une série de spectres rigoureusement identiques en terme de conditions expérimentales et dont le seul paramètre qui varie est la longueur d'absorption qui est en progression linéaire jusqu'à une valeur fixée par le temps de saturation t_s , soit en pratique plusieurs centaines de kilomètres, pour une étendue spectrale qui n'est limitée que par l'émission du laser fortement multimode utilisé.

La réunion des méthodes ICLAS et SFRT rassemble les avantages de ces deux techniques. Ainsi, de très grandes longueurs d'absorption dont résulte une grande sensibilité et la possibilité de ne travailler qu'avec de très faibles quantités d'échantillon sont les intérêts principaux d'ICLAS. La technique SFRT permet, quant à elle, de disposer en une seule expérience d'un ensemble de spectres présentant des longueurs différentes d'absorption, mesurées avec précision, pour un échantillon observé dans des conditions de pression et de température identiques. Les effets systématiques sont ainsi réduits et l'interprétation des spectres est facilitée et plus précise. L'ensemble du domaine spectral couvert par la zone d'émission du laser peut être exploré à haute résolution spectrale en une seule expérience. Les mesures de profils de raies sont également d'excellente qualité et permettent d'envisager la détermination de paramètres spectroscopiques autres que les positions de raies.

2.2.3.4 Dispositif expérimental.

L'utilisation de la technique ICLAS dans le domaine spectral infrarouge au-delà de $2.5\ \mu\text{m}$ ($4000\ \text{cm}^{-1}$), n'a été démontrée qu'une seule fois par l'enregistrement d'un spectre de l'atmosphère d'un laboratoire (Baev *et al.*, 1986), à partir d'un laser à centre coloré KCl:Li Fa(II). Ce spectre, enregistré entre 3787.9 et $3793.6\ \text{cm}^{-1}$, présente des raies de H_2O et de CO_2 atmosphérique avec une sensibilité de $3.10^{-7}\ \text{cm}^{-1}$ ($L=30\ \text{km}$). Néanmoins, l'exploitation de ce dispositif expérimental a été limitée par la délicate mise en oeuvre de la cavité, dont le milieu amplificateur doit être refroidi par azote liquide à -30°C .

Pour le développement de la méthode ICLAS dans l'infrarouge, les matériaux laser du type $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ et autres Cr^{2+} -chalcogénures, qui possèdent des propriétés remarquables en terme de stabilité mécanique, chimique, de conductivité thermique ou encore de section efficace d'émission apparaissent très prometteurs (Sorokina, 2004). Ces derniers permettent d'accéder à l'infrarouge moyen entre 2 et $3.5\ \mu\text{m}$ (2850 et $5000\ \text{cm}^{-1}$), avec des gains homogènes larges bandes (Sorokina *et al.*, 2001). De plus, ils présentent les avantages de fonctionner à température ambiante, de pouvoir être pompés aisément avec des lasers à solide, des lasers à fibres ou des diodes lasers.

La source laser très fortement multimode utilisée est constituée d'un cristal ZnSe dopé en ion Cr^{2+} d'une longueur de $4\ \text{mm}$, dont les caractéristiques sont détaillées dans les références

(Sorokina et al., 2001 ; Sorokin et Sorokina, 2002). Ce cristal positionné à l'angle de Brewster est inséré sur un support en cuivre, ce dernier facilite le positionnement et permet le refroidissement du cristal par circulation d'eau. Un modulateur acousto-optique (AOM) permet d'établir la dynamique spectro-temporelle du laser avec un temps de montée de 0.5 μ s. Le faisceau de pompage optique, provenant d'une fibre laser dopée à l'erbium (Er^{3+}), est focalisé par une lentille sur le cristal. Ce dernier absorbe près de 85% du faisceau de pompage optique à 1.607 μ m (6223 cm^{-1}) et présente un maximum de section efficace d'émission de 1.10^{-18} cm^2 à 2.450 μ m (4082 cm^{-1}). La demi-largeur à mi-hauteur de la courbe de gain de ce laser est de l'ordre de 75 cm^{-1} .

La cavité laser en forme de X, qui est représentée sur la **Figure 2.25**, est formée de deux miroirs concaves (M_1 et M_3), d'un miroir plan (M_2) et d'un miroir de sortie (M_4), tous de haute réflectivité. Pour la région spectrale comprise entre 2.3 et 2.7 μ m (3700 et 4350 cm^{-1}), le coefficient de réflexion de ces miroirs est de 99.8%.

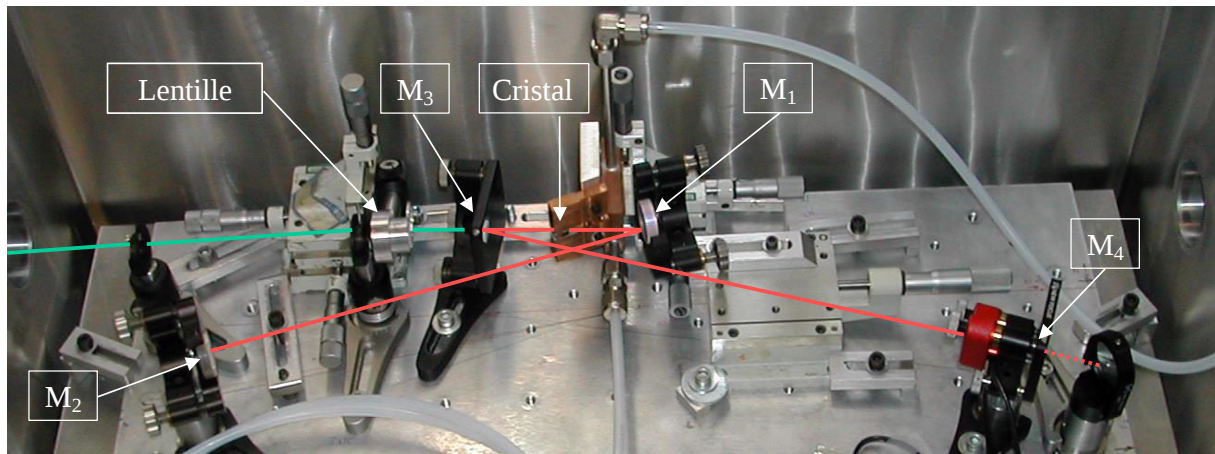


Figure 2.25 Cavité laser en forme de X. Le trait vert symbolise le faisceau de pompage à 1.607 μ m. Le trait plein rouge symbolise l'émission laser provenant du cristal $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Le trait en pointillé rouge correspond au faisceau transmis vers l'interféromètre.

Dans l'infrarouge, autour de 2.5 μ m, les raies d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique sont d'autant plus intenses que ce dispositif est très sensible. Dans le but d'éviter la saturation des spectres par ces transitions, la cavité laser est installée à l'intérieur d'une enceinte qui est mise sous vide. Cette enceinte, représentée sur la **Figure 2.26**, permet alors de faire fonctionner la cavité laser sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} torr. Elle permet également d'enregistrer des spectres de gaz "non-agressifs" sans avoir besoin d'insérer de cuve dans la cavité, ce qui a d'une part l'avantage d'accroître la longueur d'absorption (facteur de remplissage maximum, proche de 1) et d'autre part de diminuer les pertes éventuelles provenant des fenêtres de la cuve qui réduisent la largeur du domaine spectral couvert. Les miroirs M_2 et M_4 sont montés sur des supports motorisés afin de parfaire l'alignement optique une fois l'enceinte fermée. Le faisceau de pompage optique entre dans l'enceinte à travers une fenêtre en BK7, puis la lumière ressort par le biais du miroir de sortie (M_4) à travers une fenêtre en fluorine (CaF_2) avant de parvenir jusqu'à l'interféromètre. Ce

dernier est équipé d'une séparatrice en fluorine et de deux détecteurs InSb refroidis à l'azote liquide.

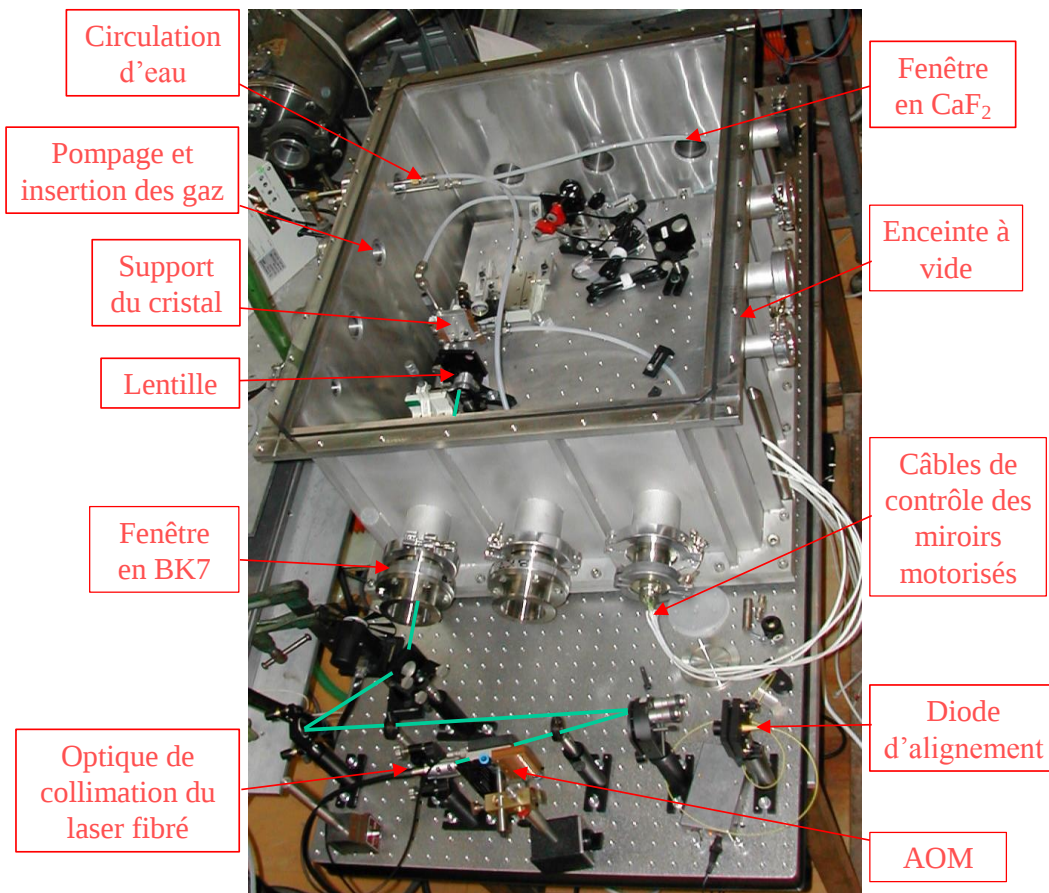


Figure 2.26 Enceinte à vide secondaire. Sur la partie haute de la figure on peut voir l'enceinte dans laquelle est introduite la cavité laser. Le trait vert symbolise le faisceau de pompage ($1.607 \mu\text{m}$) issu d'une fibre laser dopée en Er^{3+} , celui-ci traverse l'AOM puis entre dans l'enceinte à travers une fenêtre en BK7, puis la lumière ressort par le biais du miroir de sortie (M_4) à travers une fenêtre en fluorine (CaF_2) avant de parvenir jusqu'à l'interféromètre.

L'ensemble du dispositif expérimental ICLAS-SFRT est schématisé sur la **Figure 2.27**. Dans cette configuration, le laser fonctionne avec un seuil de 42 mW. Le taux de pompage : η , c'est à dire le rapport entre la puissance de pompage optique et la puissance de seuil d'émission du laser est de 1.2. Le modulateur acousto-optique est utilisé à une fréquence de 3.196 kHz et la durée de l'impulsion laser est de 160 μs . La variation du signal d'une impulsion à l'autre, qui est ici négligeable, est contrôlée par la détection de l'intensité totale du laser par un détecteur InSb, placé entre l'enceinte à vide et l'interféromètre et relié à un oscilloscope. Le gaz est introduit directement dans l'enceinte à vide à travers une vanne à aiguille et une jauge permet de mesurer avec précision la pression. La température de la pièce est mesurée avant et après chaque enregistrement d'un spectre résolu en temps d'une durée inférieure à une heure.

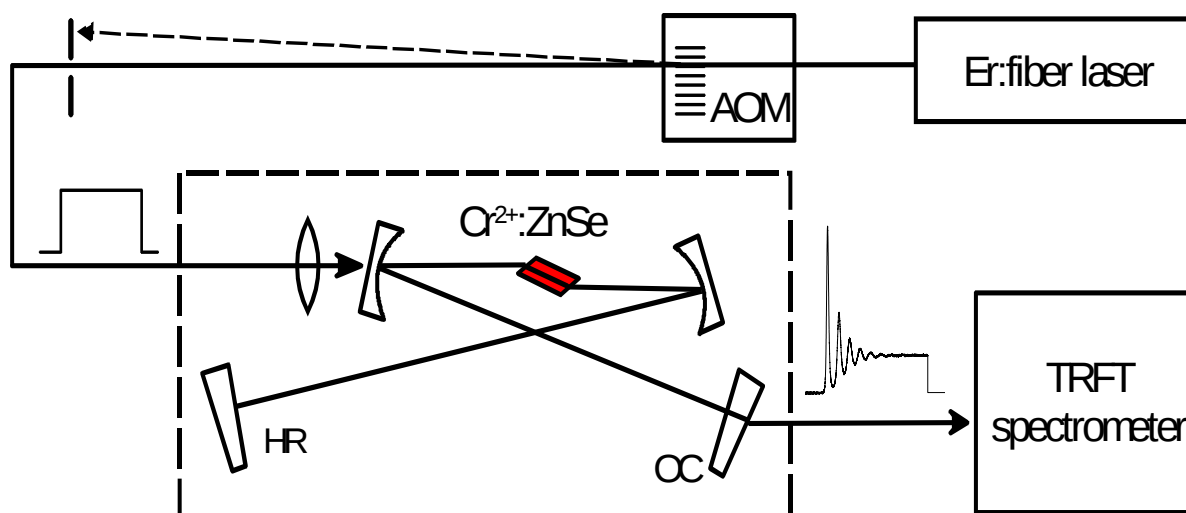


Figure 2.27 Schéma de l'expérience ICLAS-SFRT. Le rectangle en pointillé symbolise l'enceinte à vide.

2.2.3.5 Application à N₂O autour de 2.5 μ m.

L'objectif de ces travaux était de réaliser la première exploitation spectroscopique de ce dispositif expérimental en enregistrant des spectres ICLAS-SFRT de transitions faibles du protoxyde d'azote (N₂O).

L'étude spectroscopique de N₂O est ici motivée par l'intérêt atmosphérique de cette molécule. En effet, bien que présent en faible concentration ($5 \cdot 10^{-5}$ %, soit 300 ppb (Trogler, 1999)) dans l'atmosphère terrestre, le protoxyde d'azote joue un rôle essentiel dans les évolutions climatiques et les processus radiatifs. Il apparaît également comme étant avec CH₄ (méthane) et CO₂ (dioxyde de carbone) le plus important gaz à effet de serre et participe à la diminution de la couche d'ozone stratosphérique (Mei et al., 2004). Considéré comme un gaz "polluant" dont l'augmentation de la concentration est liée à l'activité humaine, il fait l'objet des mesures restrictives d'émission établies par le protocole de Kyoto, adopté en décembre 1997 par 154 pays, dont la France. Provenant principalement de l'industrie chimique et de la dénitrification des engrais utilisés dans l'exploitation agricole, c'est un gaz très stable dans la troposphère (<20km) où il possède une durée de vie moyenne comprise entre 120 et 150 ans (Lapinski et al., 2001). N₂O est donc un "traceur" atmosphérique principalement étudié dans l'infrarouge par des montages embarqués sur des ballons, des avions, ou des satellites.

L'identification et l'attribution des bandes vibrationnelles ont été simplifiées par les données rapportées dans cette région spectrale par Toth, 1991 et 1999 et Amiot et Guelachvili, 1974, mais également par la position en énergie des niveaux de vibration prédite par le modèle des polyades. En effet, les fréquences propres des oscillateurs harmoniques de ¹⁴N₂¹⁶O satisfont les relations approchées suivantes :

$$\omega_1 \approx 2 \omega_2 \text{ et } \omega_3 \approx 2 \omega_1 \approx \omega_1 + 2 \omega_2 \approx 4 \omega_2 \quad (2.56)$$

Ces relations entraînent que les énergies vibrationnelles des états ayant même valeur de pseudo-nombre quantique $n=2v_1+v_2+4v_3$ sont proches à l'ordre zéro et sont susceptibles d'être couplés entre eux. Les niveaux de même valeur de n se groupent alors en polyades (Nielsen, 1951 ; Amiot et Guelachvili, 1974, Herman et al., 1999). Le modèle énergétique des polyades a simplifié la recherche systématique de niveaux supérieurs mis en jeu dans les transitions faibles non encore observées expérimentalement de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ et de ses isotopologues secondaires, en facilitant l'attribution vibrationnelle, une fois que la valeur du centre de bande est déterminée.

Dans la région spectrale observée, apparaissent les bandes intenses de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, déjà répertoriées dans la base de données HITRAN : 03111–00001, 11111–00001, 12011–01101, 12211–01101 et 12212–01102, centrées respectivement à 3931.25, 4061.98, 4041.39 et 4053.69 cm^{-1} (Toth, 1991), ainsi que les bandes 11111–00001 et 11112–00001 des isotopologues 456 et 546, centrées respectivement à 3998.57 et 4022.29 cm^{-1} , précédemment observées par Amiot, 1976b. Pour ces bandes, les transitions rovibrationnelles de basses valeurs de nombre quantique J sont totalement saturées, même pour les composantes temporelles correspondant aux premiers temps de génération.

Outre ces transitions, nous avons pu identifier 33 bandes de plus faible intensité, non rapportées dans la littérature. Celles-ci sont formées, d'une part, de six transitions permises des isotopologues secondaires de N_2O , dont deux bandes froides de combinaison $\Pi - \Sigma$ de $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$, deux bandes chaudes $\Sigma - \Pi$ de $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et deux bandes chaudes $\Sigma - \Pi$ de l'espèce isotopique $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. D'autre part, nous avons identifié et analysé 27 bandes de l'isotopologue principal $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, dont une transition interdite $\Phi - \Sigma$ et 26 bandes chaudes, dont 21 transitions permises comprenant quatre bandes de combinaison $\Sigma - \Pi$, quatre bandes parallèles de type $\Pi - \Pi$, quatre $\Pi - \Sigma$, quatre $\Pi - \Delta$, deux $\Delta - \Pi$, deux $\Delta - \Phi$ et une "overtone" $\Sigma - \Sigma$, ainsi que cinq transitions interdites, dont deux bandes de type $\Phi - \Pi$, deux $\Pi - \Phi$ et une $\Sigma - \Phi$.

Dans le cas d'une analyse en position, la résolution temporelle permet de bénéficier simultanément de l'étendue spectrale couverte par les premiers temps de génération et de la très grande sensibilité atteinte pour les temps de générations plus élevés. Ainsi, l'utilisation simultanée de plusieurs composantes temporelles peut faciliter l'identification de certaines transitions et permet également d'optimiser le nombre de raies de rotation observées au sein d'une même transition vibrationnelle. L'analyse spectroscopique de N_2O a donc été effectuée conjointement à partir des composantes temporelles : 6, 16 et 26, représentées sur la **Figure 2.28** avec une limite de résolution spectrale non-apodisée de $7.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Celles-ci correspondent aux temps de génération, respectivement 24, 40 et 56 μs , soient des longueurs d'absorption de l'ordre de 7, 12 et 17 km.

Les trois composantes temporelles ont été étalonnées relativement aux nombres d'ondes des raies rovibrationnelles des bandes ν_1 et ν_3 de H_2^{16}O , celles-ci ayant été mesurées par Toth

avec une exactitude de $\pm 6.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (Toth, 1993). La déviation de la valeur du nombre d'ondes d'une même raie de N_2O d'une composante temporelle à l'autre après étalonnage est inférieure à l'exactitude expérimentale de mesure en position (0.001 cm^{-1}).

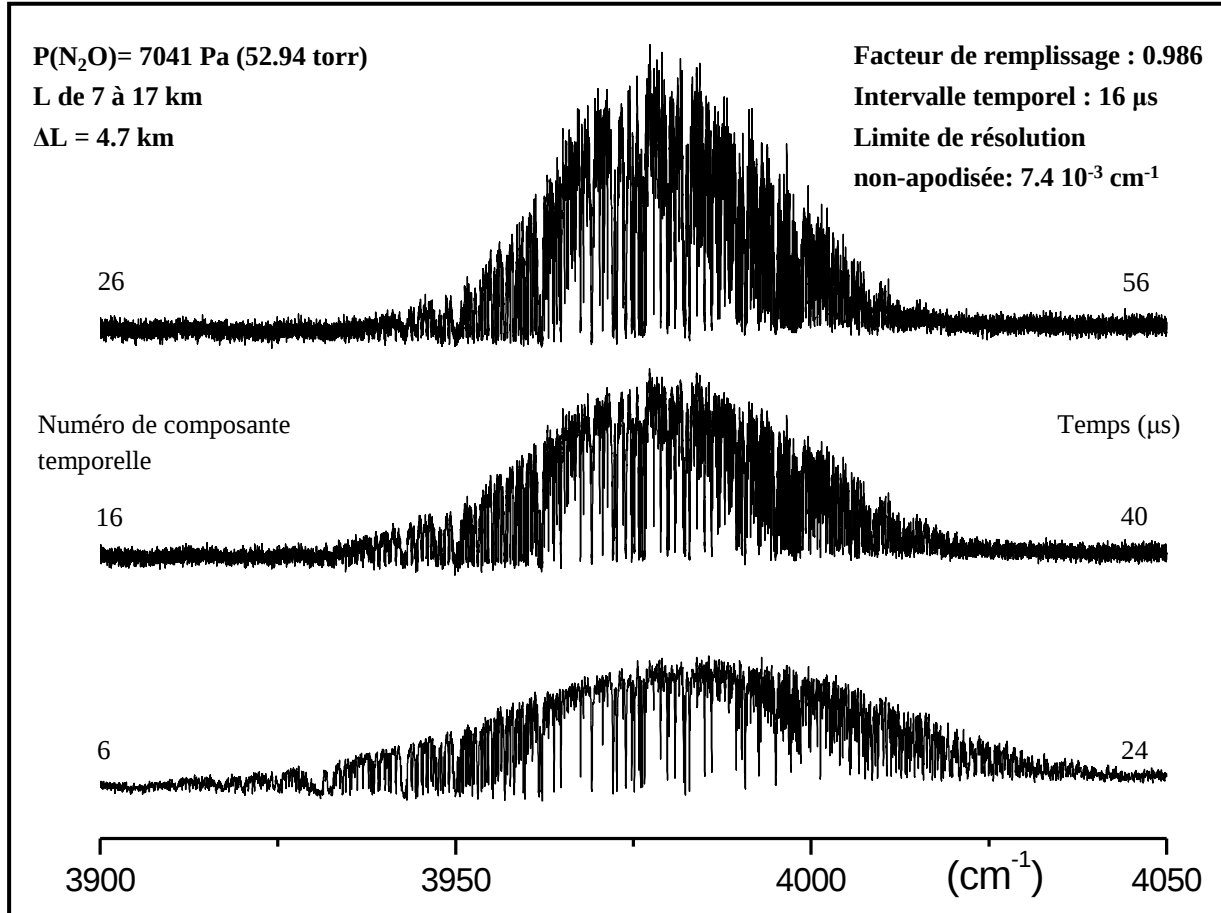


Figure 2.28 Représentation des trois composantes temporelles du spectre ICLAS-SFRT entre 3900 et 4050 cm^{-1} , utilisées pour l'analyse spectroscopique en position des transitions faibles de N_2O . Deux composantes temporelles consécutives sont séparées de 16 μs , ce qui correspond à une augmentation de la longueur d'absorption de l'ordre de 5 km. (d'après Herbin et al., 2006).

Les constantes rovibrationnelles effectives peuvent être obtenues à partir de l'expression de l'énergie de vibration-rotation E^{VR} d'une molécule linéaire triatomique. Néanmoins, une expression simplifiée de cette équation, dans laquelle les niveaux d'énergie sont exprimés en terme de paramètres effectifs, est couramment utilisée (Amiot et Guelachvili, 1974 ; Amiot, 1976 b et c ; Toth, 1991 et 1999). Ces paramètres effectifs sont alors déterminés à partir d'ajustements des positions des raies expérimentales par l'expression polynomiale suivante :

$$E^{\text{VR}} = G + BX - DX^2 + HX^3 + LX^4, \quad X = J(J+1) \quad (2.57)$$

Les bandes ne comprenant pas au moins 15 raies non saturées et/ou parfaitement résolues n'ont pas été analysées. Ainsi, des transitions permises, comme par exemple : 01101–04011,

01101–04211 et 10001–13111 de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ centrées autour de respectivement 3903, 3911 et 3916 cm^{-1} , ainsi que la bande 11111–00001 de $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ centrée autour de 3957 cm^{-1} , apparaissent sur notre spectre, mais n'ont pas fait l'objet d'une analyse en position.

A partir des 3 composantes temporelles (6, 16 et 26), les 42 bandes de vibration-rotation de N_2O ont été traitées. Les raies saturées, fortement élargies (largeur à mi-hauteur supérieure à 0.04 cm^{-1}) et/ou dissymétriques n'ont pas été incluses dans le calcul.

Pour l'ensemble des transitions traitées, les paramètres effectifs des états vibrationnels inférieurs sont fixés aux valeurs déterminées par *Toth, 1991 et 1999* à partir de calculs incluant des mesures infrarouges hétérodynes (*Whitford et al., 1975 ; Pollock et al., 1984*), micro-ondes (*Pearson et al., 1970 ; Andreev et al., 1976*) et infrarouges en STF (*Toth, 1986 et 1987*). Les paramètres des niveaux supérieurs sont laissés libres. Pour les bandes 03111–00001, 12011–01101, 12211–01101, 12212–01102 et 11111–00001, déjà répertoriées dans la banque de données HITRAN, pour lesquelles nous observons davantage de transitions rovibrationnelles, respectivement 40, 31, 26, 26 et 16. Les **Figures 2.29 et 2.30** montrent des portions spectrales réduites, avec une limite de résolution spectrale non-apodisée de $7.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, de deux composantes temporelles correspondant à des longueurs d'absorption respectivement de l'ordre de 7 et 12 km. En particulier, la **Figure 2.30** fait apparaître, entre 3 995 et 4 001 cm^{-1} , les bandes vibrationnelles 41102–03102 et 41101–03101, ainsi que l'attribution de transitions rovibrationnelles ($J > 30$) des bandes 12212–01102 et 12211–01101 (*Amiot et Guelachvili, 1974 ; Toth, 1999*), qui sont toutes ici observées pour la première fois. De même, la quasi-totalité des raies attribuées sur la région spectrale de la **Figure 2.29** (3983–3985 cm^{-1}) est également identifiée pour la première fois.

L'ensemble des transitions vibrationnelles de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ et des isotopologues secondaires les plus abondants $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ qui ont été analysées, est rapporté dans le **Tableau 2.10**. Les valeurs des paramètres effectifs (voir suppléments de l'article *Herbin et al., 2006*) obtenues dans cette étude pour les transitions 03111–00001, 12011–01101, 12211–01101, 12212–01102 et 11111–00001 de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ et les bandes 11111–00001 et 11112–00001 de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, peuvent être comparées avec celles des références, respectivement (*Toth, 1999*) et (*Amiot, 1976b*).

Enfin, la sensibilité de ces expériences est meilleure que celles rapportées par *Toth, 1999*, pour des expériences en cuves multipassages couvrant la zone spectrale autour de 2.5 μm ($6.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$).

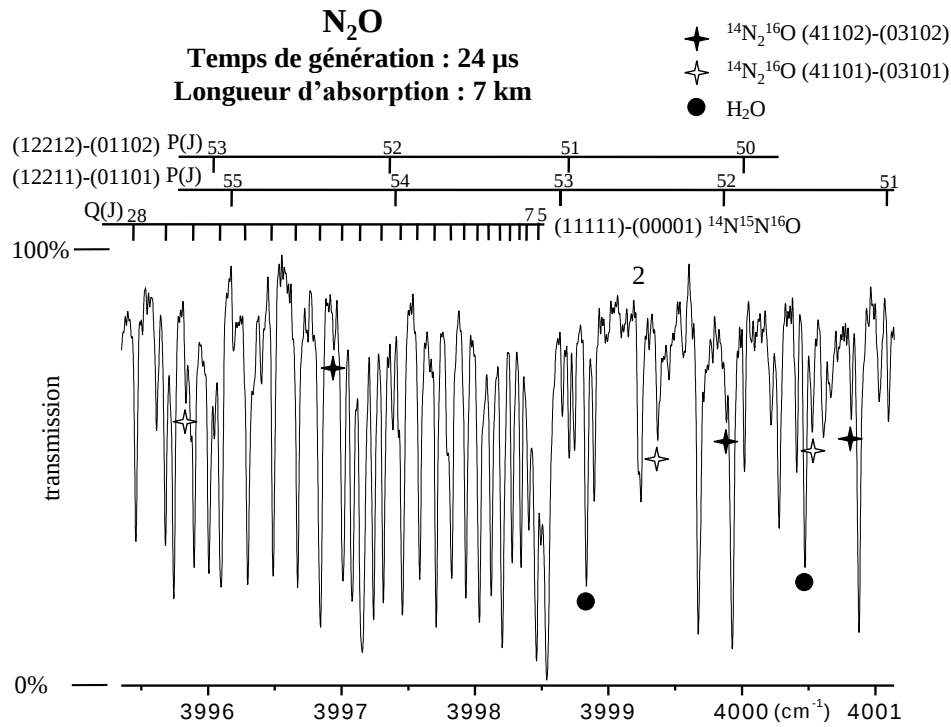


Figure 2.29 Portion spectrale de la composante temporelle numéro 6 ($L \approx 7$ km), centrée sur la bande 11112–00001 de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. Les bandes vibrationnelles 41102–03102 et 41101–03101 sont observées pour la première fois. De même, les transitions rovibrationnelles ($J > 30$) des bandes 12212–01102 et 12211–01101 sont également observées pour la première fois. (d'après Herbin et al., 2006).

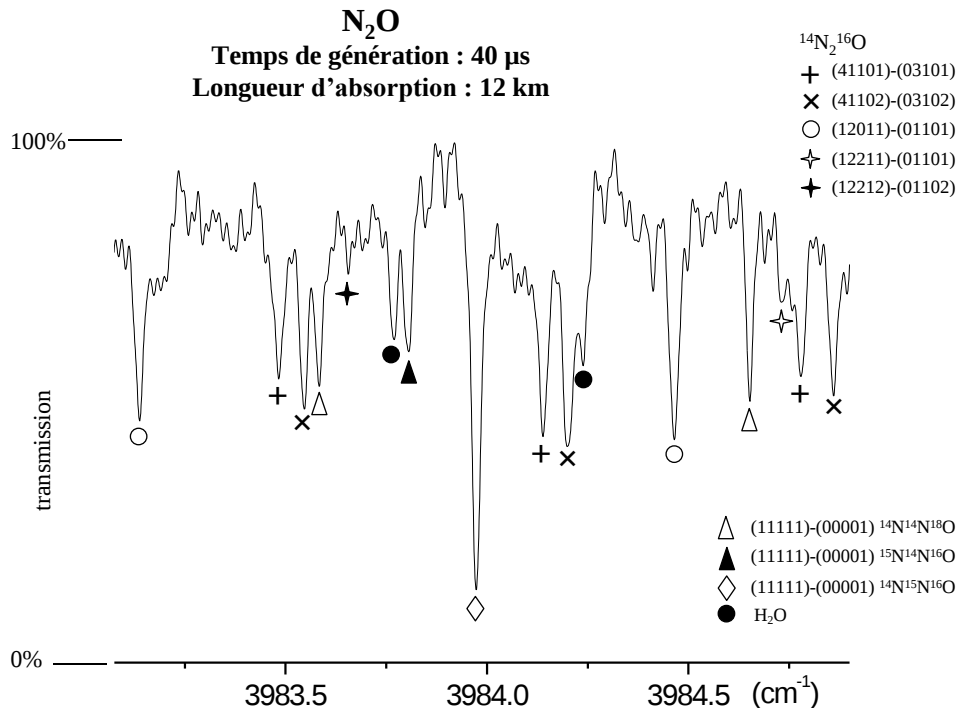


Figure 2.30 Portion spectrale de la composante temporelle numéro 16 ($L \approx 12$ km). Seules les raies de l'eau, marquées : $\bullet$, et la transition rovibrationnelle P(16) de la bande 11111–00001 de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, marquée : $\diamond$, ont déjà été observées. (d'après Herbin et al., 2006).

Mol.	Niveaux		ν_0 (cm ⁻¹)	Nombre.	$P(J_{\max})$	$Q(J_{\max})$	$R(J_{\max})$	σ
	Sup.	Inf.		de raies				
446	03111	00001	3931.247641(20)	71	25	-	64	3.82 10 ⁻⁵
446	40001	02001	3937.54475(17)	64	15	-	65	6.28 10 ⁻⁴
446	03311	00001	3948.28416(28)	31	27	-	51	6.96 10 ⁻⁴
446	41101	03301	3955.91156(29)	30	43	-	54	6.50 10 ⁻⁴
446	41102	03302	3955.91221(42)	30	46	-	52	7.08 10 ⁻⁴
446	41101	03101	3973.75842(18)	55	44	-	63	5.47 10 ⁻⁴
446	41102	03101	3973.75843(33)	17	-	51	-	4.33 10 ⁻⁴
446	41101	03102	3973.75850(46)	15	-	46	-	5.56 10 ⁻⁴
446	41102	03102	3973.75863(14)	66	61	-	66	4.66 10 ⁻⁴
446	14011	03301	3995.46032(27)	27	36	-	40	6.37 10 ⁻⁴
446	14212	03302	4005.71059(31)	33	51	-	37	7.61 10 ⁻⁴
446	14211	03301	4005.71088(36)	37	55	-	37	9.23 10 ⁻⁴
446	22011	11102	4007.83943(31)	21	-	47	-	6.21 10 ⁻⁴
446	22011	11101	4007.84067(27)	28	48	-	43	5.84 10 ⁻⁴
446	14011	03102	4013.30713(25)	18	-	51	-	4.45 10 ⁻⁴
446	14011	03101	4013.30735(15)	42	51	-	38	4.90 10 ⁻⁴
446	13111	02202	4023.03477(69)	16	-	31	-	5.66 10 ⁻⁴
446	13112	02202	4023.03632(22)	25	48	-	10	4.14 10 ⁻⁴
446	13112	02201	4023.03636(43)	17	-	34	-	6.11 10 ⁻⁴
446	13111	02201	4023.03638(29)	35	41	-	21	5.28 10 ⁻⁴
446	14212	03102	4023.55756(24)	31	53	-	20	5.23 10 ⁻⁴
446	14211	03101	4023.55819(15)	29	64	-	16	3.59 10 ⁻⁴
446	13112	02001	4032.64887(37)	28	-	55	-	5.48 10 ⁻⁴
446	13111	02001	4032.64889(20)	47	61	-	8	5.30 10 ⁻⁴
446	21111	10001	4034.27055(17)	46	66	-	2	5.12 10 ⁻⁴
446	21112	10001	4034.27081(30)	19	-	56	-	5.10 10 ⁻⁴
446	12011	01101	4041.393297(50)	52	58	-	17	7.39 10 ⁻⁵
446	13312	02202	4044.72530(41)	27	61	-	-	5.68 10 ⁻⁴
446	13311	02201	4044.72566(30)	25	60	-	-	5.52 10 ⁻⁴
446	12211	01101	4053.694338(28)	65	26	-	59	6.81 10 ⁻⁵
446	12212	01102	4053.694361(20)	66	27	-	63	6.20 10 ⁻⁵
446	11111	00001	4061.9795930(58)	102	66	-	45	2.79 10 ⁻⁵
456	12011	01102	3981.33317(18)	39	-	46	-	5.83 10 ⁻⁴
456	12011	01101	3981.33378(16)	50	63	-	34	5.99 10 ⁻⁴
456	11112	00001	3998.571578(94)	46	-	64	-	6.33 10 ⁻⁴
456	11111	00001	3998.57184(23)	57	47	-	34	8.21 10 ⁻⁴
546	12011	01101	4000.35765(22)	41	43	-	29	6.24 10 ⁻⁴
546	12011	01102	4000.35946(50)	16	-	33	-	4.09 10 ⁻⁴
546	11112	00001	4022.28933(29)	38	-	66	-	7.18 10 ⁻⁴
546	11111	00001	4022.29036(16)	53	63	-	14	6.98 10 ⁻⁴
448	11111	00001	4014.33116(20)	55	62	-	10	6.93 10 ⁻⁴
448	11112	00001	4014.33169(29)	30	-	57	-	6.32 10 ⁻⁴

Tableau 2.10 Transitions vibrationnelles de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ analysées. La colonne intitulée Mol. indique l'espèce isotopique. Sup. et Inf désignent respectivement les niveaux de vibration supérieur et inférieur de la transition considérée. ν_0 est le centre de bande. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard sur les deux derniers chiffres. σ est l'écart quadratique sur l'ajustement des raies de chacune des bandes vibrationnelles. (d'après Herbin et al., 2006).

2.3 Conclusion du Chapitre 2.

Au travers de ce chapitre, nous avons détaillé les dispositifs expérimentaux et les méthodes d'analyses spectroscopiques mises en œuvre. Nous avons ensuite présentés les applications de ces travaux de laboratoire à l'étude d'éléments d'intérêts planétologique et atmosphérique, en particulier concernant le radical TiCl , le radical NO et la molécule N_2O , dont bon nombre de transitions rovibrationnelles ont été observées pour la première fois. Nous avons pu fournir de nombreux paramètres spectroscopiques nouveaux (identification et positionnement précis de raies d'absorption/emission, structure moléculaire à l'équilibre, forme de raie) qui sont nécessaires à l'identification et la quantification de ces espèces dans les milieux (flammas, plasma, milieu interstellaire, atmosphères) par télédétection infrarouge.

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a donné lieu à trois publications en tant que premier auteur (voir Chapitre 1).

CHAPITRE 3.

Mesures depuis l'espace

Sommaire

3.1 Rappels sur les mesures satellitaires	86
3.2 Transfert radiatif	93
3.3 Méthodes d'inversion	95
3.4 Développement de l'outil d'analyse	110
3.5 Instrumentation spatiale	113
3.6 Applications à la vapeur d'eau	115
3.7 Feux de biomasse et gaz traces	138
3.8 Eruptions volcaniques	145
3.9 Conclusion	149

Les premières applications civiles de l'observation de la Terre depuis l'espace étaient dédiées à la surveillance météorologique et ont débuté dès les années 60. Pour la première fois, le développement et le mouvement des systèmes météorologiques pouvaient être surveillés de façon continue en fournissant des observations fréquentes de la surface de la Terre, de l'humidité atmosphérique et de la couverture nuageuse, sur l'ensemble du globe. Cet effort d'observation météorologique s'est poursuivi avec des instruments géostationnaires tels que GOES (United-States), GMS (Japan) et METEOSAT (Europe) à partir des années 70, suivis des satellites en orbite polaire de la NOAA. Dès lors, de nombreuses applications dans les domaines de la cartographie, de la gestion de l'habitat et de l'agriculture ou encore de la géologie ont bénéficié des observations satellitaires.

Toutefois, ce n'est que dans les années 80, que les premières missions dédiées au bilan radiatif du système Terre-Atmosphère ont débuté. C'est également à cette période qu'ont commencé les études de la composition atmosphérique (pollution, gaz traces) avec les missions ATMOS et MAPS. Puis, dans les années 90, le sondeur IMG, malgré sa courte durée

de vie, a confirmé tout l'intérêt des sondeurs hyperspectraux pour la quantification de la composition gazeuse de l'atmosphère. Depuis, le suivi de l'évolution de la composition atmosphérique bénéficie de nombreux instruments Infrarouge à bandes larges tels que MODIS et SEVIRI ou à haute résolution spectrale tels que TES, ACE-fts, IASI, ou TANSO-fts.

3.1 Rappels sur les mesures satellitaires.

L'objectif ici est de fournir un certain nombre d'éléments d'information concernant le télédétection spatiale infrarouge et le transfert radiatif. Pour une description complète des principes théoriques, il est souhaitable de se reporter aux ouvrages de référence : *Chandrasekhar, 1960 ; Lenoble, 1993 ; Goody, 1995 ; ou encore Liou 2002.*

3.1.1 Plateformes Satellites et capteurs.

3.1.1.1 Orbites.

Le terme orbite désigne la trajectoire fermée qu'un satellite de sondage atmosphérique effectue autour de la Terre. L'orbite est alors caractérisée par : 1- son altitude (ou rayon moyen), c'est à dire sa distance par rapport à la surface de la Terre, 2- son excentricité, qui définit le caractère elliptique de la trajectoire, 3- son inclinaison par rapport au plan de l'équateur, ou encore les Perigee et Apogee qui correspondent respectivement aux points les plus proches et les plus éloignés, dans le cas d'orbite non circulaire. La grande majorité des satellites actuels sont en orbite circulaire, toutefois, on notera que certains satellites de communication destinés aux régions de hautes latitudes décrivent des trajectoires fortement elliptiques. L'orbite d'un satellite est déterminée en fonction de la capacité des capteurs qu'il transporte et des objectifs de sa mission. Les satellites destinés à l'observation de la Terre sont réparties en deux grandes catégories : Géostationnaires et (Quasi-)Polaires.

Geostationary Orbits (GeO).

Les satellites en orbite géostationnaire (GeO) tournent autour de la Terre à une altitude d'environ 36000 km, à la même vitesse que celle-ci, ils apparaissent donc stationnaires par rapport à un même point du globe. Ils observent continuellement la même portion de surface terrestre (voir **Figure 3.1**), ce qui fait de l'orbite GeO, le choix optimal pour les études nécessitant un bon échantillonnage temporel ainsi que l'analyse de variation diurne. A l'heure actuelle, seuls des satellites de communication et d'observation des conditions météorologiques (eg. MSG) sont situés sur de telles orbites. Toutefois, une plateforme (Meteosat Third Generation) comprenant au moins un instrument infrarouge, IRS, dédié à la

chimie et aux variables climatiques devrait prochainement être lancé par ESA/Eumetsat. Cet instrument devrait permettre de couvrir l'intégralité de l'Europe et le nord du continent Africain. Des projets semblables sont en préparation au sein de la NASA et de la Jaxa, afin d'offrir des capacités d'observations équivalentes pour les continents Américains et Asiatiques.

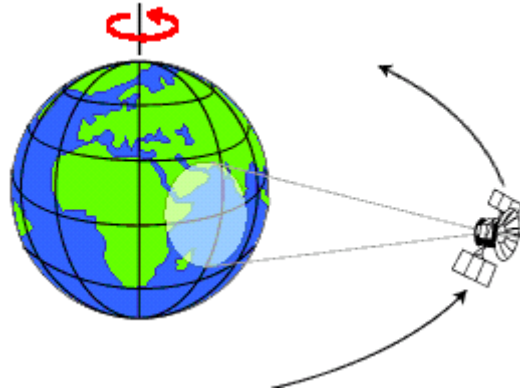


Figure 3.1 Illustration de l'observation de la terre par un satellite en orbite géostationnaire.

Low Earth Orbits. (LEO)

Les plates-formes en orbite basse (LEO) décrivent une trajectoire circulaire autour de la Terre à une altitude de 800 km ou moins. Généralement, ces satellites sont en orbite polaire, c'est-à-dire qu'ils se déplacent du pôle Nord au pôle Sud ou vice versa (voir **Figure 3.2**). Cette trajectoire (Nord-Sud), combinée à la rotation de la Terre (Ouest-Est), présente l'avantage de pouvoir observer la totalité de la Terre au cours d'une certaine période (par exemple : 2 fois par jour pour Metop, tous les 3 jours pour GOSAT). La plupart des satellites sur orbite polaire ont aussi une orbite héliosynchrone; de cette façon, ils observent toujours chaque région du globe à la même heure locale solaire. Cette caractéristique orbitale permet de conserver des conditions d'éclairement solaire similaires pour une même région observée. Pour cela, il convient de s'assurer que l'angle formé par le plan de l'orbite et la direction du Soleil soit constant. Ainsi, les satellites héliosynchrones ont une inclinaison d'environ 98° (alors appelés quasi-polaires), croisant ainsi l'équateur toujours à la même heure locale.

De nos jours, la plupart des plates-formes satellitaires sont placées sur orbite quasi-polaire. Elles se déplacent donc vers le nord d'un côté de la Terre, et vers le sud dans l'autre moitié de leur orbite. Ces deux types de passage du satellite se nomment respectivement orbite ascendante et orbite descendante. Si l'orbite est aussi héliosynchrone, l'orbite ascendante du satellite se fait généralement du côté ombragé de la Terre, tandis que l'orbite descendante se fait du côté éclairé par le Soleil. Les capteurs qui enregistrent l'énergie solaire réfléchie par la Terre ne recueillent donc aucune information au cours de l'orbite ascendante. Les capteurs actifs qui possèdent leur propre source d'illumination ou les capteurs passifs dans la gamme spectrale de l'infrarouge thermique, peuvent acquérir des données continument.

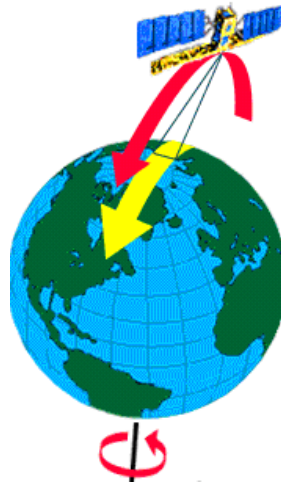


Figure 3.2 Illustration de l'observation de la terre par un satellite en orbite basse.

3.1.2 Géométrie de visée.

a- Limbe et occultation solaire.

La géométrie de visée au limbe, consiste à observer la lumière émise/absorbée/diffusée par l'atmosphère à différentes altitudes tangentes (voir **Figure 3.3**). Une des techniques de visée au limbe est le mode d'occultation, celui-ci consiste à observer le lever ou le coucher d'un astre, le soleil, la lune, ou éventuellement une étoile à travers le limbe de l'atmosphère terrestre. Les mesures en occultation sont effectuées aussi bien dans la gamme UV-visible que dans l'infrarouge, en fonction des constituants que l'on souhaite étudier.

Les mesures successives à différentes altitudes tangentes (voir **Figure 3.4**) permettent d'obtenir aisément l'altitude des nuages ou des panaches d'aérosols, ainsi que des profils verticaux de la concentration des gaz avec une résolution verticale définie par les caractéristiques instrumentales et typiquement de l'ordre de 1 à 3 km. Un autre avantage du mode d'occultation est lié à la longueur du chemin optique, plusieurs centaines de kilomètres, qui permet d'étudier certaines molécules dont la concentration atmosphérique est très faible. Toutefois, ce mode de visée présente une résolution horizontale limitée (liée à la longueur du chemin optique dans l'atmosphère). De plus, l'accès à la troposphère en dessous de 6 km d'altitude est limité par la présence de nuages et/ou de couches d'aérosols avec des épaisseurs optiques très importantes dans le champ de visée, ainsi que par l'absorption importante par la vapeur d'eau.

Les mesures en occultation solaire ont quant à elles l'avantage d'avoir une source de rayonnement puissante. Cependant, la couverture géographique et l'échantillonnage sont, également, limités par le nombre de levers/couchers de soleil observables, soit environ 15 occultations par jour pour les instruments en orbite circulaire basse. Les occultations lunaires et surtout stellaires permettent d'augmenter quelque peu le nombre de mesures par orbite. Toutefois, ces dernières nécessitent la conception d'une instrumentation plus complexe

comportant de nombreuses parties mobiles, ce qui peut nuire à sa stabilité et sa longévité dans l'environnement spatial.

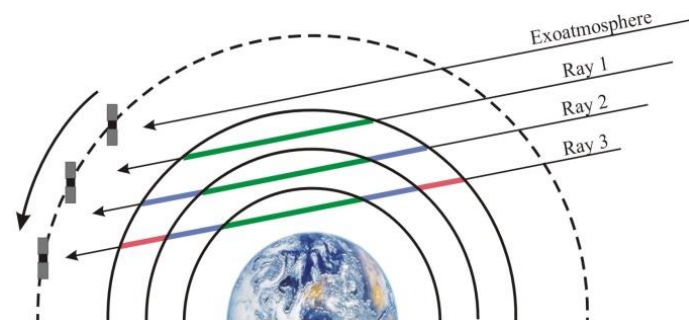


Figure 3.3 Illustration de l'observation de l'atmosphère terrestre par un satellite en mode de visée au Limbe en occultation solaire.

Les caractéristiques de ce mode de visée en font un très bon outil pour les études de physico-chimie de la moyenne troposphère jusqu'à la haute stratosphère (5-60 kms), mais le rendent inadapté pour la météorologie ou la qualité de l'air et d'une manière générale à l'ensemble des applications qui nécessitent une bonne sensibilité de la mesure dans les basses couches atmosphériques (<5 km).

Un certain nombre d'instruments utilisent le mode de visée au Limbe, tels que SCIAMACHY, CLAES, ILAS, MLS, ACE-FTS, OSIRIS, GOMOS, HALOE, SAGE, MIPAS, ou encore HIRDLS.

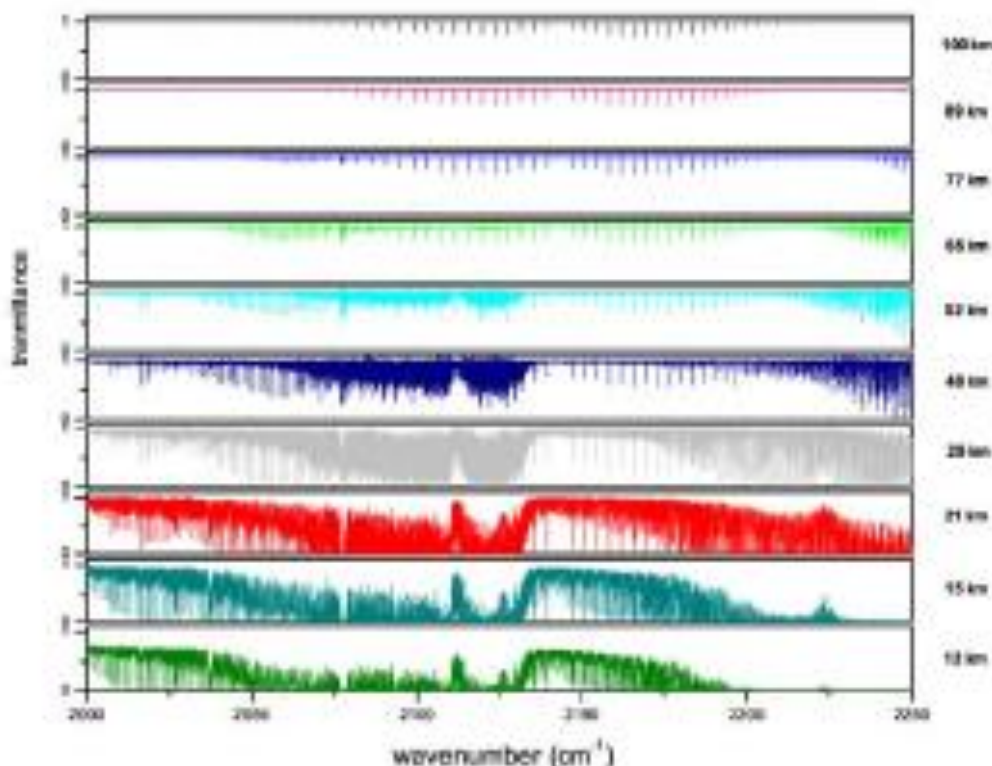


Figure 3.4 Série de spectres pour différentes altitudes tangentes d'une même occultation solaire.

b- Nadir.

En mode de visée au Nadir (Voir **Figure 3.5**), l'instrument enregistre le rayonnement émis par la surface terrestre (3) et l'atmosphère (4) et/ou le rayonnement solaire et atmosphérique réfléchi (1 et 2) en regardant vers le bas, c'est à dire les champs de visées sur la surface de la Terre qui se trouvent directement en dessous de la trajectoire du satellite.

De nombreux paramètres permettent de caractériser les instruments au Nadir et en particulier la résolution spatiale et la période de revisite qui peut être assimilée à la résolution temporelle de l'observation.

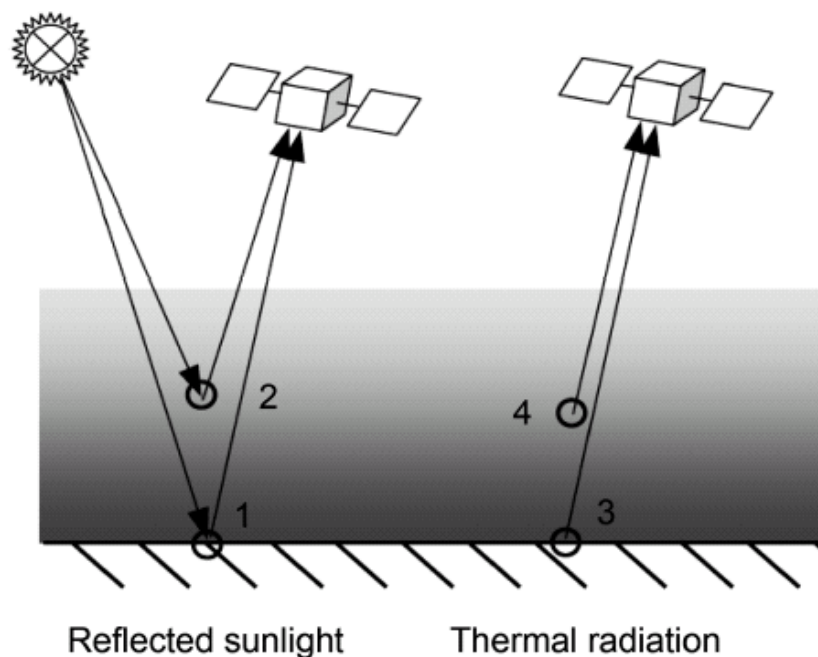


Figure 3.5 *Illustration de l'observation du rayonnement provenant de la surface terrestre et de l'atmosphère (3,4) ou le rayonnement solaire et atmosphérique réfléchi (1,2) en mode de visée au Nadir.*

La résolution spatiale est bien meilleure qu'en visée au limbe. Pour un capteur passif celle-ci dépend principalement de son IFOV (Instantaneous Field of View), qui est l'angle solide avec lequel le signal est reçu par l'instrument, et de l'altitude du satellite. Dans le cas où l'observation ne se fait pas au Nadir (angle d'observation non nul), l'IFOV devient oblique ce qui détériore la résolution spatiale et modifie le parcours de chemin optique (voir **Figure 3.6**). Ce dernier étant très important pour les calculs de transfert radiatifs.

Toutefois, la résolution verticale est bien moins bonne qu'en visée au limbe, car le signal enregistré correspond à une colonne totale intégrée depuis le sol jusqu'au satellite. L'obtention d'une information plus fine sur la verticale nécessite alors un calcul de transfert radiatif plus complexe et l'utilisation de capteurs hyperspectraux.

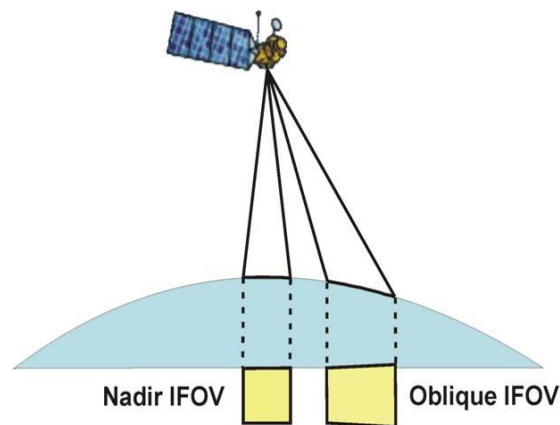


Figure 3.6 *Modification de l'IFOV d'un satellite en mode de visée au Nadir avec l'angle d'observation.*

La période de revisite du satellite correspond à la période de temps nécessaire pour que le satellite revienne au-dessus d'un même point de la surface du globe. Il convient toutefois de distinguer la période de revisite du cycle orbital. En effet, certains capteurs réalisent des observations en balayage, c'est-à-dire qu'un miroir mobile à l'entrée de l'instrument permet d'orienter le champ de visée au cours du déplacement du satellite. Ainsi, ils peuvent observer une surface avant et après les passages de l'orbite au-dessus de la cible, ce qui permet une période de revisite beaucoup plus courte que le cycle orbital. Toutefois, comme dit précédemment, l'angle de visée par rapport au Nadir a des conséquences sur la résolution spatiale et le transfert radiatif, ainsi les angles utilisés sont généralement inférieurs à 50° . La période de revisite est différente pour chaque instrument et s'avère être un élément important pour plusieurs applications de la télédétection. D'une manière générale, les satellites à orbite quasi-polaire ont une couverture plus fréquente des régions de latitude élevée par rapport à la couverture des zones équatoriales. Cette plus grande couverture est due à l'élargissement, vers les pôles, de la zone de chevauchement entre deux fauchées adjacentes.

Les mesures en balayage peuvent être réalisées à l'aide de trois techniques différentes :

- Utilisation d'un miroir mobile (ou tournant) à l'entrée de l'instrument (exemple : capteur AVHRR des satellites NOAA),
- Association de détecteurs côte à côte, connu sous le nom « push-broom » (exemple : les satellites Spot),
- Rotation du satellite sur lui-même et déplacement de l'axe de visée du télescope (exemple : capteur des satellites Météosat).

Contrairement au mode de visée au limbe où la source de lumière reste constante, la sensibilité des instruments en mode de visée au Nadir varie. En effet, dans le cas de l'observation de la lumière réfléchie, la sensibilité va dépendre de la position du soleil, des caractéristiques d'absorption, diffusion et réflexion des particules atmosphériques et des

propriétés de la surface. Dans le cas, de l'observation de l'émission, la sensibilité dépend du contraste thermique entre la surface et l'atmosphère, ainsi que des propriétés de surface. L'inertie thermique de l'atmosphère est plus grande que celle des mers et océans, elle-même plus grande que celle des surfaces continentales et le contraste est plus important le jour que la nuit. Ainsi, la sensibilité des capteurs dans l'IR thermique sera plus importante le jour au dessus des continents et plus faible la nuit au dessus des océans.

Les caractéristiques de ce mode de visée en font un très bon outil pour les études de propriétés de surface et de la physico-chimie troposphérique (2-20 km). Ils peuvent également être utilisés pour la météorologie ou la qualité de l'air en synergie avec des instruments micro-ondes ou UV-Visible, en particulier pour accéder aux informations dans la couche limite ou en cas de scènes nuageuses. Un certain nombre d'instruments utilisent le mode de visée au Nadir tels que IMG, AIRS, MODIS, TES, IASI, ou encore TANSO-FTS. La **Figure 3.7** illustre un spectre de l'instrument IMG en radiance normalisée, ainsi que les principaux signaux d'absorption simulés qui le compose.

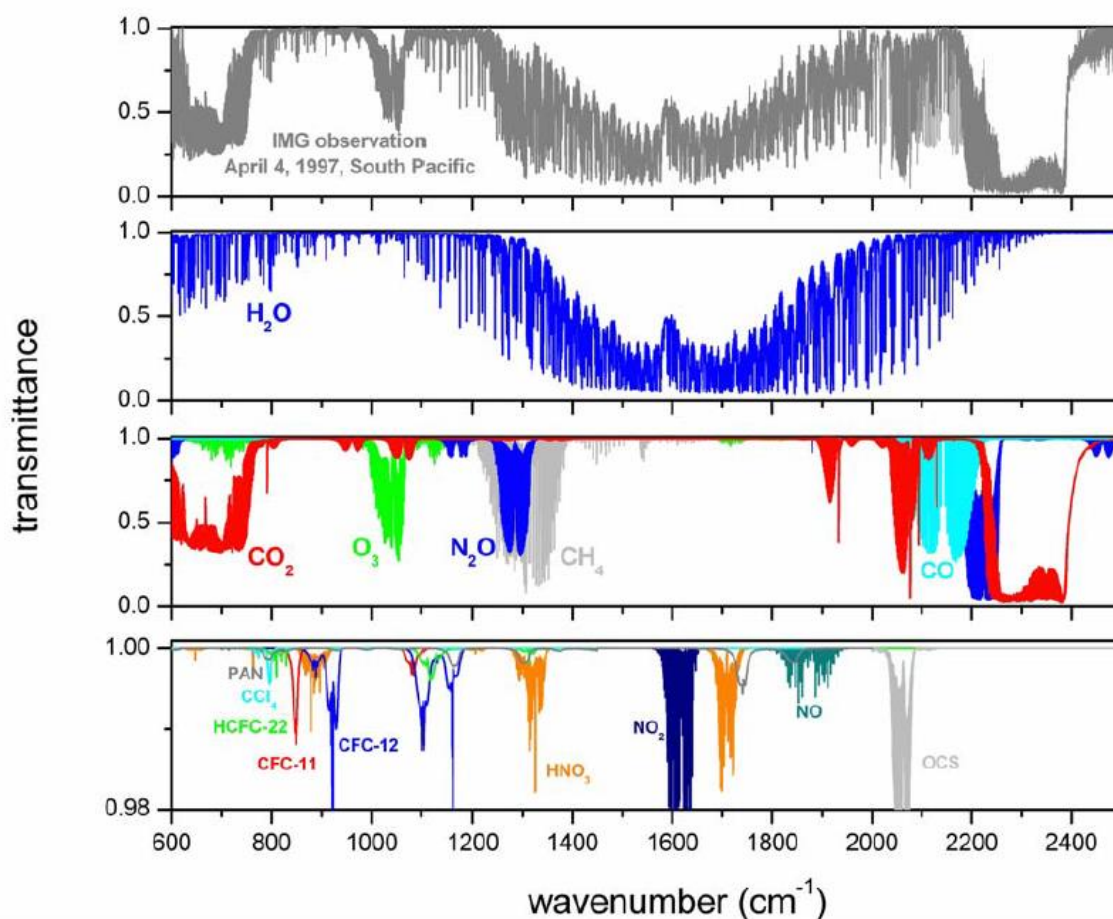


Figure 3.7 Exemple d'un spectre de l'instrument IMG en radiance normalisée. Les principales bandes d'absorption simulées sont également représentées.

Ces instruments permettent notamment de mesurer des colonnes totales et des profils à basse résolution verticale d'ozone, de monoxyde de carbone (CO), de vapeur d'eau, ou encore de méthane, de l'échelle régionale à l'échelle globale. En outre, les observations au Nadir qui

exploitent l'infrarouge sont possibles jour et nuit puisque la source de rayonnement est indépendante du soleil.

3.2 Transfert Radiatif.

Les mesures à distance obtenues à partir des radiomètres ou spectromètres infrarouges correspondent à l'intensité d'un rayonnement électromagnétique ayant traversé l'atmosphère. Il ne s'agit donc pas d'une mesure directe de la concentration des gaz ou particules dans l'atmosphère, mais de leur action sur le rayonnement. La modélisation du transfert radiatif entre la source de rayonnement et l'instrument est donc indispensable pour déterminer la luminance spectrale observée.

La résolution de l'équation de transfert radiatif (ETR) dans une atmosphère réaliste, c'est-à-dire prenant en compte l'ensemble des processus radiatifs et leurs interactions, est un problème complexe car la distribution des composants atmosphériques est en règle générale très inhomogène. Ce qui de façon rigoureuse se traduit par l'utilisation de méthodes de résolutions en trois dimensions. Toutefois, une approche à une seule dimension (verticale) est très souvent utilisée, pour des applications nécessitant un grand nombre de simulations (modélisation climatique, traitement opérationnel des données satellites, etc.), car elle est simple, nécessite des temps de calcul raisonnables et donne des résultats satisfaisants dans la majorité des cas.

Ainsi, on considèrera que le milieu atmosphérique est stratifié en couches homogènes, horizontalement infinies et parallèles. Chaque couche est généralement définie à partir de la température à ses limites et des paramètres optiques tels que l'épaisseur optique, l'albédo de diffusion simple et la fonction de phase. Dans ce cas, chaque colonne atmosphérique est considérée comme indépendante et les échanges de photons d'une colonne à l'autre ne sont pas pris en compte. Notons également que chaque pixel est ici considéré comme indépendant et il n'est généralement pas possible de prendre en compte dans les simulations le fait que des photons puissent traverser plusieurs couches atmosphériques dans le cas d'angles inclinés.

La formulation générale de l'ETR s'obtient à partir du bilan de conservation d'énergie radiative d'une onde incidente traversant un élément de volume en prenant en compte les processus d'absorption, de diffusion et d'émission. Sans les détailler comment elles sont établies, nous donnons ci-dessous les différentes formes prises par l'ETR, dans le cas d'une atmosphère purement absorbante en fonction du mode de visée.

a- Visée au Limbe.

$$R_{Limb} = \int_{L_{far}}^{L_{near}} k \cdot B(T) \cdot \exp\left(-\int_S^{L_{near}} k dS'\right) dS \quad (3.1)$$

avec k le coefficient d'extinction, $B(T)$ la fonction de Planck à la température T de la couche sondée.

b- Occultation solaire.

$$R_{OS} = \int_{Lfar}^{Lnear} k \cdot B(T) \cdot \exp(-\int_S^{Lnear} k dS') dS + R_{solar} \exp(-\int_{Lfar}^{Lnear} k dS') \quad (3.2)$$

avec R_{solar} le spectre solaire au sommet de l'atmosphère.

c- Visée au zénith.

$$R_Z = \int_0^H k B(T) \exp(-\int_0^h k dh') dh + R_{solar} \exp(-\int_0^H k dh) \quad (3.3)$$

d- Visée au nadir.

$$R_N = \varepsilon B(T_0) \exp(-\int_0^H k dh) + (1 - \varepsilon) R_Z \exp(-\int_0^H k dh) + \int_0^H k B(T) \exp(-\int_h^H k dh') dh \quad (3.4)$$

où ε et T_0 sont l'émissivité et la température de surface respectivement.

Le premier terme de l'équation 3.4 correspond au rayonnement émis par la surface de la Terre (partie 3 de la **Figure 3.5**), le second terme représente la partie émise par l'atmosphère et le rayonnement solaire transmis, réfléchi par la surface (partie 1 de la **Figure 3.5**), le troisième est lié au rayonnement émis par les couches atmosphériques et transmis en direction du satellite (partie 4 de la **Figure 3.5**).

Notons que la formulation des équations précédentes n'intègre pas l'aspect directionnel qui est toutefois indispensable dans le cas d'un angle de visée important (dh est alors remplacé par $\sec\theta dh$, avec θ l'angle de la direction d'observation par rapport à la verticale), ainsi que pour la réflexion du rayonnement par la surface ($\rho=1-\varepsilon$).

La résolution de l'ETR nécessite également de définir le profil en altitude de la pression et de la température, ainsi que les concentrations et propriétés optiques des gaz, aérosols et nuages à chaque niveau de l'atmosphère. Dans le cas d'une atmosphère « plans – parallèles », ces profils permettent de calculer les valeurs moyennes de ces grandeurs pour chaque couche. Des profils en pression, température et concentration en gaz issus de modèles ou de mesures *in-situ* (radiosondages atmosphériques) peuvent être utilisés. Pour les particules (aérosols et nuages), il est indispensable de définir la répartition verticale des paramètres optiques spectraux, tels que l'épaisseur optique, l'albédo de diffusion simple et la fonction de diffusion.

Deux approches sont utilisées pour calculer R^{up} , en fonction de la précision recherchée : 1- le calcul à haute résolution spectrale, dit « Line-By-Line » (LBL), est la solution la plus précise, mais elle s'avère très couteuse en temps de calcul ; 2- les modèles approchés à moyenne résolution spectrale, dits « modèles de bandes », sont des solutions alternatives lorsque la contrainte de temps de calcul est forte ou lorsque la haute résolution spectrale ne s'avère pas nécessaire.

Pour un intervalle $\Delta\nu$ donné, l'approche LBL consiste à calculer l'épaisseur optique d'absorption τ_ν à tous les niveaux de l'atmosphère, avec une résolution spectrale très fine et souvent inférieure à 0.01 cm^{-1} . Cette grandeur τ_ν est une entrée nécessaire à l'ETR qui sera ensuite résolue à chaque pas spectral du code LBL, ce qui peut représenter une grande quantité de calculs dans le cas d'un intervalle spectral large. Pour un calcul monochromatique à un nombre d'onde ν donné, l'épaisseur optique d'absorption τ_ν consiste à déterminer la contribution de toutes les raies spectrales j dont le centre ν_{0j} est voisin de ν , et ceci pour chaque espèce gazeuse absorbante k .

Les paramètres spectroscopiques nécessaires à un calcul de type LBL sont obtenus via les banques de données spectroscopiques (GEISA, HITRAN). Ces paramètres de référence sont obtenus à partir de mesures en laboratoire similaires à celles présentées dans le chapitre 2.

La diffusion des particules a souvent un impact non négligeable sur le rayonnement. Cet impact est particulièrement important dans l'infrarouge solaire, mais il peut être également significatif dans l'infrarouge thermique en présence de nuages de glace ou de certains types d'aérosols. La polarisation du rayonnement peut également jouer un rôle important dans le proche infrarouge. Il est donc important de pouvoir tenir compte de l'ensemble de ces processus afin de simuler précisément le transfert radiatif et de disposer d'un modèle de référence utilisable en toutes circonstances. Toutefois, même dans le cas simple d'une atmosphère verticalement inhomogène découpée en couches homogènes, planes et parallèles, la résolution de l'équation du transfert radiatif reste complexe si l'on considère l'ensemble des processus radiatifs, ainsi que leurs interactions (absorption, diffusion, diffusions multiples y compris avec la surface) et il n'existe pas, dans ce cas, de solution analytique exacte. Des solutions numériques sont donc nécessaires et diverses méthodes ont été développées selon le type d'application envisagé. Parmi celles-ci, les méthodes, non détaillées ici, telles que ordonnées discrètes, adding-doubling, harmoniques sphériques ou encore Monte-Carlo sont les plus répandues. Leur formalisme et applications sont parfaitement décrits dans les références (*Marchuk et al., 1980 ; Zhang et al., 2007 ; Stamnes, 1981 ; Evans, 1998*) et celles qu'elles contiennent.

3.3 Méthodes d'inversion.

Il existe de nombreuses approches pour la restitution des paramètres géophysiques, couramment appelée processus d'inversion, en fonction du type de mesures et de la complexité du problème. L'inversion dans le cadre de la télédétection spatiale est un exemple typique de problème mathématiquement mal conditionné, c'est-à-dire qu'il contient plus d'inconnues que d'équations disponibles ce qui aboutit à l'existence d'une multiplicité de solutions. Dans ce cas, il est nécessaire de contraindre le champ de possibilités à l'aide d'une connaissance *a priori* du résultat. Ces méthodes dites VARiationnelles (VAR) ont pour objectif de donner la meilleure estimation de l'état en ajustant une valeur initiale au travers

d'une distribution de probabilité. Nous n'aborderons ici que le cas « simple » de l'inversion de mesures provenant d'un seul instrument et pour lequel on souhaite déterminer par exemple le profil vertical de la concentration d'une ou plusieurs espèces gazeuses ou particulaires (1D-VAR). Bien que non détaillé ici, notons que dans le cas d'inversion incluant plusieurs instruments ou de l'assimilation de données pour la prévision météorologique il convient d'étendre l'utilisation de distributions de probabilités selon l'espace (X, Y, Z) (3D-VAR) et le temps (t) (4D-VAR). Enfin, il est important de signaler que la dépendance du résultat au modèle et à l'*a priori*, inhérente au problème inverse rend obligatoire l'étape de comparaison/validation avec d'autres mesures si possible directes telles que les sondes pour la vapeur d'eau et l'ozone ou les impacteurs en cascades couplés, par exemple, à la micro-spectrométrie Raman pour les aérosols.

Après avoir défini la notion de vecteur d'état en lien avec le modèle direct, nous aborderons tout d'abord le cas simple du modèle linéaire, ce qui nous permettra d'introduire le formalisme nécessaire. Puis, nous nous attarderons sur la méthode d'estimation optimale qui présente l'avantage de donner accès aisément aux études de sensibilités, de contenu en information et d'analyse du budget d'erreur et qui à ce titre est une des méthodes les plus efficaces et les plus couramment exploitées dans le cas des inversions atmosphériques.

3.3.1 Le vecteur d'état.

Le vecteur d'état x est un vecteur à n éléments qui représente l'ensemble des paramètres atmosphériques qui interviennent dans le modèle et que l'on souhaite déterminer lors de l'inversion. Ces éléments peuvent être par exemple les concentrations (ou les rapports de mélange (vmr)) du constituant cible de l'inversion, ainsi que celles des gaz interférents ; l'altitude, l'épaisseur de la couche et la granulométrie pour les aérosols. Viennent ensuite des paramètres reliés à l'instrument ou au modèle direct et qui permettent de pallier certaines incertitudes. Le vecteur de mesure y est constitué par m quantités mesurées, qui dans le cas de spectres FTIR, correspondent aux valeurs des intensités mesurées contenues dans l'intervalle spectral considéré, défini par la résolution et l'étendue du domaine spectral couvert par l'instrument.

3.3.2 Le modèle direct.

Le modèle direct $F(x)$ décrit comment le vecteur mesure y dépend du vecteur d'état x . Il correspond au meilleur formalisme de la physique qui relie ces deux grandeurs dans la réalité. Ce formalisme passe par l'utilisation de n_b paramètres b du modèle qui ne sont pas parfaitement connus de l'utilisateur (ex : paramètres spectroscopiques, données météorologiques ou thermodynamiques auxiliaires, fonction d'appareil de l'instrument...). On a alors :

$$y = F(x, b) + \varepsilon \quad (3.5)$$

avec le vecteur ε qui correspond au vecteur de bruit ou d'erreur sur la mesure. Dans le cas de l'inversion de profils de composés atmosphériques, le modèle direct est lié à l'ETR.

Ainsi, le modèle inverse I décrit comment le paramètre inversé $\hat{x}$ est obtenu à partir de la mesure :

$$\hat{x} = I(y, b) = I(F(x, b) + \varepsilon, b) \quad (3.6)$$

3.3.3 Modèles linéaires.

La méthode utilisée pour obtenir la meilleure estimation du paramètre $\hat{x}$ va dépendre de la dépendance de la vraie valeur x du paramètre au modèle direct F . Dans tous les cas il s'agira de minimiser une fonction coût qui est représentative de l'écart entre le vecteur mesure y et sa modélisation $\hat{y}$ en ajoutant éventuellement dans les cas les plus complexes, par exemple en cas de solutions multiples, un terme de régularisation, qui a pour objectif de contraindre l'étendue de la variabilité.

3.3.3.1 Moindres carrés linéaires (MCL).

Si on se place dans le cas simple où le modèle direct F admet une dépendance linéaire en x et que ε représente le résidu, c'est-à-dire la différence entre le vecteur mesure y et la simulation $F(x) = \hat{y}$, alors le processus d'inversion consiste à déterminer la valeur du paramètre x qui reproduit au mieux la mesure, c'est-à-dire pour laquelle, l'écart ε est le plus faible. Pour cela, il convient de minimiser la quantité :

$$J(\hat{x}) = \sum_{i=1}^m (y_i - F(x_i, b))^2 \quad (3.7)$$

$J(x)$ est appelée fonction coût et peut être considérée comme une mesure de la distance entre les m données expérimentales et le modèle qui prédit ces données.

Si on dispose d'une estimation de l'écart-type du bruit qui affecte les mesures y_i , et que ce dernier suit une loi normale (gaussienne), on pourra alors pondérer la contribution de la mesure au χ^2 , tel que :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m w_i (y_i - F(x_i, b))^2 \quad (3.8)$$

avec w_i , l'inverse de la variance du bruit (S_ε^{-1}) affectant la mesure y_i , ce terme est couramment appelé poids de la mesure. Une mesure aura alors d'autant plus de poids que son incertitude sera faible :

Les valeurs des paramètres x_i recherchées sont alors celles qui minimisent la fonction χ^2 qui s'écrit sous forme matricielle plus couramment utilisée :

$$\chi^2 = \mathbf{E}^T \mathbf{W} \mathbf{E} \quad (3.9)$$

où E^T représente la transposée de la matrice $E=Y-F(x)=Y-\hat{Y}$ et où W est la matrice diagonale ayant pour éléments les poids w_i . Il est à noter que W peut avoir des éléments hors diagonaux lorsqu'il y a des corrélations entre les mesures spectrales.

Pour que la fonction χ^2 soit minimale il est nécessaire que sa dérivée par rapport aux n paramètres recherchés soit nulle, tel que :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial x_i} = 0, \text{ pour } i \in [1, n] \quad (3.10)$$

Ce qui s'écrit de façon matricielle :

$$\frac{\partial}{\partial x} (E^T W E) = 0 \quad (3.11)$$

Celle-ci, appelée équation normale, a pour solution :

$$\hat{X} = (K^T W K)^{-1} K^T W Y \quad (3.12)$$

où $K(m \times n) = \frac{\partial y}{\partial x}$, est la matrice jacobienne des fonctions de poids et représente la sensibilité de la mesure y au paramètre x .

3.3.3.2 Modèle linéaire régularisé.

La régularisation d'un problème inverse correspond à l'idée que les données seules ne permettent pas d'obtenir une solution acceptable et qu'il faut donc introduire une information *a priori* sur la régularité de l'objet à estimer. Nous entendons ici par le terme *régularité* le fait que l'objet, pour des raisons physiques tenant à sa nature même, doit posséder certaines propriétés, ou encore obéir à certaines règles (de signe, de taille, de concentration par exemple). La solution résulte alors d'un compromis entre l'exigence de fidélité aux données et celle de la régularité postulée de l'objet. Ainsi, plusieurs solutions très différentes, certaines très mauvaises et d'autres très bonnes, peuvent être compatibles avec les données. En effet, de par sa nature, la mesure de télédétection, quelle que soit sa géométrie de visée, contient une information limitée. Cette limite est due en partie aux aspects techniques de la mesure et au bruit dont elle est entachée mais également au fait que certaines composantes du champ atmosphérique sondé ne contribuent pas au spectre mesuré. On ne peut donc pas inverser des mesures de télédétection un profil atmosphérique avec une résolution verticale infinie mais uniquement un nombre limité de pièces d'information indépendantes. En termes mathématiques, on dira que le problème de l'inversion est mal-posé et sous-contraint. Il y a plus d'inconnues que d'équations et une solution unique n'existe pas. Pour converger, les algorithmes d'inversion doivent donc contenir des contraintes additionnelles. Celles-ci

peuvent, par exemple, prendre la forme d'une contrainte sur la résolution verticale du profil inversé. L'inversion peut être restreinte à la colonne totale du constituant pour les mesures au nadir ou à un nombre limité de colonnes partielles.

Ainsi, l'équation précédente (3.10) peut ne pas admettre de solution unique. Dans ce cas, la matrice $(\mathbf{K}^T \mathbf{W} \mathbf{K})$ est singulière et ne peut donc pas être inversée. Afin de contourner ce problème, il est possible d'imposer une contrainte supplémentaire sur la solution. Cette dernière doit être indépendante de la mesure et provient de la connaissance *a priori* de l'espace probable des solutions. Mathématiquement, cette contrainte est obtenue par minimisation d'une fonction qui est la somme de deux termes : $F_1(F(x), y)$, qui mesure l'écart de l'estimation à la mesure, et $F_2(\hat{x})$, qui est la fonction de pénalité incluant la contrainte, telle que :

$$J(\hat{x}) = F_1(F(x), y) + \lambda F_2(\hat{x}) \quad (3.13)$$

Le multiplicateur de Lagrange λ détermine le compromis entre le respect des mesures et une contrainte satisfaisante de la solution. La fonction $F_2(\hat{x})$ peut prendre différentes formes, comme par exemple, la variance $\sum (\hat{x}_i - \bar{x})^2$, avec $\bar{x}$ représentant la valeur moyenne de x . La fonction $F_1(F(x), y)$ est alors égale à l'expression de $J(\hat{x})$ de l'équation 3.5.

3.3.3.3 Régularisation Twomey-Tikhonov.

Le principe ici est de remplacer la fonction de pénalité $F_2(\hat{x})$ par un produit matriciel de la forme $\hat{x}^T \mathbf{R} \hat{x}$, où $\mathbf{R}$ est une matrice déterminée par la forme de la fonction de régularisation.

Ainsi l'équation 3.13 précédente devient :

$$J(\hat{x}) = (\hat{y} - y)^T \mathbf{S}_e^{-1} (\hat{y} - y) + \lambda (\hat{x}^T \mathbf{R} \hat{x}) \quad (3.14)$$

La minimisation de J en $\hat{x}$ donne :

$$\hat{x} = \mathbf{R}^{-1} \mathbf{K}^T (\mathbf{K} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{K}^T + \lambda \mathbf{S}_e)^{-1} y \quad (3.15)$$

Si une information sur l'état du système *a priori* x_0 est disponible, la fonction de régularisation qui représente une mesure de l'écart à l'*a priori*, s'écrit alors :

$$J(\hat{x}) = (\hat{y} - y)^T \mathbf{S}_e^{-1} (\hat{y} - y) + \lambda (\hat{x} - x_0)^T \mathbf{R} (\hat{x} - x_0), \quad (3.16)$$

dont la minimisation en x devient :

$$\hat{x} = x_0 + \mathbf{R}^{-1} \mathbf{K}^T (\mathbf{K} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{K}^T + \lambda \mathbf{S}_e)^{-1} (y - y_0), \quad (3.17)$$

avec $y_0 = F(x_0)$.

3.3.3.4 Méthode de Gauss.

Une autre forme de contrainte *a priori* est l'utilisation de données statistiques sur l'état de l'atmosphère sous la forme d'une climatologie du profil recherché et de sa variabilité. Les

profils obtenus ne sont plus alors de simples mesures du véritable état atmosphérique, mais plutôt la meilleure estimation de celui-ci connaissant la mesure et l'état *a priori* de l'atmosphère. La contribution des contraintes *a priori* peut être importante là où la mesure contient peu ou pas d'information sur le profil atmosphérique, par exemple concernant sa structure verticale ou sous des nuages troposphériques optiquement épais.

La méthode de Gauss est basée sur une approche statistique du problème inverse qui repose sur la combinaison de la mesure et de l'information *a priori* à l'aide du théorème de Bayes. Pour d'écrire cette approche, il faut commencer par introduire les grandeurs statistiques qui vont être utilisées. Ainsi, on définit les densités de probabilité suivantes :

— $P(y)$ la densité de probabilité de la mesure y avant qu'elle soit réalisée. Dans le cas où la variable est distribuée normalement, la probabilité est gaussienne et s'écrit :

$$P(y) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |S_m|^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2} (y - \bar{y})^T S_m (y - \bar{y})\right] \quad (3.18)$$

où S_m est la matrice de covariance de la mesure, tel que : $S_m(i, j) = E[(y_i - \bar{y}_i)(y_j - \bar{y}_j)]$

Avec E l'opérateur d'espérance mathématique. $P(y)dy$ est la probabilité que y soit compris entre y et $y + dy$.

De la même manière,

— $P(x)$ la densité de probabilité de x avant la mesure. $P(x)dx$ est la probabilité que x soit compris entre x et $x + dx$.

— $P(x, y)$ la densité de probabilité commune de x et y avant la mesure. $P(x, y)dxdy$ est la probabilité que y soit compris entre y et $y + dy$ et que x soit compris entre x et $x + dx$.

— $P(y|x)$ est la densité de probabilité conditionnelle de y étant donné x . $P(y|x)dy$ est la probabilité que y soit compris entre y et $y+dy$ sachant que x a une valeur donnée.

— $P(x|y)$ est la densité de probabilité conditionnelle de x étant donné y . $P(x|y)dx$ représente la probabilité que x ait une valeur comprise entre x et $x+dx$ sachant que y a une valeur donnée. C'est cette densité de probabilité qui est utile pour l'inversion des mesures à distance.

Les densités de probabilité précédentes sont reliées par :

$$P(y|x) = \frac{P(x,y)}{P(x)} \text{ et } P(x|y) = \frac{P(x,y)}{P(y)} \quad (3.19)$$

Ces deux équations conduisent au théorème de Bayes :

$$P(x|y) = \frac{P(y|x)P(x)}{P(y)} \quad (3.20)$$

Avant la mesure, on ne possède qu'une connaissance *a priori* de l'état dont la densité de probabilité est donnée par :

$$P(x) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |S_a|^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2} (x - x_a)^T S_a (x - x_a)\right] \quad (3.21)$$

avec $S_a(i, j) = E[(x - x_a)(x - x_a)^T]$ est la matrice de covariance de l'état *a priori*.

Ainsi, la densité de probabilité conditionnelle de y connaissant x s'écrit:

$$P(y|x) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |S_m|^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}(y - F(x))^T S_m (y - F(x))\right] \quad (3.22)$$

Le théorème de Bayes permet d'inverser le modèle direct et d'obtenir une connaissance *a posteriori* de l'état, qui tient compte de l'information contenue dans la mesure. A partir de la combinaison des équations précédentes, on obtient l'équation d'inversion qui donne la meilleure estimation de $\hat{x}$:

$$\hat{x} = x_a + (K^T S_m^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_m^{-1} (y - K x_a) \quad (3.23)$$

3.3.4 Inversion non linéaire.

Dans le cas des inversions de paramètres géophysiques à partir de mesures en télédétection, les modèles utilisés pour reproduire la mesure sont très majoritairement non linéaires, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de relation matricielle simple du type $\mathbf{Y} = \mathbf{F}(x)$.

L'existence de composantes du profil qui ne contribuent pas à la mesure ainsi que le bruit instrumental sont responsables de la multiplicité des solutions du problème inverse. Même pour les absorptions faibles, la convolution du spectre par la fonction d'appareil introduit des non-linéarités entre le vecteur d'état et le vecteur de mesures (spectre). Dans un cas modérément non-linéaire comme celui-ci, il n'existe pas d'expression générale pour la solution optimale et celle-ci doit être recherchée numériquement et itérativement.

3.3.4.1 Moindres carrés non linéaires (MCNL).

Tout comme dans le cas linéaire, le minimum de la somme des carrés des résidus est atteint lorsque le gradient s'annule. Puisque le problème est formulé avec n paramètres, il y a donc n équations normales du type:

$$\frac{\partial J}{\partial x_i} = 0, i \in [1, n] \quad (3.24)$$

Toutefois, dans un système non linéaire, les dérivées $\partial J / \partial x_i$ dépendent aussi bien des variables explicatives que des paramètres du modèle, il faut donc renoncer à résoudre les équations normales aussi simplement que dans le cas linéaire. On a alors recours à une résolution numérique, à l'aide d'un procédé itératif du type :

$$x^{k+1} = x^k + \Delta x \quad (3.25)$$

qui fournit des approximations successives x^k de plus en plus proches de la vraie valeur (inconnue) des paramètres, x .

Dans les cas pas trop fortement non linéaire, le modèle initial est linéarisé, à chaque itération, par un développement de Taylor autour de x_0 , qui en ne conservant que les termes linéaires en x , s'écrit sous forme matricielle :

$$\mathbf{Y} = \mathbf{F}(x_0) + \mathbf{K}(x_0) \Delta x + \varepsilon \quad (3.26)$$

La Matrice jacobienne $\mathbf{K}$, dépend des données et de l'approximation en cours, aussi change-t-elle d'une itération à l'autre. A partir des équations 3.8 et 3.25, on peut aisément généraliser en considérant une somme pondérée des carrés des résidus et ainsi exprimer les équations normales 3.24 sous la forme :

$$\Delta x = (\mathbf{K}^T \mathbf{W} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{W} (\mathbf{Y} - \mathbf{F}(x)) \quad (3.27)$$

En résumé, le MCNL est un processus itératif, qui nécessite un point de départ et des critères d'arrêt, alors que les MCL sont directs et dépendent uniquement de l'algèbre linéaire. Ainsi, les MCNL nécessitent de calculer la matrice jacobienne (dérivées premières), or une expression analytique peut être compliquée à obtenir: si c'est le cas, une différentiation numérique appelée aussi éléments finis, s'impose. De plus, la divergence est un problème courant des MCNL: en effet, il n'est pas rare de voir augmenter la fonction coût d'une itération à l'autre. Cela peut être dû au manque de précision de l'approximation linéaire par le développement de Taylor. Enfin, contrairement aux MCL, pour lesquels la solution est unique, il peut ici exister plusieurs minima locaux qui peuvent empêcher la convergence ou converger pour une valeur erronée du paramètre recherché.

3.3.5 Méthode d'estimation optimale.

La "Optimal Estimation Method" (OEM) est une méthode statistique dont la solution est la moyenne pondérée de deux termes (voir méthode de Gauss-Newton, section 3.3.3.4). Le premier de ces termes représente la contribution de la mesure au profil inversé alors que le deuxième terme représente la contribution de l'état *a priori* qui consiste en la meilleure connaissance que l'on possède du paramètre cible avant la mesure. Il peut être construit à partir de climatologies ou à partir de profils mesurés par d'autres instruments. L'utilisation d'un état *a priori* permet de contraindre les composantes du profil qui ne contribuent pas à la mesure. En outre, cette méthode permet de parfaitement caractériser les inversions, ce qui en fait une des méthodes d'inversion les plus utilisées en télédétection spatiale infrarouge. Le formalisme de l'OEM permet tout d'abord de quantifier la sensibilité de la mesure et son contenu en information et de séparer les composantes des paramètres qui sont contenues dans la mesure de celles qui proviennent de l'état *a priori*. D'autre part, il permet de calculer les erreurs résultantes du bruit sur la mesure et du lissage du profil réel par le système d'observation (instrument de mesure et algorithme d'inversion).

Comme dit précédemment, l'inversion de mesures à distance n'est pas une manière directe d'obtenir de l'information sur des grandeurs géophysiques, elle requiert donc une approche méthodique qui consiste essentiellement en trois étapes :

- l'étude de la sensibilité de la mesure permet tout d'abord d'estimer quels motifs de variations des paramètres recherchés conduisent à des changements des quantités mesurées supérieurs au bruit.
- l'analyse du contenu en information permet de séparer les composantes du vecteur d'état qui proviennent effectivement de la mesure des composantes qui proviennent de l'état *a priori*. Elle permet en outre la quantification du nombre d'éléments d'information indépendants contenus dans la mesure.
- l'analyse d'erreur permet de quantifier les incertitudes résultantes de l'inversion.

L'analyse d'erreur permet en outre de rationaliser le choix des matrices de covariance qui ont une importance capitale sur les caractéristiques des données inversées. Ce choix des contraintes de régularisation est optimisé pour obtenir la plus petite erreur d'inversion possible en évitant d'une part une trop grande pondération de l'état *a priori* qui conduit à une erreur de lissage trop importante, et d'autre part une trop grande pondération de la mesure qui conduit à une augmentation de l'erreur de mesure.

La méthode d'estimation optimale est la plus répandue pour l'inversion de tous types de paramètres géophysiques à partir de mesures obtenues en mode de visée au Nadir. En effet, la mesure d'une colonne intégrée fait apparaître de nombreux paramètres inconnus selon l'axe vertical qu'il convient de régulariser au mieux à l'aide d'un *a priori* (vecteur d'état et variabilité) afin de diminuer la multiplicité de solutions. Afin d'illustrer notre propos, nous prendrons dans cette section comme exemple, l'application de l'OEM au profil vertical de la vapeur d'eau à partir du sondeur IASI.

3.3.5.1 Méthode d'inversion.

A partir du théorème de Bayes de l'équation 3.20, on définit la fonction coût :

$$J = \frac{1}{2} ((y - F(x))^T S_m^{-1} (y - F(x)) + (x - x_a)^T S_a^{-1} (x - x_a)) \quad (3.28)$$

Pour trouver l'état le plus probable $\hat{x}$, il faut minimiser J ce qui revient là encore à annuler sa dérivée. Pour la recherche de la valeur de x qui annule g , on procède de manière itérative, dont l'équation s'écrit alors:

$$\hat{x}_{i+1} = x_a + (K_i^T S_m^{-1} K_i + S_a^{-1})^{-1} K_i^T S_m^{-1} (y - F(\hat{x}_i) + K_i(\hat{x}_i - x_a)) \quad (3.29)$$

L'état restitué $\hat{x}$ est obtenu après convergence, quand la différence entre chaque élément du modèle F entre deux itérations successives $|F(\hat{x}_{i+1}) - F(\hat{x}_i)|$ est inférieure ou égale au bruit sur la mesure.

3.3.5.2 Sensibilité de la mesure et analyse du contenu en information

En pratique une façon simple de tester la sensibilité de la mesure au paramètre recherché est de calculer le jacobien $\mathbf{K}$ et de le comparer au bruit sur la mesure. En pratique on déterminera $\frac{\partial \hat{y}}{\partial x}$ de façon analytique en cas d'absorption uniquement et on calculera numériquement par la méthode des éléments finis (ie $\frac{\Delta \hat{y}}{\Delta x}$) pour les modèles plus complexes faisant intervenir par exemple la diffusion multiple. La **Figure 3.8** montre un exemple de jacobien pour H_2^{16}O entre 650 et 2760 cm^{-1} . La sensibilité est alors proportionnelle à la valeur absolue de $\mathbf{K}$. On peut ainsi remarquer que la valeur de $\mathbf{K}$ reste nulle au-delà de 2000 cm^{-1} , car cette région spectrale ne présente aucune raie d'absorption d' H_2^{16}O . Entre 650 et 1200 cm^{-1} les raies sont moins nombreuses, mais peuvent être intéressantes dans le cas d'une procédure d'inversion, car elles sont moins perturbées par le continuum d'absorption et par la présence de raies d'absorptions de molécules interférentes (Herbin et al., 2009). La mesure de l'instrument IASI est principalement sensible à la vapeur d'eau entre 1200 et 2000 cm^{-1} entre 0.5 et 25 kms d'altitude.

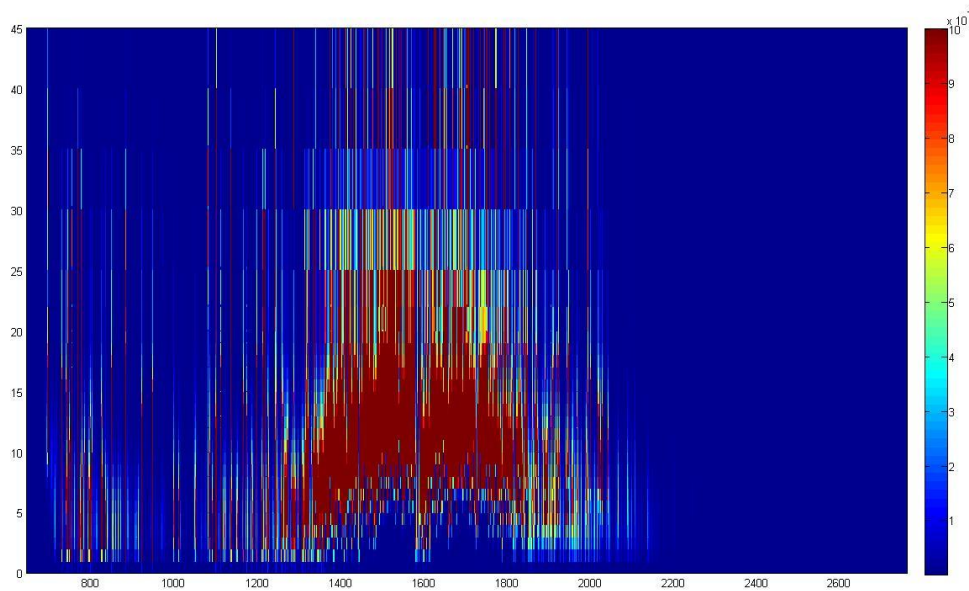


Figure 3.8 Représentation des jacobiens $\mathbf{K}$ d' H_2^{16}O entre 650 et 2760 cm^{-1} pour un profil US standard et les caractéristiques instrumentales de IASI. (d'après communication privée Herbin et al., 2012, dans le cadre de MENINGE).

Toutefois, de nombreux canaux spectraux (ou raies d'absorptions) montre des valeurs de $\mathbf{K}$ et une répartition spectrale sur la verticale identiques. Ceci implique que ces derniers apportent une information équivalente et redondante. Ainsi, pour déterminer de manière plus précise le nombre d'éléments d'information du vecteur d'état présent dans la mesure, il convient de calculer le nombre de degrés de liberté du signal (DOFS). A partir des équations précédentes on peut définir une matrice de gain $\mathbf{G}$ ($n \times m$) :

$$\mathbf{G} = \frac{\partial \hat{x}}{\partial y} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_m^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_m^{-1} \quad (3.30)$$

Chaque colonne de **G** est la contribution au profil inversé provenant d'un changement unité dans l'élément correspondant de **y**.

Ainsi qu'une matrice des fonctions de moyennage **A** ($n \times n$), tel que :

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \hat{x}}{\partial x} = \mathbf{GK} \quad (3.31)$$

Les éléments $A(i,j)$ de la matrice **A** représentent la sensibilité du modèle aux paramètres que l'on cherche à déterminer. Chaque élément du profil inversé est le résultat du produit du profil réel par la fonction de moyennage correspondante. Pour un système d'observation idéal, **A** serait la matrice identité.

Ces fonctions ont généralement la forme d'un pic en visée au limbe et sont plus élargies en visée à partir du sol ou au nadir. La largeur à mi-hauteur des pics des fonctions de poids (lignes de **A**) donne une information sur la résolution verticale de la mesure, ainsi que sur la sensibilité du spectre par rapport à chaque paramètre inversé (sensibilité en fonction de l'altitude par exemple). Le nombre d'éléments d'information contenu dans la mesure peut alors être estimé à partir des DOFS qui sont donnés par la trace de la matrice **A** ($d = \text{Tr}(\mathbf{A})$). La **Figure 3.9** représente un exemple de noyaux de lissages pour la mesure de H_2^{16}O dans l'infrarouge thermique en visée au Nadir. Cette figure montre qu'en utilisant un *a priori* S_a basé sur une climatologie de la vapeur d'eau provenant de moyennages sur 3 années par bande de latitude, une exploitation optimale de la mesure permettra d'obtenir jusqu'à 6 niveaux d'information sur la verticale entre 0.5 et 16 kms. De plus, la répartition des fonctions poids suggère que l'inversion pourrait s'effectuer pour 5 couches atmosphériques entre 0 et 10 kms de 2 kms d'épaisseur et d'une sixième couche entre 10 et 16 km. Un tel découpage de la colonne atmosphérique assurera d'obtenir par l'inversion la meilleure information possible pour la colonne partielle de la vapeur d'eau entre la surface et 16 kms d'altitude.

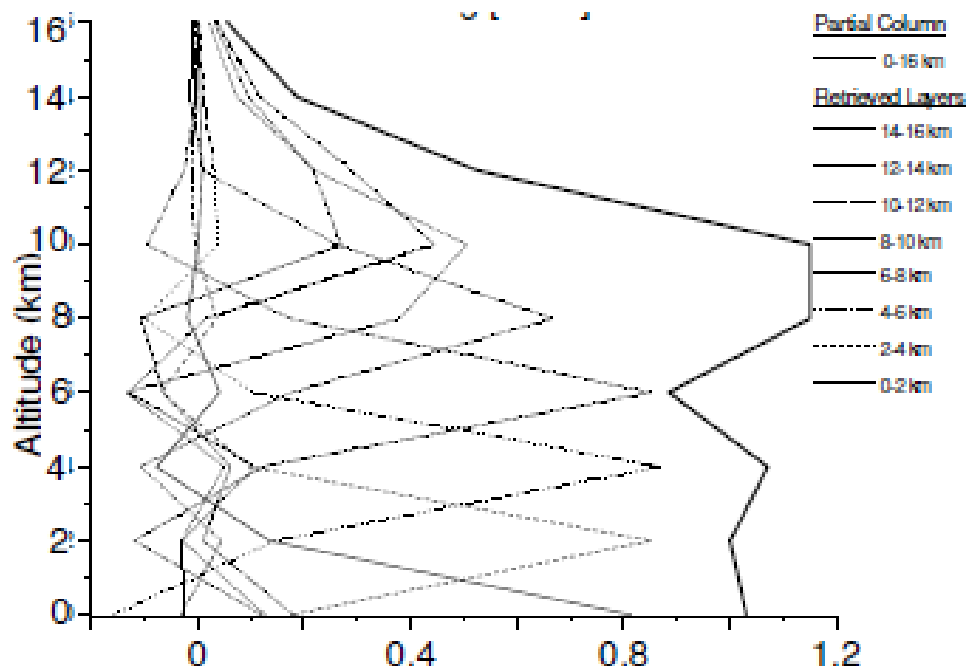


Figure 3.9 Exemple de répartition verticale (0 à 16 km) des noyaux de lissages d' H_2^{16}O pour l'instrument IASI. (d'après Herbin et al., 2007).

La généralisation de l'utilisation des noyaux de lissage permet d'établir la sensibilité de l'inversion pour chaque paramètre recherché et donc d'effectuer une sélection optimale de ces derniers en retenant en priorités ceux qui ont le plus de sensibilité sur le spectre et donc qui sont les plus exploitables par le modèle de transfert radiatif. On gagne ainsi en temps de calcul, en limitant le nombre de paramètres (par exemple nombre de concentrations sur la verticale) à déterminer, mais aussi en qualité d'ajustement des spectres et d'inversion. En ayant moins de paramètres on évite une trop grande corrélation entre ceux-ci, qui en général introduit des effets de compensation pouvant conduire à des solutions non-physiques ou erronées.

3.3.5.4 Analyse d'erreur du profil inversé

L'inversion est caractérisée en évaluant explicitement la relation entre le profil inversé, le vrai profil et les diverses sources d'erreur. Il faut donc inclure l'erreur sur la mesure dans l'équation de transfert et tenir compte du fait que le modèle inverse utilise la meilleure estimation $\hat{b}$ que l'on possède de b , alors que le système de mesure utilise les valeurs exactes de b . La meilleure estimation de x s'écrit alors:

$$\hat{x} = I(F(x, b) + \varepsilon, \hat{b}) \quad (3.32)$$

Après linéarisation et réarrangement des termes, on en déduit que l'erreur totale sur le paramètre inversé est :

$$\hat{x} - x = [T(x_a, \hat{b}) - x_a] + (A - I)(x - x_a) + D_y(\varepsilon + K_b(b - \hat{b})) \quad (3.33)$$

On voit donc que l'erreur se décompose en quatre composantes :

- l'erreur systématique entre le modèle direct et le modèle inverse qui se traduit par le biais $[T(x_a, \hat{b}) - x_a]$. Si un tel biais est présent, il peut être éliminé par soustraction de cette quantité de la solution.
- l'erreur de lissage $(A - I)(x - x_a)$. La statistique sur cette erreur ne peut être connue que si l'on possède une estimation indépendante de la statistique de $(x - x_a)$ en particulier la covariance de l'*a priori* S_a . La covariance de l'erreur de lissage est alors :

$$S_L = (A - I)S_a(A - I)^T \quad (3.34)$$

Les éléments du vecteur d'état *a priori* x_a ont une influence sur l'inversion. Cependant, la composante de l'erreur totale due à l'incertitude sur l'*a priori* n'est pas une nouvelle source d'erreur, elle est identique à l'erreur de lissage [Rodgers, 1990].

- l'erreur due au bruit dont la covariance est simplement :

$$S_B = D_y S_m D_y^T \quad (3.35)$$

- l'erreur sur les paramètres non inversés du modèle. Ces erreurs peuvent être aléatoires ou systématiques (exemple : erreurs sur les données spectroscopiques). Sa contribution à l'erreur totale est donnée par :

$$S_P = D_y K_b S_b (D_y K_b)^T \quad (3.36)$$

L'erreur due aux incertitudes du modèle et l'erreur due au bruit de la mesure peuvent être traitées comme une seule erreur, car il n'est pas important de savoir si l'écart entre la mesure y et $F(\hat{x}, \hat{b})$ est due au bruit sur la mesure ou bien à l'incertitude sur le modèle, ces deux sources d'erreur déterminent ensemble l'incertitude sur les mesures. On obtient alors la matrice de covariance de l'erreur de mesure :

$$S_M = D_y(K_b S_b K_b^T + S_m) D_y^T = D_y S_e D_y^T \quad (3.37)$$

avec $S_e = K_b S_b K_b^T + S_m$ la matrice de covariance effective de la mesure.

L'erreur totale sur la valeur du paramètre restitué est alors la somme des contributions individuelles précédentes et s'écrit simplement :

$$S_{\text{tot}} = S_L + S_B + S_P \quad (3.38)$$

La **Figure 3.10** représente un exemple de contributions des erreurs du modèle S_P sur l'inversion de H_2^{16}O à partir de l'instrument IASI. Celle-ci détaille l'erreur selon la verticale provenant des paramètres du modèle qui ne sont pas inversés (molécules interférentes + émissivité de la surface). On peut remarquer que si l'effet de l'émissivité est négligeable, celui de l'isotopologue HDO dépasse 5% autour de 4 km. Un tel budget d'erreur suggère que pour optimiser l'inversion de H_2^{16}O , c'est-à-dire minimiser l'erreur sur la concentration restituée, il serait judicieux d'inclure dans le processus d'inversion, la restitution du profil d'HDO. Toutefois, inclure d'autres paramètres du modèle dans l'inversion sera le fruit du meilleur compromis entre temps de calcul et qualité de l'*a priori* d'une part, et la diminution de l'erreur totale sur la restitution d'autre part.

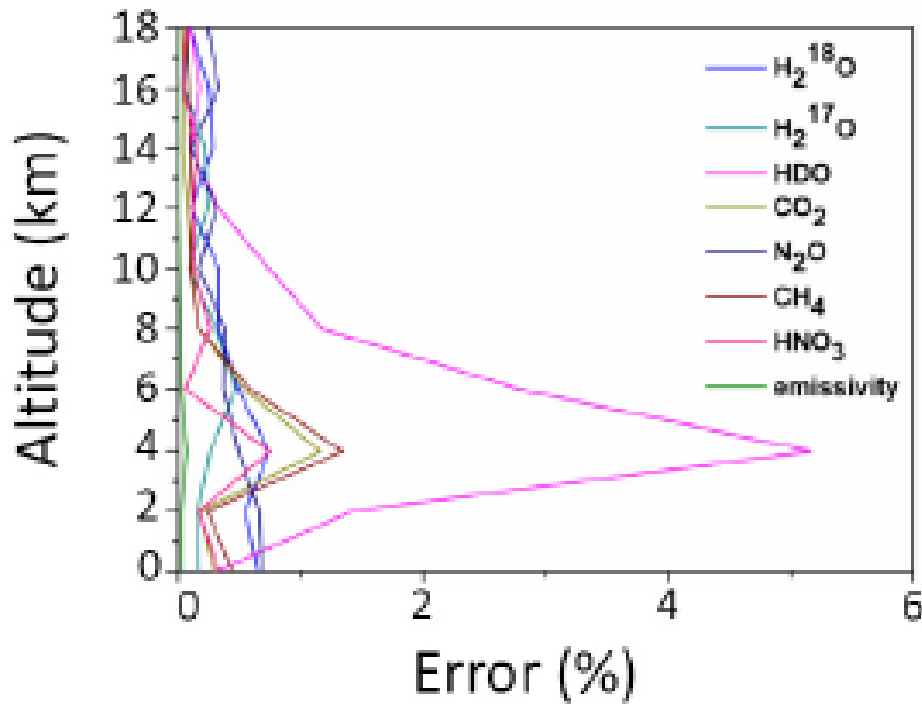


Figure 3.10 Contributions des molécules interférentes et de l'émissivité de surface à l'erreur totale (en %) selon la verticale pour l'inversion de H_2^{16}O à partir de IASI. (d'après Herbin et al., 2009).

3.3.6 Autres méthodes itératives.

a- Méthode Levenberg-Marquardt (LM).

La méthode LM ne cherche pas à se ramener à une forme linéaire de la relation entre les grandeurs mesurées et les paramètres que l'on cherche à déterminer, mais consiste en une procédure permettant d'améliorer à chaque étape d'un processus itératif, les valeurs initiales d'un ensemble de paramètres donnés, en minimisant la fonction χ^2 définie précédemment.

La méthode Levenberg-Marquardt est utilisée notamment pour l'inversion de mesures provenant de modes de visées au limb ou en occultation solaire. En particulier pour les gaz traces en faible concentration ou de courte durée de vie, pour lesquels il n'existe pas de bon *a priori*, mais dans ce cas le nombre de paramètres est limité par la géométrie de visée qui se concentre sur une seule couche atmosphérique.

b- Méthode Tikhonov-Philips.

La méthode Tikhonov-Philips représente une variante de l'OEM et correspond à une version itérative de la méthode Twoney-Thikhonov. Ici, la matrice de covariance *a priori* est remplacée par une matrice de régularisation **R** pour contraindre la solution.

Cette méthode est utilisée dans les cas où il n'existe pas de connaissance *a priori* suffisamment précise comme dans le cas d'espèces très réactives émises au cours de feux de biomasse ou d'éruptions volcaniques.

L'ensemble du formalisme mathématique est identique à l'OEM en remplaçant la matrice de covariance *a priori* **S_a** par la matrice de régularisation **R**. Ce qui permet d'effectuer les mêmes diagnostics de sensibilité, contenu en information et budget d'erreurs. Cette méthode est aussi bien utilisée pour l'analyse de spectres obtenus en visées au limb qu'au Nadir (Keim et al. 2008; Kulawik et al. 2006; Bowman et al. 2006; Worden et al. 2007; Eremenko et al. 2008).

3.3.7 Look-up Tables (LUTs).

Les méthodes décrites précédemment sont généralement très efficaces pour la restitution de paramètres atmosphériques. Elles présentent toutefois l'inconvénient d'être coûteuses en temps de calcul et nécessitent une bonne maîtrise de la connaissance *a priori* du système d'observable ainsi que de la fonction de transfert. Une bonne alternative consiste à utiliser une quantité importante de spectres pré-calculés, regroupés sous forme de tables d'apprentissages (lookup tables (LUT)). Les différents spectres calculés doivent alors représenter au mieux la variabilité du ou des paramètres que l'on cherche à estimer, mais également d'autres éléments ayant une forte influence tels que les propriétés de surface

(température, émissivité), l'angle de visée ou encore les espèces gazeuses ou particulaires interférentes. Les spectres observés y sont ensuite comparés à ceux contenus dans la LUT y_i en utilisant par exemple le carré de la distance Euclidienne qui peut être pondérée par la matrice de covariance du bruit instrumental. La restitution du paramètre recherché se fait alors par minimisation de la fonction J :

$$J = (y - y_i)^T S_\epsilon^{-1} (y - y_i) \quad (3.39)$$

J' correspond alors à une mesure de la disimilarité entre le spectre observé et le spectre calculé.

Les avantages de l'approche de restitution par LUT sont nombreux : assurance d'une convergence numérique, la solution obtenue a toujours un sens physique et enfin elles sont très rapides ce qui permet de traiter un grand nombre de données. Ces avantages et sa grande simplicité en font une des méthodes les plus utilisées en sondage atmosphériques. La restitution par LUT a été utilisée aussi bien pour les poussières désertiques (*Peyridieu et al., 2010* et références qu'il contient) que pour la détection de gaz traces tel que SO_2 (*Prata et Bernardo (2007)*) ou NH_3 (*Van Damme et al., 2014*).

Cette méthode ne saurait être présentée de façon exhaustive tant ses applications sont nombreuses. Citons toutefois la technique Split-window qui est utilisée pour le filtrage et la restitution de paramètres Nuageux (*Inoue, 1987*), ou de cendres volcaniques (*Dubuisson et al., 2014*). Cette dernière qui peut être utilisée aussi bien pour les radiomètres ou les spectromètres consiste à transformer les mesures de radiances en températures de brillance en inversant la fonction de Planck. Les différences de température de brillance ΔBT qui correspondent à l'écart de température entre deux canaux spectraux sont ensuite tabulées en fonction du paramètre recherché. La **Figure 3.11** montre l'exemple de l'évolution de $\Delta BT = BT(12\mu\text{m}) - BT(11\mu\text{m})$ en fonction de $BT(12\mu\text{m})$ pour différentes natures et tailles effectives de particules pour l'instrument SEVIRI.

A partir de celle-ci, on peut voir qu'il est très facile de distinguer les mesures correspondant à la présence d'un nuage (bleu et noir) de celles provenant de l'observation d'une couche d'aérosols (en rouge). On pourra également remarquer qu'en cas de procédure d'inversion des paramètres aérosols, la restitution sera possible (ou de meilleure qualité) pour les particules ayant les tailles effectives les plus petites : concavité de l'arche des particules de $2\mu\text{m}$ très prononcée, mais très faible pour les particules de $8\mu\text{m}$; et pour les épaisseurs optiques moyennes. En effet, pour les épaisseurs optiques élevées ($BT_{(12\mu\text{m})}$ proches de 245 K) et faibles ($BT_{(12\mu\text{m})}$ proches de 275 K), les variations des valeurs de BTDs sont très faibles indiquant une faible sensibilité à la nature et la granulométrie des particules.

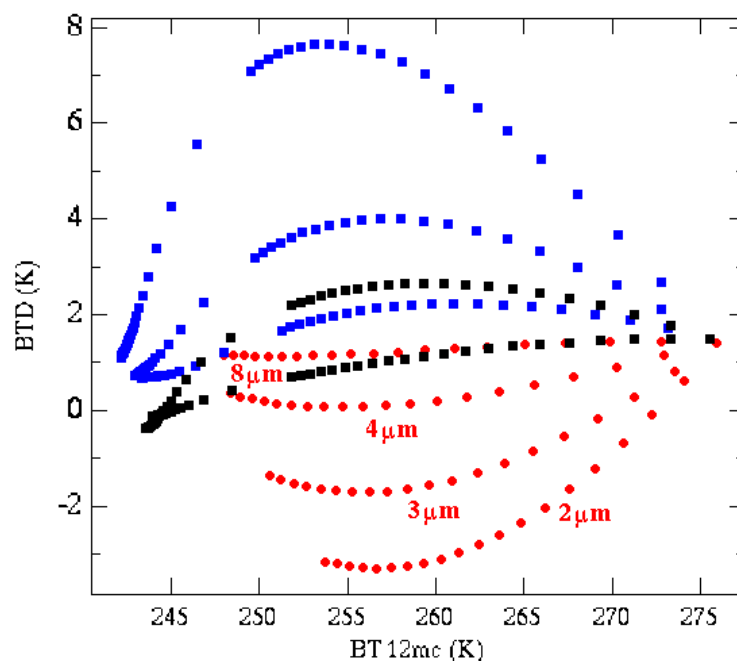


Figure 3.11 Différences de Températures de Brillances (BTD), à partir de canaux $10.8 \mu\text{m}$ et $12 \mu\text{m}$ de SEVIRI, en fonction de la température de brillance à $12 \mu\text{m}$. En rouge : particules d'Andesite à 6 km pour différentes tailles effectives (2 à $8 \mu\text{m}$) ; en bleu : nuage de glace, en noir : nuage d'eau, pour des tailles effectives de 4 à $20 \mu\text{m}$.

3.4 Développement de l'outil d'analyse.

Concrètement, la restitution de paramètres géophysiques issues de mesures en télédétection nécessite l'utilisation d'un algorithme couplant, une ou plusieurs méthodes d'inversion, à un code de transfert radiatif. Ce dernier permet de résoudre l'ETR en prenant en compte l'ensemble des processus d'interaction rayonnement-matière au travers du modèle atmosphérique (e.g. Pressions, Températures, Composition), des données optiques (e.g. sections efficaces d'absorption, intensité et élargissement des raies) et instrumentales (e.g. angle de visée, résolution spectrale).

Les travaux réalisés au cours de mon post-doctorat ont bénéficié de l'utilisation du code ATMOSPHERIT développé à l'Université Libre de Bruxelles. Ce dernier permet d'inverser (par LMM ou OEM) des spectres dans l'infrarouge thermique, en absorption pure, obtenus en mode de visée au Limbe ou au Nadir. Ce dernier m'a ainsi permis de travailler sur la restitution des distributions verticales de nombreux gaz traces.

Bien que reconnu internationalement pour son expertise en transfert radiatif, le LOA ne possédait pas, lors de mon recrutement, de code similaire. De plus, mon projet de recherche étant d'étendre l'utilisation des observations à haute résolution spectrale infrarouge (IASI et TANSO-fts) à l'étude des aérosols, il devenait indispensable d'avoir à disposition un

algorithme permettant d'étendre les capacités de modélisation aux processus de diffusion et sur un domaine spectral étendu jusqu'au visible. Or, il n'existait pas de code dans le domaine publique regroupant l'ensemble de ces caractéristiques. Le premier projet consistait donc à mettre au point un algorithme, dont un schéma de principe est représenté sur la **Figure 3.12**, regroupant les capacités suivantes :

-Méthodes d'inversion au choix : LMM, OEM, TT

-Modes de visée : Nadir, Limbe, zénith.

-Domaine spectral : $500\text{-}20000\text{ cm}^{-1}$.

-Calcul de l'ERT en absorption et en diffusion.

Ce dernier, nommé ARAHMIS (Atmospheric Radiation Algorithm for High spectral resolution Measurements from Infrared Spectrometers) a bénéficié d'un soutien du CNES (Sophie Villerot, CDD IR). Bien que ce dernier ne soit pas encore finalisé, il a déjà démontré ses capacités pour la modélisation des quatre bandes de l'instrument TANSO-fts, illustrée **Figure 3.13**, ainsi que pour des études de sensibilité et de contenu en information sur CO_2 , CH_4 (Herbin *et al.*, 2013a), les poussières désertiques et les particules de feux de biomasse (Herbin *et al.*, 2013b), ainsi que pour les travaux de spécifications de l'instrument IASI-NG (Crevoisier *et al.*, 2013).

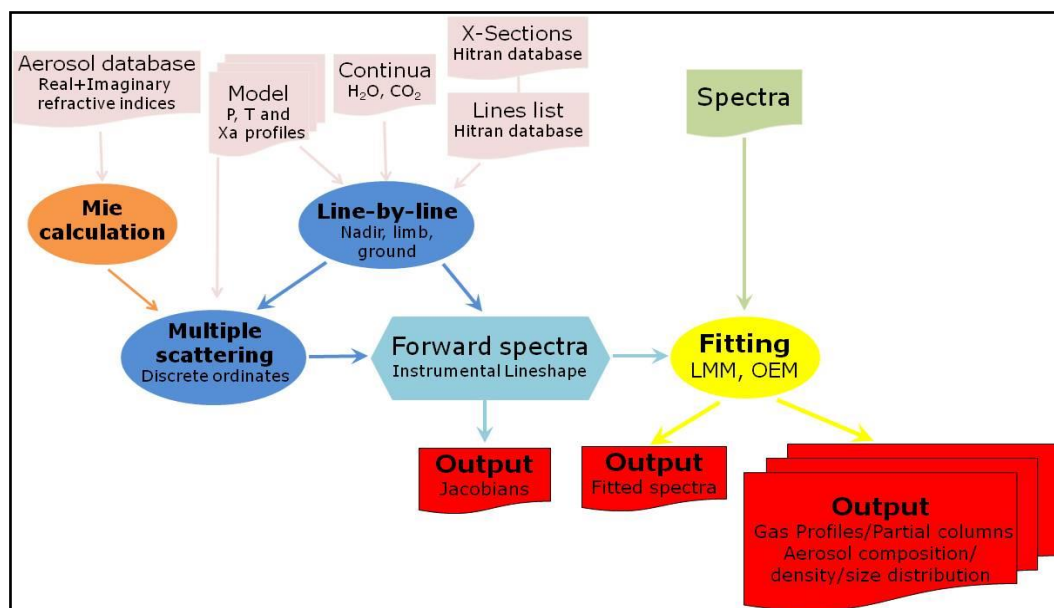


Figure 3.12 Schéma de principe de l'algorithme ARAHMIS développé au LOA.

Ces deux codes d'inversion (ATMOSPHERIT et ARAHMIS) représentent les principaux outils d'analyse qui ont été utilisés dans les applications atmosphériques présentées ci-après.

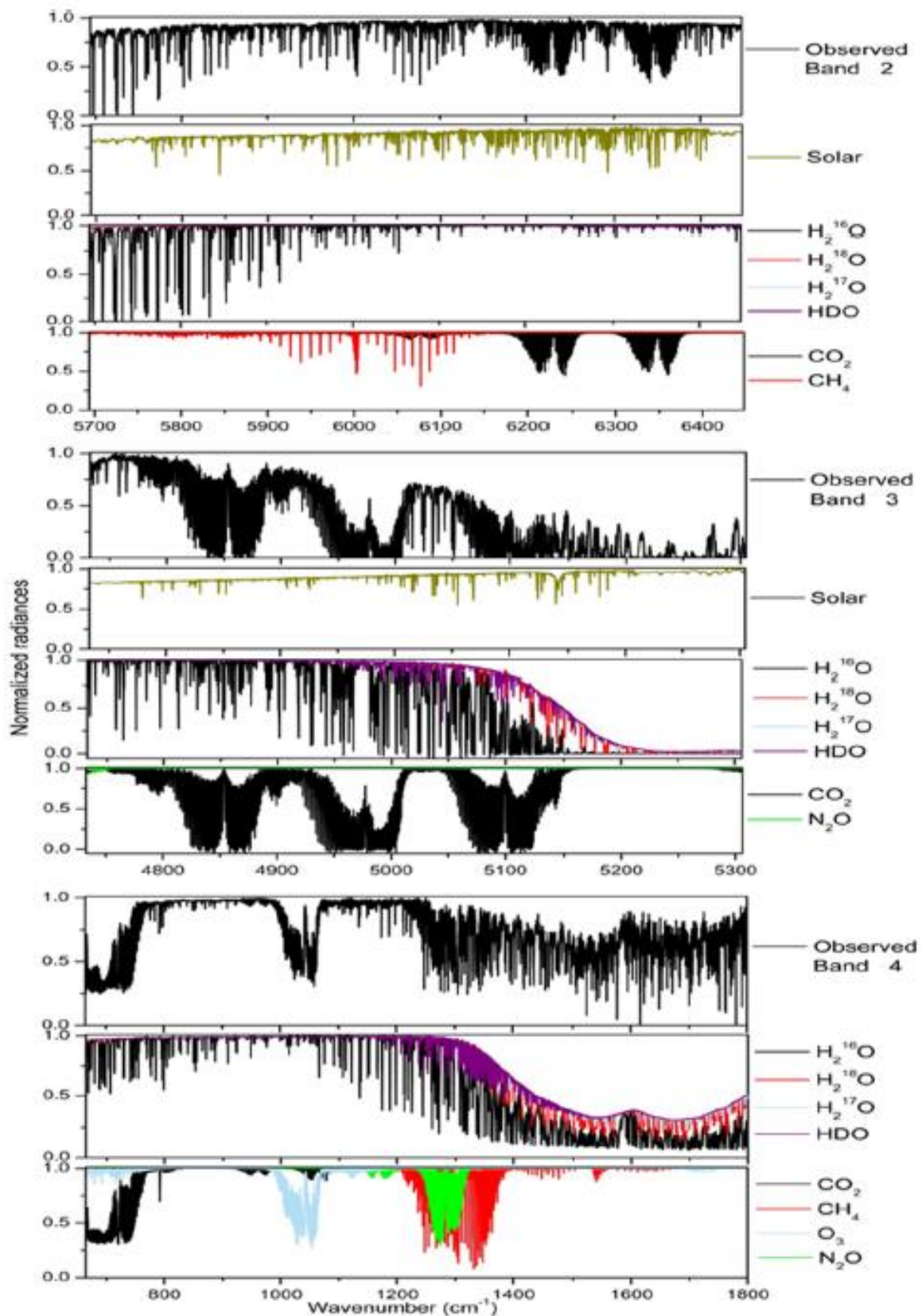


Figure 3.13 Exemple d'un spectre observé par TANSO-fts (en radiance normalisée). La partie solaire et les contributions individuelles des gaz absorbants sont simulés à l'aide du code ARAHMIS.(d'après Herbin et al., 2013a).

3.5 Instrumentation spatiale utilisée.

Les caractéristiques principales des instruments exploités dans ce chapitre sont récapitulées ci-dessous, ainsi que dans le **Tableau A1** en annexe.

IMG

L'instrument IMG a été lancé à bord de la plateforme ADEOS en août 1996 et a cessé d'opérer en juin 1997 (*Kobayashi et al., 1999*). Il s'agit d'un satellite en orbite polaire héliosynchrone à 800 km d'altitude, fournissant une couverture globale tous les 4 jours. IMG est un spectromètre à transformée de Fourier fonctionnant en mode de visée au nadir enregistrant des spectres d'émission thermique entre 650 and 3000 cm^{-1} . Le maximum de différence de chemin optique est de 10 cm, correspondant à une résolution spectrale nominale de 0.1 cm^{-1} . Le domaine spectral est divisé en 3 bandes : deux détecteurs photovoltaïque InSb sont utilisés pour les bande 1 (2300 - 3000 cm^{-1}) et 2 (2000 - 2500 cm^{-1}), et un détecteur photoconducteur HgCdTe pour la bande 3 (600 - 2000 cm^{-1}).

Chaque détecteur présente un champ de visée de 8 km x 8 km d'empreinte au sol, chacune séparée les unes des autres d'une distance de 4 km from the other. Les spectres sont enregistrés par séries de six, séparées de 86 km le long de la trace. Le mode opératoire est limité à des périodes de mesures de 4 jours successifs, excepté entre le 1^{er} et le 10 Avril qui ont bénéficié d'un enregistrement continu. Le faible rapport signal sur bruit de la bande 1, la rend inexploitable.

IASI

IASI est un des 11 instruments lancés à bord de la plateforme en orbite polaire héliosynchrone Metop en octobre 2006. L'instrument IASI (*Clerbaux et al, 2007, 2009; Schlüssel et al., 2005*) est un spectromètre à transformée de Fourier fonctionnant en mode de visée au nadir enregistrant des spectres d'émission thermique entre 645 et 2760 cm^{-1} avec une résolution spectrale apodisée de 0.5 cm^{-1} . Le champ de visée correspond à une matrice de pixels 2x2 présentant chacun une empreinte au sol au nadir de 12 km. Sa capacité à scanner perpendiculairement à sa trace sur une fauchée de 2200 km lui permet de fournir 2 couverture globale par jour, vers 9h30 (heure locale) le matin et douze heures plus tard. Objectifs de la mission : Météorologie : restitution de la température et de la vapeur d'eau avec des incertitudes respectivement de 1 K, et 10–15%, et une résolution verticale de 1 à 2 km.

ACE-fts

L'instrument ACE-FTS (*Bernath et al., 2005*), a été mis en orbite à bord de la plateforme SCISAT-1 en août 2003 à une altitude de 650 km. C'est un spectromètre à

transformée de Fourier en mode de visée d'occultation solaire, opérant dans le domaine infrarouge ($750 - 4400 \text{ cm}^{-1}$) avec une résolution spectrale de 0.02 cm^{-1} soit une différence de chemin optique de 25 cm. Il mesure au maximum 15 levés et 15 couchés du soleil par jour, avec une représentation plus importante à haute latitude. Chaque mesure d'occultation couvre l'ensemble de l'atmosphère de la mésosphère ($>100\text{km}$) jusqu'à la moyenne troposphère ($>5 \text{ km}$). Objectif : Chimie haute troposphère et stratosphère.

TANSO-fts

L'instrument TANSO-fts (Kuze *et al.*, 2009) a été lancé à bord de GOSAT (IBUKI) (Greenhouse gases Observing SATellite), en janvier 2009, à une altitude 660 km, avec pour objectif de réaliser des distributions globales des variables climatiques CO_2 et CH_4 . GOSAT est en orbite polaire héliosynchrone réalisant des enregistrements autour de 13h (heure locale) et fournissant une distribution globale tous les 3 jours. TANSO-fts (Thermal And Near infrared Sensor for carbon Observations– Fourier Transform Spectrometer) est un spectromètre à transformée de Fourier présentant une résolution spectrale non-apodisée de 0.2 cm^{-1} , dans l'infrarouge thermique (TIR) (Bande 4: $700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$), l'infrarouge courtes longueurs d'ondes (SWIR) (Band 3: $4800 - 5200$ and Band 2: $5800 - 6400 \text{ cm}^{-1}$) et le visible (Band 1: $12\,900 - 13\,200 \text{ cm}^{-1}$) avec un champ de visée de 15.8 mrad, correspondant au nadir à une empreinte circulaire au sol de 10.5 km. Les bandes SWIR et visible sont enregistrées pour deux composantes orthogonales de polarisation (P et S).

MODIS

L'instrument MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) a été lancé à bord des plateformes AQUA et TERRA en orbite polaire. Ce dernier traverse l'équateur du Nord au sud vers 10h30, et 13h30 pour AQUA. L'empreinte au sol est entre $500 \times 500 \text{ m}^2$ et $1 \times 1 \text{ km}^2$ au nadir en fonction de la longueur d'ondes et bénéficie d'une fauchée perpendiculaire à la trace de 2230 km. MODIS enregistre 36 canaux spectraux, dont 3 dans l'infrarouge thermique (8.6, 11 et $12 \text{ }\mu\text{m}$). Objectif : Restitution des paramètres aérosols. (Remer *et al.*, 2005).

GOME-2

L'instrument GOME-2 (Global Ozone Monitoring Experiment-2) partage la plateforme METOP avec IASI. C'est un spectromètre à mode de visée au nadir qui mesure le rayonnement solaire UV-visible transmis ou diffuse par l'atmosphère ou réfléchi par la surface terrestre, avec une résolution spatiale de $80 \times 40 \text{ km}^2$ au nadir. Objectif : mesures de l'ozone, dioxyde d'azote, SO_2 , et aérosols (Valks *et al.*, 2011).

OMI

L'instrument OMI (Ozone Monitoring Instrument) a été lancé à bord de la plateforme Aura (constellation A-Train) en juillet 2004, traversant l'équateur du sud vers le nord autour de 13:40 local solar time (LST). OMI est un à mode de visée au nadir qui mesure le rayonnement solaire UV-visible transmis ou diffuse par l'atmosphère ou réfléchi par la surface terrestre, avec une résolution spatiale de $13 \times 24 \text{ km}^2$ au nadir. Objectif : détection de l'ozone, dioxyde d'azote, SO_2 , et aérosols (Bhartia et al., 2002).

SEVIRI

L'instrument SEVIRI a été lancé à bord du satellite géostationnaire MSG (Meteosat Second Generation) (Schmetz et al., 2002). SEVIRI est un spectroradiomètre qui présente la particularité d'avoir 3 bandes dans l'infrarouge thermique (8.7, 10.8 et $12 \mu\text{m}$) et de réaliser des enregistrements toutes les 15 minutes avec une résolution spatiale au mieux de $3 \times 3 \text{ km}^2$ au nadir. Objectif : Surface, aérosol, nuages à haute résolution temporelle.

3.6 Applications à la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau est impliquée dans de nombreux processus clé de l'atmosphère, tels que le bilan radiatif, la dynamique, ou encore la chimie homogène et hétérogène (Solomon, 1999; Coffey et al., 2006). Dans la stratosphère, la quantité d'eau a un impact direct sur la concentration en radicaux OH, qui sont des éléments importants du cycle de l'ozone, de l'activation des chlorures, la dénitrification, ou encore la décomposition du méthane (Forster and Shine, 2002; Kirk-Davidoff et al., 1999; Tabazadeh et al., 2000; Shindell, 2001; McCarthy et al., 2004). Dans la troposphère, la vapeur d'eau, en plus de la météorologie, est également un élément essentiel du climat, par le biais des nuages et des précipitations, mais également en tant que principal gaz à effet de serre (Schneider et al., 1999; Hartmann, 2002).

3.6.1 Vapeur d'eau en zone orographique.

a- Contexte.

Les régions montagneuses sont reconnues pour être délicates à traiter, que ce soit au niveau de la modélisation météorologique ou l'observation par télédétection. Afin d'améliorer nos connaissances et notre compréhension des processus physico-chimique et dynamiques mis en jeu, une campagne de mesures de terrain internationale a été mise en oeuvre. Celle-ci, nommée COPS (Convective and Orographically-induced Precipitation Study), a eu lieu entre

juin et aout 2007 dans une zone géographique couvrant l'Est de la France et le sud-ouest de l'Allemagne, en particulier les montagnes des Vosges et la forêt noire, qui sont gouvernées par un climat modéré typique des moyennes latitudes (6–11°E, 47–50°N).

Cette campagne de mesures impliquait cinq super sites instrumentés, comprenant des instruments tels que : Global Positioning System (GPS), radar et lidar multi-longueur d'ondes, mesures avions et satellites.

L'objectif général de la campagne était de collecter un maximum d'information au cours d'événements de précipitations convectives en terrain complexe tout au long des phases d'initiation, de développement, et de décroissance.

Le travail réalisé ici consistait à inverser des spectres de l'instrument IASI co-localisés avec les autres types de mesures, en particulier GPS, LIDAR et radiosondages, et de vérifier leur validité afin de les inclure dans les modèles de dynamique atmosphérique et de prévision numérique du temps.

b- Inversion des spectres IASI.

Les restitutions des profils de vapeur d'eau ont été réalisés à partir des spectres en radiance apodisés de niveau L1C et d'un code de transfert radiatif LBL couplé à la méthode d'inversion de type estimation optimale (Rodgers, 2000 ; et section précédente) utilisant la base de données spectroscopique HITRAN 2008 (Rohtman et al., 2009).

Le profil vertical a priori $\mathbf{x}_a$ et la matrice de variance-covariance correspondante $\mathbf{S}_a$ (voir **Figure 3.14**) ont été construits à partir des données de rapport de mélange 100464 ERA-Interim sur une grille verticale de 1 km entre 0 et 20 km d'altitude. Cette climatologie couvre 3 années (2004-2006), focalisées sur la période estivale de juin à aout sur la région: 46.5-51°N; 3-12°E.

L'inversion est réalisée sur l'intervalle spectral continu : 1186.95 - 1406.40 cm^{-1} , exceptée la région comprise entre 1300.75 et 1307.25 cm^{-1} , afin de s'affranchir de la branche Q de la bande ν_4 du méthane. La matrice de covariance du bruit radiométrique σ_ϵ est ici diagonale et fixée à partir du niveau du bruit instrumental estimé et proche de la valeur du RMS (root mean square) après ajustement, tel que $\sigma_\epsilon = 2 \times 10^{-6} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ sr m}^{-1})$.

Les colonnes totales des espèces interférentes sur l'intervalle spectral considéré : H_2^{17}O , CO_2 , CH_4 , HNO_3 et N_2O sont ajustées simultanément. Le profil vertical de H_2^{16}O est restitué sur une grille de 2 km de la surface jusqu'à 20 km d'altitude. La température de surface ainsi que les valeurs d'émissivité journalières sont fixées à celles issues de l'instrument MODIS (Terra). Le profil de température a priori est basé sur les données de niveau 2 IASI avec une variabilité de 1 K par couche atmosphérique.

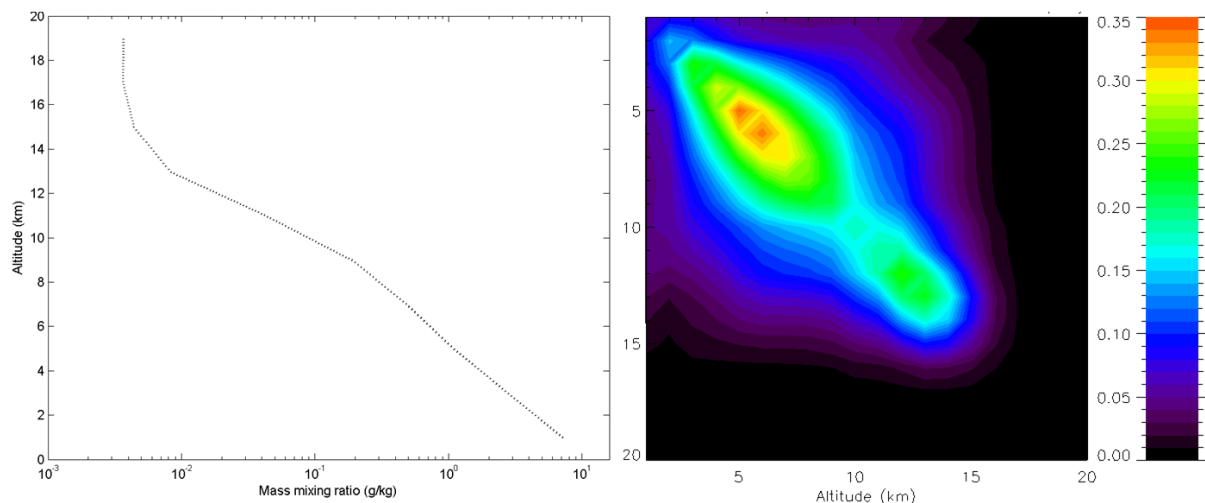


Figure 3.14 Profil vertical du rapport de mélange de la vapeur d'eau x_a (gauche) et matrice de variance-covariance (droite) a priori S_a .

La **Figure 3.15** représente la moyenne des noyaux de lissage des 84 spectres utilisés. On peut notamment remarquer, que le maximum d'information se situe entre 2 et 8 km, qu'elle est plus faible, proche de la surface et quasiment nulle, au delà de 14 km. Cette répartition verticale de l'information correspond à un DOFS (voir section précédente) moyen de 4.4.

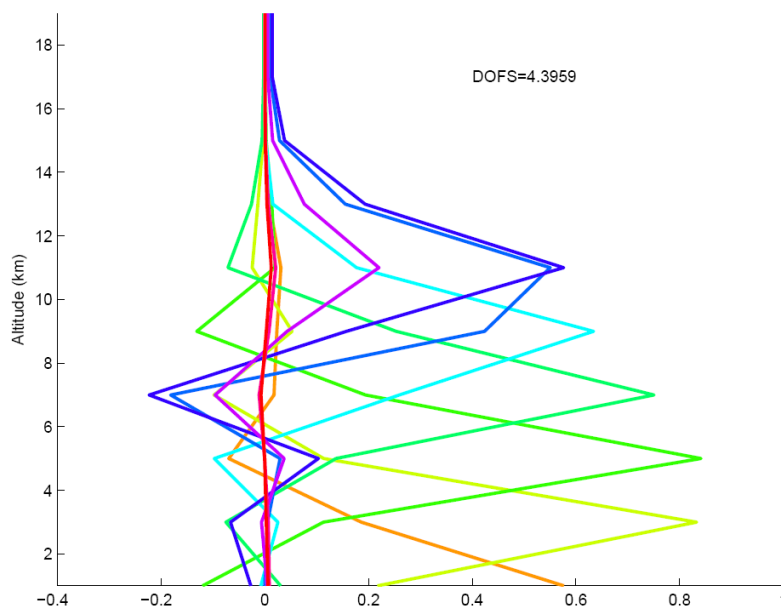


Figure 3.15 Noyaux de lissage moyen obtenu à partir des 84 spectres IASI inversés.

De même, la **Figure 3.16** montre les différentes contributions au profil d'erreur moyen. Il apparait alors que les espèces interférentes ont un impact très faible sur l'erreur totale. Cette dernière est majoritairement gouvernée par l'incertitude du profil de température et de l'erreur de mesure. Bien que d'une qualité raisonnable, on notera toutefois, que l'erreur reste

systématiquement plus élevée que les spécifications de la mission (10%), ceci s'expliquant par la difficulté supplémentaire qu'impose le relief sur la restitution.

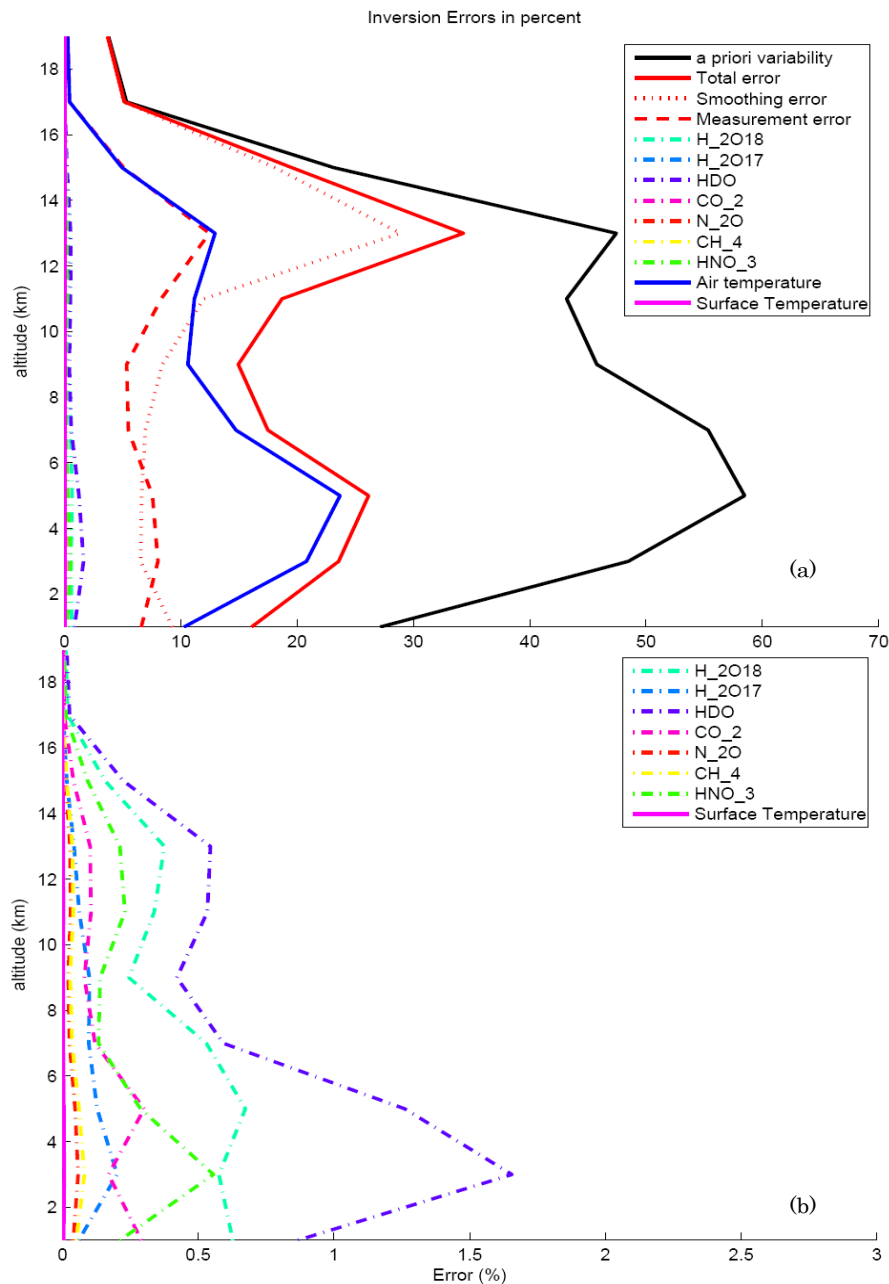


Figure 3.16 Profil d'erreur moyen des 84 spectres inversés. Zoom sur la contribution des molécules interférentes.

c- Résultats.

Les 84 spectres IASI co-localisés sont représentés sur la **Figure 3.17**. La première étape a consisté à comparer nos résultats d'inversion sur les colonnes totales avec celles issues des instruments regroupés dans le **Tableau 3.1**.

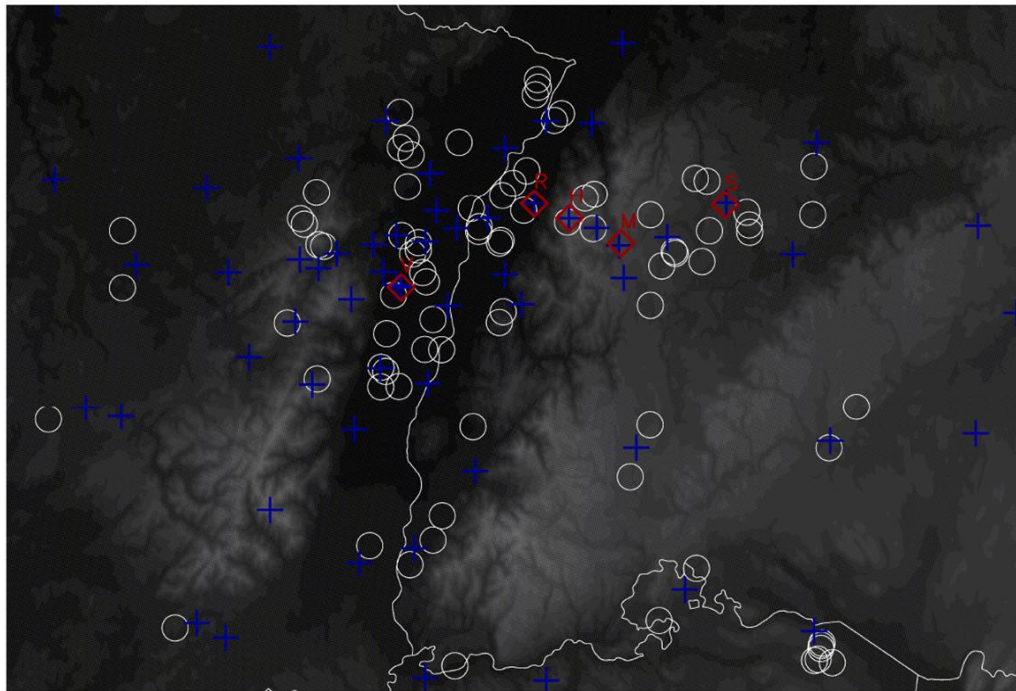


Figure 3.17 Zone couverte par la campagne COPS. Les 5 supersites sont en losange rouge, les stations GPS sont en croix bleues et les observations IASI sont en cercles blancs.

IASI retrievals	GPS tomography	LIDAR (BASIL+DIAL+IGN)	Radiosondages
84	84	30 + 9 +7	72

Tableau 3.1 Nombre de profils verticaux utilisés pour la comparaison.

La **Figure 3.18** montre le résultat des comparaisons entre les inversions IASI et les colonnes totales mesurées par GPS. Cette figure fait apparaître un biais systématique positif (IASI plus élevé que GPS) et un coefficient de corrélation de 0.84. Compte tenu de la grande variabilité spatio-temporelle de la vapeur d'eau, de la résolution spatiale de IASI et de l'inexactitude de la co-localisation, cette valeur est très bonne.

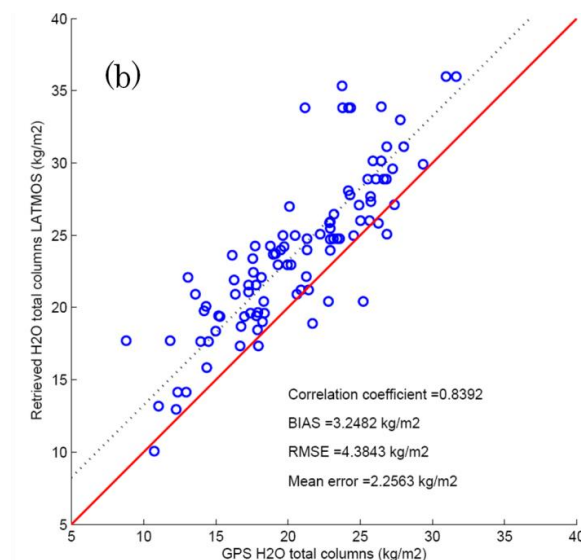


Figure 3.18 Comparaison des colonnes totales obtenues à partir de IASI et GPS. La droite en pointillés représente la déviation à la droite de corrélation théorique (biais).

Dans le cas des comparaisons des profils verticaux, il convient de tenir compte de la diversité de la sensibilité verticale des différents instruments. Pour cela, nous avons dégradé la haute résolution verticale des radiosondages à l'aide de la formule de lissage décrite par Connor *et al.*, 1994 ; et qui s'exprime :

$$x_s = x_a + A(x_h - x_a) \quad (3.40)$$

où x_h le profil de résolution la plus élevée, A est la matrice des noyaux de lissage, et x_s est le profil lissé.

Un exemple de profil vertical restitué et comparé aux autres types de mesures est présenté sur la **Figure 3.19**. Cette dernière illustre également l'impact du lissage des profils obtenus par radiosondage.

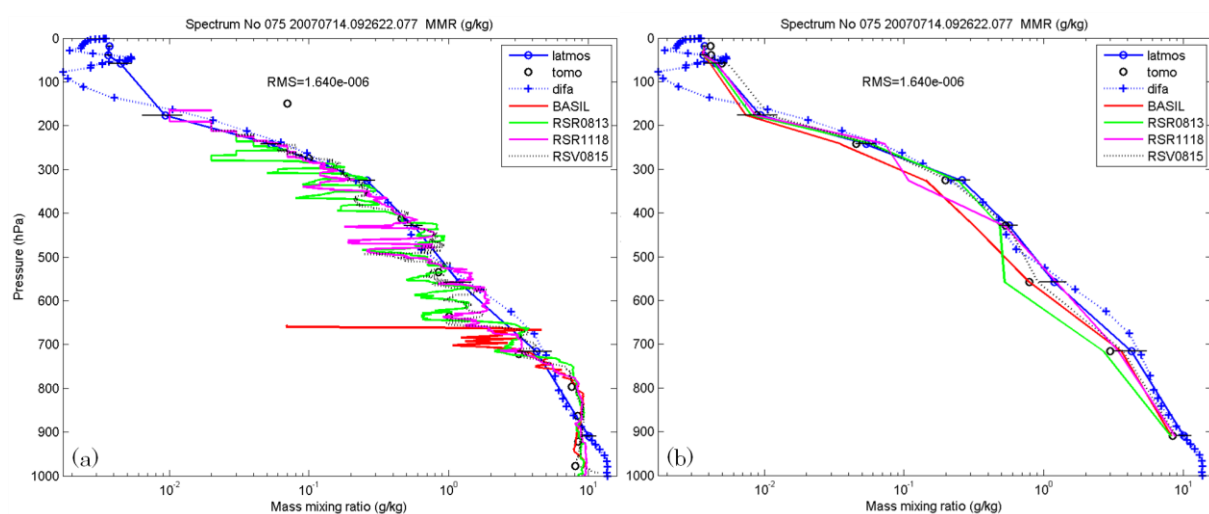


Figure 3.19 Comparaison des profils verticaux mesurés et restitués. (a) pleine résolution verticale (b) profils des radiosondages lissés.

Comme pour les colonnes totales, nous avons calculé les RMS et biais sur les profils verticaux. Ces derniers (voir **Figure 3.20**) sont tracés en prenant comme référence les restitutions IASI.

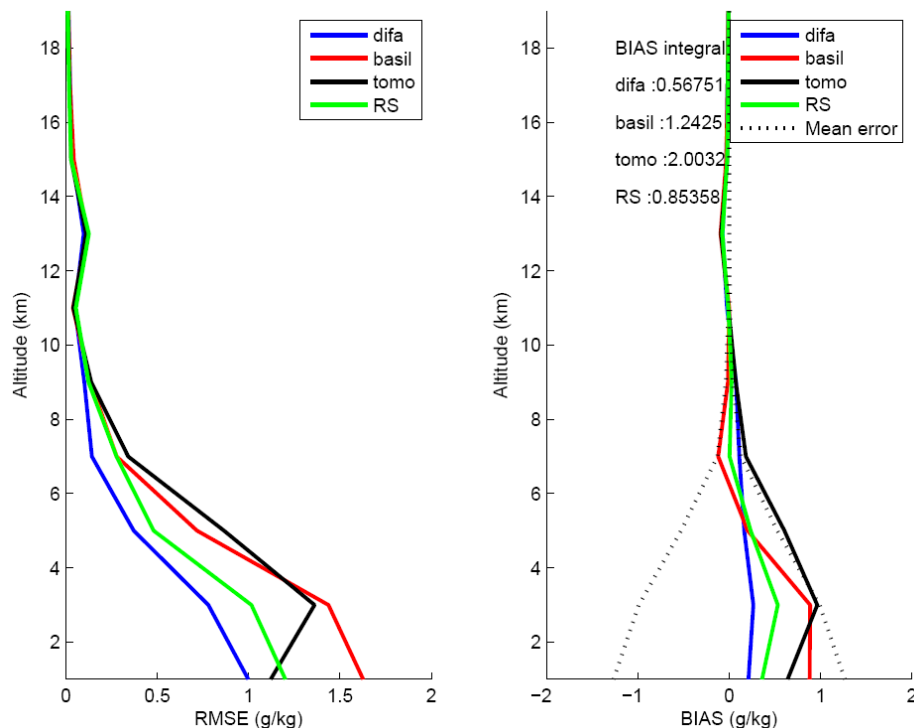


Figure 3.20 RMS (gauche) et biais (droite) par rapport aux inversions IASI.

A partir de la Figure 3.13 on peut voir que le RMS est assez faible (de l'ordre de 1 g/kg) et qu'il est plus important entre 0 et 2 km, ce qui est cohérent avec la sensibilité de IASI (voir **Figure 3.15**). On remarquera également que l'on retrouve sur le profil le biais positif observé sur les colonnes totales. Ce dernier s'explique par la faible résolution verticale (2 km) de IASI, qui ne détecte pas correctement certaines portions atmosphériques anormalement sèches, mesurées par radiosondage, ce qui implique une surestimation du contenu en eau pour certaines scènes.

d- Conclusion.

D'une manière générale les travaux réalisés dans le cadre de la campagne COPS ont fournis des éléments nouveaux d'information sur les processus gouvernant l'initiation de la convection et des modifications des processus de précipitation en zone orographique, ceci permettant d'améliorer quantitativement la prévision météorologique par l'assimilation de nouveaux paramètres (Yan et al., 2009 ; Richard et al., 2010 ; Bauer et al., 2011). En particulier, cette étude a montré que l'instrument IASI était capable de fournir une information sur les colonnes totales et les profils verticaux de vapeur d'eau à l'échelle régionale et un très bon accord avec les mesures localisées (GPS, radiosondage). Toutefois,

cette étude montre également que dans le cas de terrain complexe, les concentrations de vapeur d'eau restituées étaient entachées d'un biais systématique lié au manque de sensibilité à faible altitude et le manque de résolution verticale. Ceci devrait être cependant en partie amélioré avec le futur instrument IASI-NG.

3.6.2 Distribution globale des isotopologues de la vapeur d'eau.

a- Contexte

Les mesures de la composition isotopique de la vapeur d'eau est utilisée dans les études du cycle hydrologique (*Bechtel and Zahn, 2003; Worden et al., 2007*), du paleoclimat (*Masson-Delmotte et al., 2005; Jouzel et al., 1997*), de la physique des nuages (*Webster and Heymsfield, 2003*), les échanges troposphere-stratosphere (*Kuang et al. 2003; Moyer et al., 1996*) ou encore l'évolution du climat et la météorologie (precipitations, tempêtes, ouragans) (*Bowen and Revenaugh, 2003; Ciais and Jouzel, 2004; Gedzelman et al., 2003; Smith, 1992; Lawrence et al., 2002*). L'intérêt des rapports isotopiques provient de leur forte dépendance aux conditions d'évaporation et de l'historique de condensation des masses d'air durant leur transport (*Strong et al., 2007*). Ce processus est connu sous le nom de Vapour Pressure Isotopologue Effect (VPIE), qui correspond au fait que les isotopologues les plus lourds (ici HDO et H_2^{18}O) ont une pression de vapeur saturante plus faible que les isotopologues les plus légers (H_2^{16}O), ce qui conduit à un fractionnement isotopique au cours des changements de phase. Ainsi, quand les phases vapeur et condensée sont en équilibre thermodynamique, les isotopologues les plus légers condensent plus lentement et s'évaporent plus rapidement, augmentant de ce fait la concentration des isotopologues lourds en phase liquide ou solide. La conséquence de ce VPIE est que la concentration des isotopologues lourds décroît progressivement au cours du transport (horizontal, mais surtout vertical) de la vapeur d'eau et devient plus faible que l'abondance isotopique standard au niveau de la mer (Standard Mean Ocean Water (SMOW)).

Une bonne connaissance des distributions horizontale et verticale des isotopologues de la vapeur d'eau est donc essentielle pour mieux comprendre les phénomènes qui contrôlent le cycle hydrologique (*Bechtel and Zahn, 2003*). Cependant, la grande variabilité spatio-temporelle de leur concentration représente une difficulté majeure, qui explique qu'à ce jour très peu de mesures de profils verticaux ont pu être obtenus (*Zahn et al., 2006*, et références qu'il contient). En particulier, les mesures depuis l'espace sont particulièrement rares ; citons toutefois, les mesures de HDO dans la haute troposphère/basse stratosphère avec l'instrument ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) (*Moyer et al., 1996; Kuang et al., 2003*), ainsi que des distributions latitudinales autour de 4 km d'altitude obtenues avec l'instrument IMG (*Zakharov et al., 2004*) ; et enfin, la première distribution globale du rapport $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ obtenue à partir de l'instrument TES (Tropospheric Emission Spectrometer) (*Worden et al., 2006 et 2007*).

L'objectif des travaux présentés ici était de caractériser les capacités des sondeurs infrarouge à haute résolution spectrale à visée au nadir pour l'obtention simultanée des distributions horizontale et verticale des espèces (H_2^{16}O , H_2^{18}O et HDO) à l'échelle globale. Les résultats obtenus pour H_2^{18}O , représentent les premières tentatives de restitution à l'aide d'un instrument en visée nadir.

b- Méthodologie

Les restitutions des profils de vapeur d'eau ont été réalisés à partir des spectres en radiance correspondant aux bandes 2 et 3 de l'instrument IMG (voir **Figure 3.21**) et d'un code de transfert radiatif LBL couplé à la méthode d'inversion de type estimation optimale (Rodgers, 2000 ; et section précédente) utilisant la base de données spectroscopique HITRAN 2004 (Rohtman et al., 2005) .

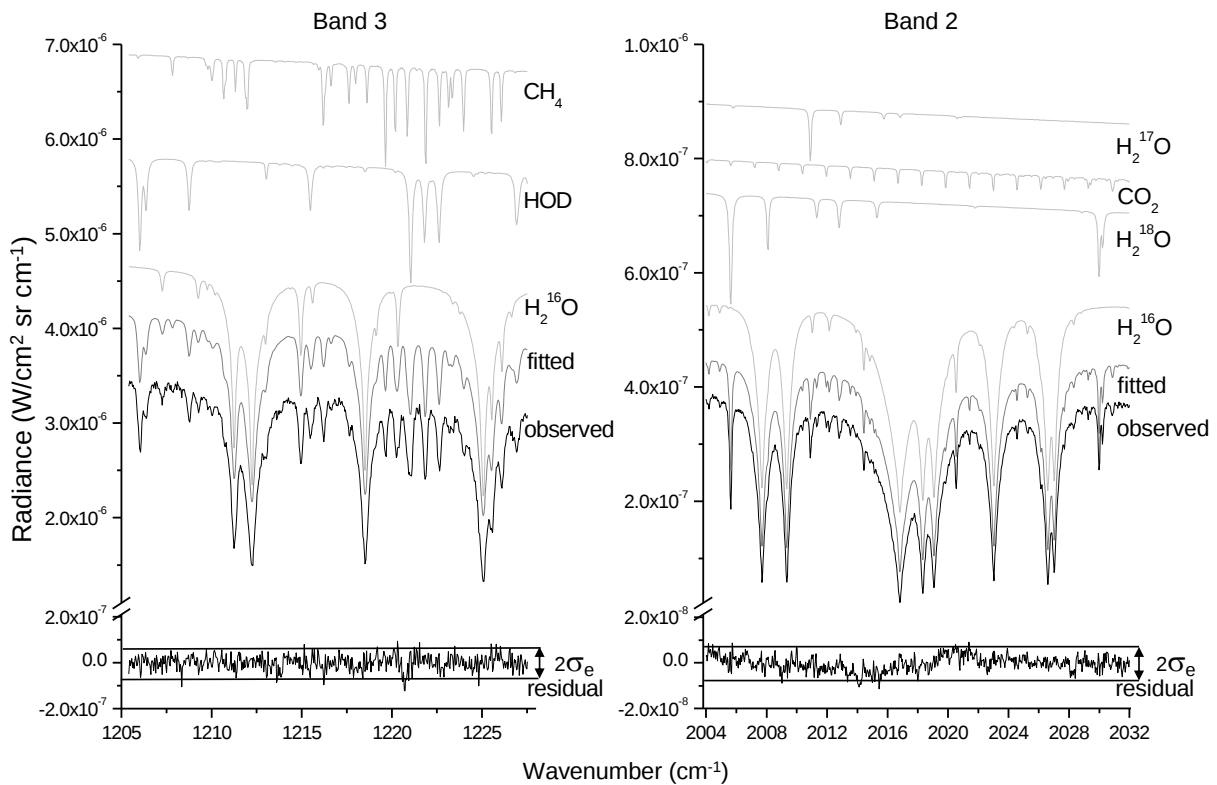


Figure 3.21 Fenêtres spectrales IMG utilisées pour l'inversion des profils H_2^{16}O , H_2^{18}O et HDO . (d'après Herbin et al., 2007).

Le profil vertical *a priori* $\mathbf{x}_a$ et la matrice de variance-covariance correspondante $\mathbf{S}_a$ de H_2^{16}O ont été construits à partir des données en pression, température et humidité relative de ECMWF (European Center for Medium Range Weather Forecasts) sur une grille verticale de 2 km entre 0 et 44 km d'altitude. Cette climatologie couvre 3 années (1995-1997), focalisées

sur la période printanière de mars à mai et moyennées par bande de latitude : $[(+90^\circ, +60^\circ), (+60^\circ, +23^\circ), (+23^\circ, -23^\circ), (-23^\circ, -60^\circ) \text{ and } (-60^\circ, -90^\circ)]$. Les *a priori* pour HDO et H_2^{18}O sont identiques à ceux de H_2^{16}O , mais multipliés par la valeur du rapport isotopique standard.

L'inversion de HDO est réalisée sur l'intervalle spectral continu $1205.40 - 1227.50 \text{ cm}^{-1}$, de la bande 3, ainsi que deux fenêtres spectrales ($2004.00 - 2015.32$, et $2019.6 - 2032.00 \text{ cm}^{-1}$) de la bande 2 pour l'inversion de H_2^{18}O . La matrice de covariance du bruit radiométrique σ_ε est ici diagonale et fixée à partir du niveau du bruit instrumental estimé et proche de la valeur du RMS (root mean square) après ajustement, tel que $\sigma_\varepsilon = 2 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ (Kobayashi et al., 1999).

Les rapports de mélange (vmr) des différents isotopologues sont restitués sur 10 niveaux verticaux tels que : 0-1, 1-3, 3-5, 5-7, 7-9, 9-11, 11-13, 13-15, 15-17 et 17-20 km. Les profils des espèces interférentes CH_4 , H_2^{17}O et CO_2 sont fixés à leurs valeurs standard. La température de surface et les profils de H_2^{16}O , HDO et H_2^{18}O sont ajustés simultanément.

c- Résultats.

L'objectif ici n'est pas de réaliser un exercice de validation des produits restitués, cependant afin de s'assurer de la cohérence des distributions à l'échelle globale, nous avons réalisé un exercice de comparaison de la vapeur d'eau restituée avec des mesures co-localisées de radiosondages de l'humidité relative issues du NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) et du WOUDC (World Ozone and Ultraviolet Data Center). Ainsi, 8 sites représentatifs de la variabilité en latitude et longitude ont été sélectionnés, regroupés dans le **Tableau 3.2**. Pour les mêmes raisons de différence de sensibilité verticale que précédemment, les profils des radiosondages ont été lissés selon la formule 3.39.

Observing Site	Sonde : Latitude, Longitude, Altitude	Day (April 1997) and Time of Sonde measurement (UTC)	IMG : Latitude, Longitude	Day (April 1997) and Time of IMG measurement (UTC)
Ny-Aalesund	78.93°, 11.95°, 11 m	10, 5h49m	79.62°, 11.87°	10, 13h39m
Uccle	50.80°, 4.35°, 100 m	07, 10h18m	51.12°, 6.23°	07, 21h32m
Wallops	37.84°, -75.48°, 13 m	09, 14h57m	35.74°, -73.83°	09, 16h01m
Hilo	19.72°, -155.08°, 11 m	09, 18h38m	21.83°, -154.12°	09, 8h44m
Samoa	-14.23°, -170.56°, 82 m	04, 13h42m	-10.27°, -169.11°	04, 21h51m
Suva	-18.10°, 178.20°, 6 m	04, 22h00m	-18.37°, 174.64°	04, 11h15m
Lauder	-45.04°, 169.68°, 370 m	02, 01h58m	-44.86°, 168.13°	02, 22h55m
Neumayer	-70.65°, -8.26°, 42 m	05, 15h18m	-67.59°, -9.13°	05, 09h55m

Tableau 3.2 Caractéristiques des sites utilisés pour la comparaison des profils de vapeur d'eau. (d'après Herbin et al., 2007).

La **Figure 3.22** montre les comparaisons entre les profils restitués et les radiosondages co-localisés. D'une manière générale, l'accord est assez bon sur l'ensemble de la verticale (0-16 km). Ceci confirme que nos restitutions reproduisent correctement le gradient de concentration avec l'altitude jusqu'à la tropopause, ainsi que les variations latitudinales.

En effet, les scènes tropicales (Hilo, Samoa and Suva), présentent des vmr quasiment un ordre de grandeur plus élevé qu'à hautes latitudes et les variations avec l'altitude est très importante, puisque 90% de la quantité d'eau est contenu dans une gamme d'altitudes comprise entre la surface et 6 km. Il n'apparaît pas de biais systématique et pas de corrélation avec le type de scène. Ainsi, les désaccords qui peuvent apparaître peuvent être reliés au critère de coïncidence qui est la source majoritaire d'incertitude pour les espèces ayant une très grande variabilité spatiale et temporelle telle que la vapeur d'eau.

Des exemples de profils de H_2^{16}O , H_2^{18}O et HDO, présentant un DOFS élevé, sont représentés sur la **Figure 3.23A**. Les noyaux de lissage associés (**Figure 3.23B**) montrent une bonne sensibilité pour H_2^{16}O jusqu'à 12 km et pour HDO et H_2^{18}O jusqu'à 8 km. Dans ce cas précis, les DOFS sont de 5.0 pour H_2^{16}O , 2.6 pour HDO et 2.3 pour H_2^{18}O . De fait, l'information sur les rapports isotopiques sera limitée verticalement par le contenu en information des espèces HDO et H_2^{18}O .

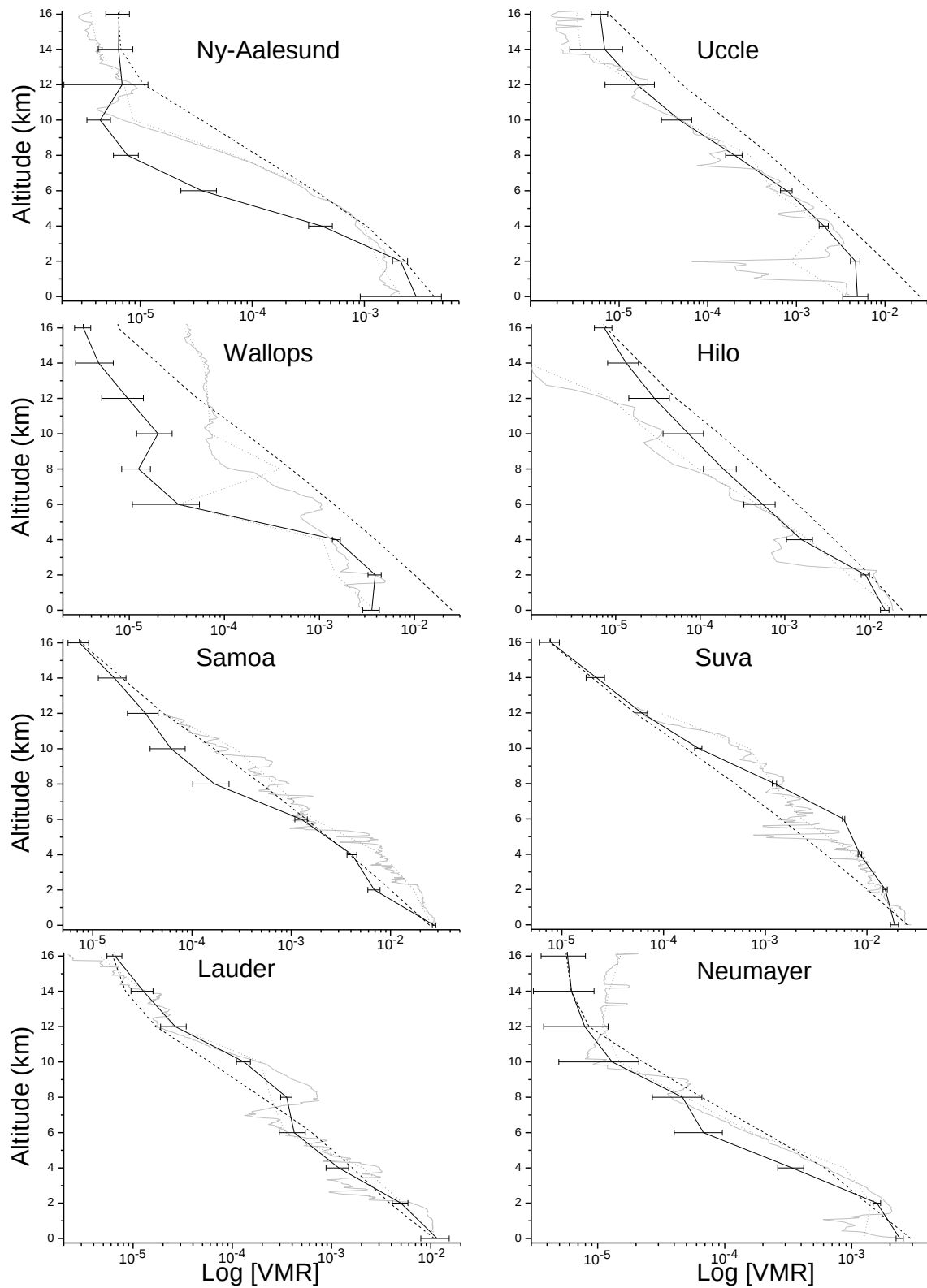


Figure 3.22 Comparaison des profils verticaux de vapeur d'eau (en échelle log) IASI co-localisés. (d'après Herbin et al., 2007).

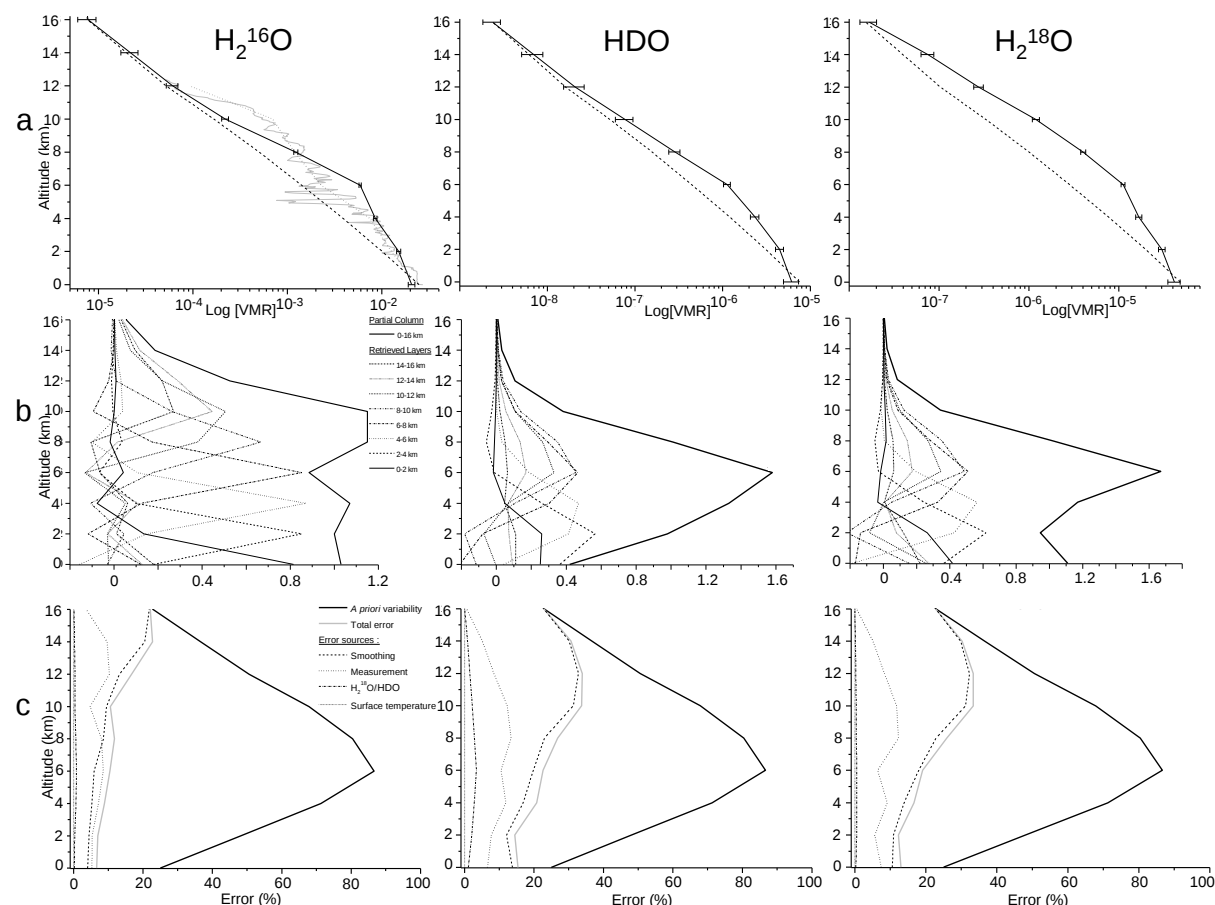


Figure 3.23 Profils (A), noyaux de lissage (B) et budget d'erreur (C), des espèces H_2^{16}O , H_2^{18}O et HDO. (d'après Herbin et al., 2007).

Le budget d'erreur pour chaque espèce est représenté sur la **Figure 3.23C**. On pourra remarquer que l'erreur totale est gouvernée par l'erreur sur l'information *a priori* au delà de 16 km, ce qui est cohérent avec le manque de sensibilité à cette altitude (voir **Figure 3.23B**). On peut également noter que la température de surface et les espèces interférentes ont un impact négligeable sur la restitution (erreur > 2%). L'erreur totale est particulièrement faible à basse altitude autour de 2 km, avec des valeurs de l'ordre de 6% pour H_2^{16}O , 14% et 12% pour HDO et H_2^{18}O respectivement. L'erreur totale est inférieure à 20% pour H_2^{16}O , et 30% pour les isotopologues les plus lourds sur l'ensemble de la troposphère, ce qui représente une amélioration conséquente par rapport à la variabilité *a priori*. L'amélioration la plus significative se situe autour de 6 km, alors que la variabilité *a priori* est de 90%, ce qui correspond bien au maximum de sensibilité observé sur les noyaux de lissages (**Figure 3.23B**).

A l'aide des résultats de la **Figure 3.23**, nous avons restreint l'étude à la gamme d'altitude comprise entre 0 et 8 km. Nous n'avons considéré que les spectres ciel clair. A cause de la faible couverture spatiale d'IMG nous avons moyenné les résultats sur une grille de 5° en latitude par 10° en longitude.

La **Figure 3.24** regroupe les DOFS pour H_2^{16}O , H_2^{18}O et HDO à l'échelle globale. On peut constater une dépendance latitudinale du DOFS, qui est corrélée aux variations de température. Ainsi, les DOFS les plus importants sont obtenus pour la zone tropicale qui possède les températures de surface les plus élevées conduisant à plus de signal. Cet effet est d'autant plus prononcé pour les isotopologues lourds dont le phénomène d'évaporation est encore plus lié à la température. Ceci explique pourquoi nous n'avons pas pris en compte les données provenant de latitudes supérieures à 60° . La différence de sensibilité observée entre HDO et H_2^{18}O s'explique par le meilleur rapport signal sur bruit de la bande 3 qui contient majoritairement des raies d'absorption de HDO.

Afin que la discussion des résultats ne soit pas dépendante des différences de sensibilité verticales, nous nous sommes focalisés sur les distributions des colonnes troposphériques (0-16 km). Ces dernières sont représentées sur la **Figure 3.25**. Les concentrations les plus élevées se trouvent dans la ceinture inter-tropicale comme l'illustrent les distributions latitudinales, qui traduisent également un fort impact de la température de surface et de l'altitude de la tropopause. Les cartes de distributions globales montrent que les concentrations de H_2^{16}O et H_2^{18}O sont plus importantes au dessus des continents au niveau des tropiques, en particulier l'Amazonie et le centre Afrique. Ce contraste Océan-Continent est moins marqué pour HDO, pour lequel seule une variation latitudinale est observée, provenant de la décroissance progressive de sa concentration durant les précipitations et le transport des masses d'air vers les Pôles.

d- Conclusion

Cette étude a démontré la capacité des sondeurs infrarouge à haute résolution spectrale à fournir des colonnes totales et dans certains cas des profils verticaux jusqu'à l'UTLS des isotopologues H_2^{16}O , H_2^{18}O et HDO à l'échelle globale. Ceci représente les premiers résultats de ce genre pour des instruments satellitaires en visée nadir, notamment pour H_2^{18}O . Toutefois, il est important de signaler que compte tenu de la médiocre couverture spatiale et le faible rapport signal sur bruit de l'instrument IMG, il apparaît délicat d'exploiter directement les distributions des rapports isotopiques dont les variations relatives sont très faibles (quelques %) et s'avère limité pour les études à l'échelle locale. Un moyen de pallier ces difficultés serait d'utiliser des données provenant d'un instrument ayant un meilleur rapport signal sur bruit et une meilleure couverture spatiale tel que IASI.

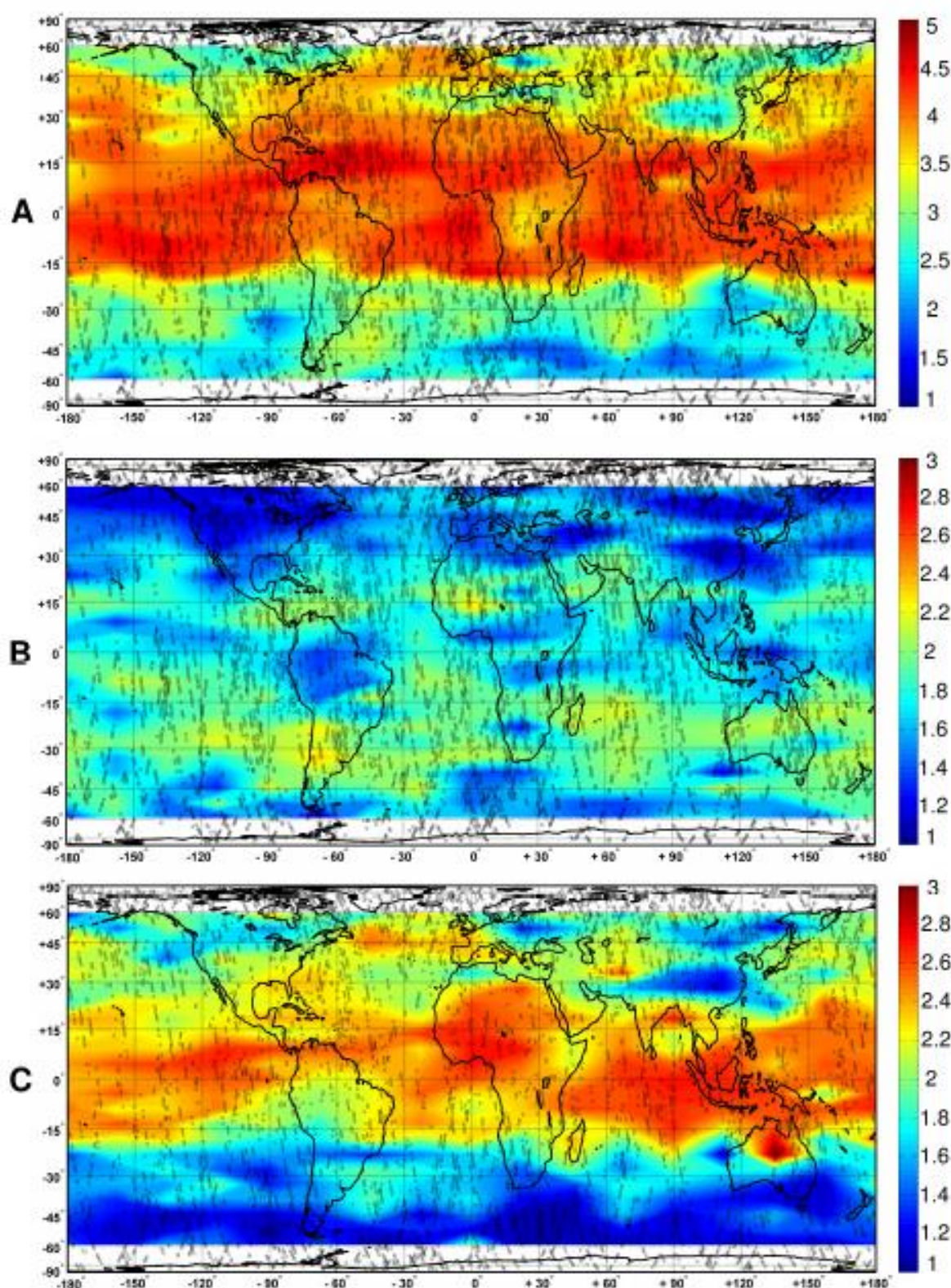


Figure 3.24 Distributions spatiales des DOFS des espèces $H_2^{16}O$ (A), $H_2^{18}O$ (B) et HDO (C). (d'après Herbin et al., 2007).

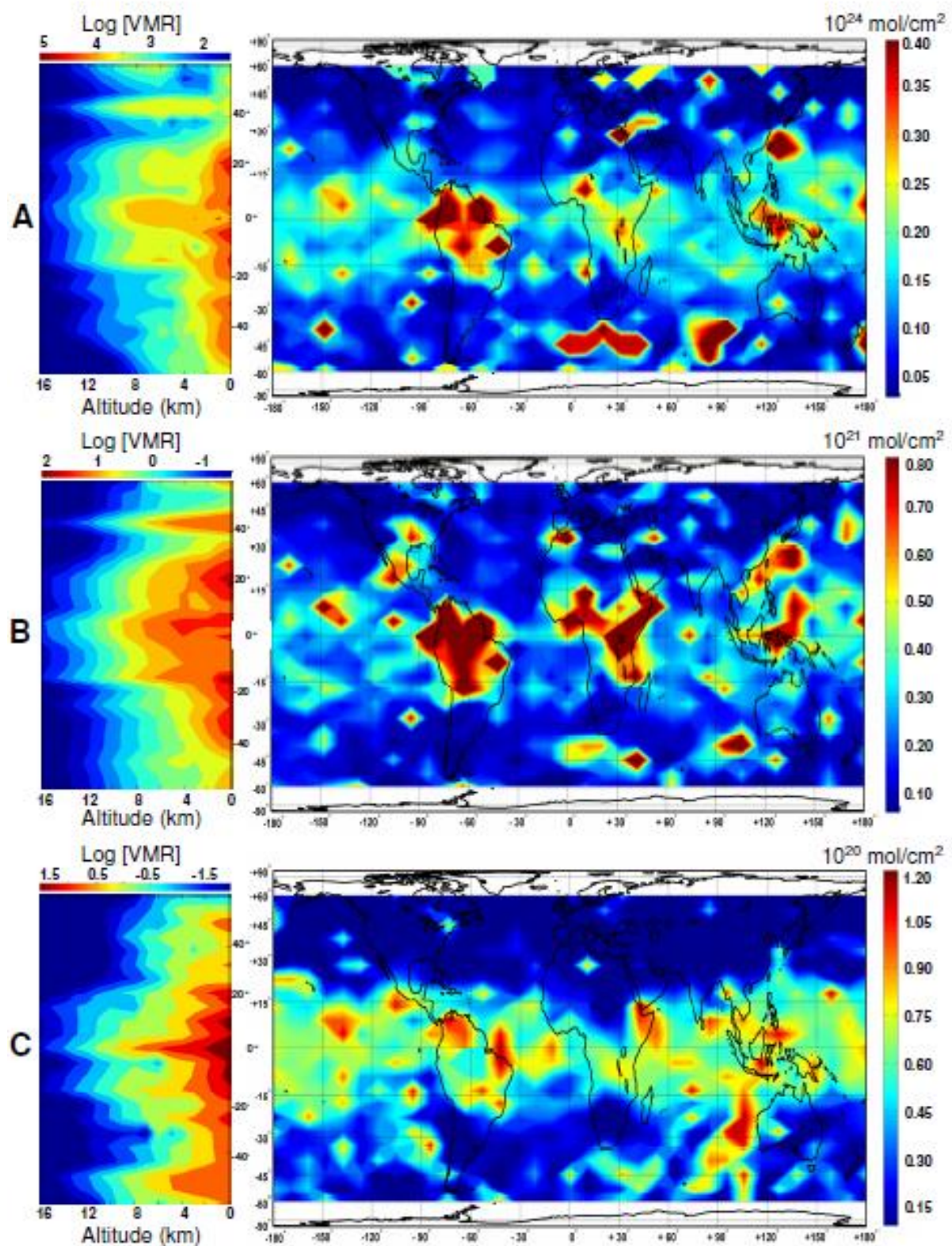


Figure 3.25 Distributions latitudinales et spatiales des concentrations de $H_2^{16}O$ (A), $H_2^{18}O$ (B) et HDO (C). (d'après Herbin et al., 2007).

3.6.3 Isotopologue de la vapeur d'eau à l'échelle régionale.

a- Contexte

Nous avons vu précédemment qu'il était possible de restituer spécifiquement les rapports de mélange des isotopologues de la vapeur d'eau H_2^{16}O , H_2^{18}O et HDO. Toutefois, il est apparu que compte tenu des très faibles variations des rapports isotopiques, les qualités instrumentales d'IMG étaient insuffisantes pour une véritable étude quantitative à l'échelle locale. L'objectif ici était donc de tester les capacités de l'instrument IASI pour la restitution des distributions horizontale et verticale de H_2^{16}O et HDO et surtout de leur rapport isotopique relatif. Ce dernier se mesure couramment par rapport au SMOW et s'exprime en (partie par millier) tel que :

$$\delta = \left(\frac{R}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (3.41)$$

où R est le rapport de masse isotopique, i.e. $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O} = 2.0052 \cdot 10^{-3}$ et $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O} = 0.31152 \cdot 10^{-3}$.

La source principale de la vapeur d'eau atmosphérique est d'origine océanique, qui est caractérisée par une composition isotopique $\delta = 0\text{‰}$. Le fractionnement associé à la réaction d'échange à l'équilibre est exprimé à partir du facteur α :

$$\alpha = R_C / R_V \quad (3.42)$$

où R_C et R_V sont les rapports isotopiques de la phase condensée et vapeur respectivement. L'ordre de grandeur de α dépend de plusieurs paramètres, mais le plus important est la température. Le fractionnement conduit à des valeurs typiques de $\delta^{18}\text{O} = -12\text{‰}$ et $\delta\text{D} = -85\text{‰}$ juste au dessus du niveau de l'océan (*Bechtel et Zahn, 2003*). Quand l'air s'élève et se refroidit, les isotopologues les plus lourds condensent les premiers ce qui abaisse le rapport isotopique et donc conduit à des valeurs de δ négatives. Ainsi, la valeur de R_V de la vapeur restante décroît progressivement, ce qui dans l'approximation de l'équilibre thermodynamique est décrit par l'équation de Rayleigh :

$$R_V = R_0 f^{(\alpha-1)} \quad (3.43)$$

avec R_0 le rapport isotopique initial de l'eau liquide, f est la fraction de vapeur et α est le facteur de fractionnement à l'équilibre au cours de l'évaporation. La composition isotopique de la vapeur d'eau est ainsi affectée par de nombreux processus météorologiques complexes qui caractérisent son origine.

b- Méthodologie

Les restitutions des profils de vapeur d'eau ont été réalisées à partir des spectres apodisés en radiance de niveau LIC de l'instrument IASI et d'un code de transfert radiatif LBL couplé à la méthode d'inversion de type estimation optimale (Rodgers, 2000 ; et section précédente) utilisant la base de données spectroscopique HITRAN 2004 (Rohtman et al., 2005).

Le profil vertical *a priori* $\mathbf{x}_a$ et la matrice de variance-covariance correspondante $\mathbf{S}_a$ de H_2^{16}O ont été construits à partir des données en pression, température et humidité relative issues de radiosondages sur une grille verticale de 2 km entre 0 et 20 km d'altitude. Cette climatologie couvre 2 mois (jours et nuits), et moyennées par bande de latitude : $[(+90^\circ, +60^\circ), (+60^\circ, +23^\circ), (+23^\circ, -23^\circ), (-23^\circ, -60^\circ) \text{ and } (-60^\circ, -90^\circ)]$. Les *a priori* pour HDO and H_2^{18}O sont identiques à ceux de H_2^{16}O , mais multipliés par la valeur du rapport isotopique standard et corrigés par le model de distillation de Rayleigh (équation 3.43 et Zhang et al., 2005).

L'inversion simultanée de H_2^{16}O et HDO est réalisée sur l'intervalle spectral 1187.00 - 1300.75 cm^{-1} , ainsi que 1307.25 – 1406.50 cm^{-1} , afin d'éviter les raies saturées de la bande ν_2 de H_2O et de celles de CH_4 . De plus, pour les scènes où cela était possible nous avons ajouté la portion spectrale 2588.00 to 2757.25 cm^{-1} , qui provient de la réflexion solaire et qui contient principalement des raies de HDO (voir **Figure 3.26**). La matrice de covariance du bruit radiométrique σ_ϵ est ici diagonale et fixée à partir du niveau du bruit instrumental estimé et proche de la valeur du RMS après ajustement, tel que $\sigma_\epsilon = 2 \times 10^{-6} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ sr m}^{-1})$.

Les rapports de mélange des différents isotopologues sont restitués sur 10 niveaux verticaux tels que : 0-1, 1-3, 3-5, 5-7, 7-9, 9-11, 11-13, 13-15, 15-17 et 17-20 km. Les colonnes totales des espèces interférentes H_2^{17}O , CO_2 , N_2O , CH_4 et HNO_3 , et les profils de H_2^{16}O , HDO et H_2^{18}O sont ajustés simultanément, sans corrélation *a priori* entre les différents isotopologues. Les profils de température utilisés comme *a priori* proviennent des produits opérationnels niveaux 2 d'Eumetsat, avec une variabilité de 1K par niveau de grille.

c- Résultats.

La méthodologie ici est très semblable à celle utilisée précédemment. Ainsi, nous avons réalisé un exercice de comparaison de la vapeur d'eau restituée avec des mesures co-localisées de radiosondages de l'humidité relative issues du de l'Université du Wyoming. Nous avons sélectionné 6 sites représentatifs de la variabilité en latitude et longitude qui sont regroupés dans le **Tableau 3.3**. Pour les mêmes raisons de différence de sensibilité verticale que précédemment, les profils des radiosondages ont été lissés selon la formule 3.39. Les critères de co-localisation sont de 1° en latitude et 1° en longitude et inférieur à douze heures.

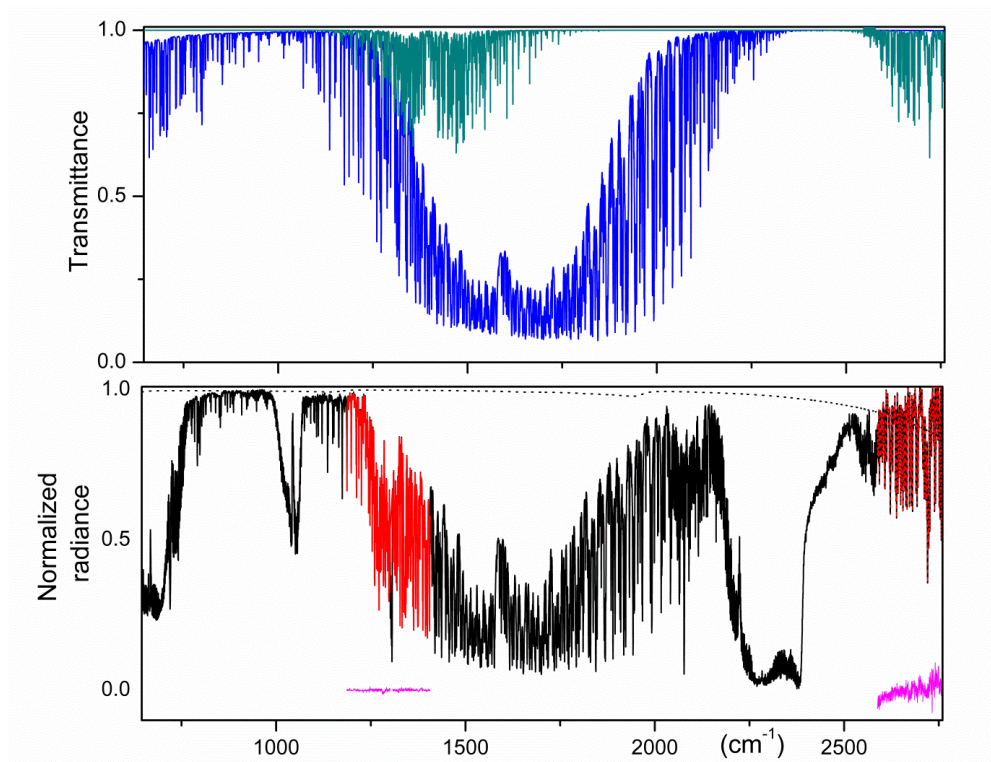


Figure 3.26 Fenêtres spectrales utilisées pour l'inversion de $H_2^{16}O$ et HDO. Partie haute : Absorption simulée de $H_2^{16}O$ (Bleu) et HDO (vert). Partie basse : spectre IASI (noir), spectre simulé après convergence (rouge), résidu (observé-calculé) (en rose). (d'après Herbin et al., 2009).

Observing Site	Latitude, Longitude	Day/Night	Sun "Reflectivity"	$H_2^{16}O$ DOFS	HDO DOFS
Novolazarevskaja	-70.76, 11.82	Day	$5 \cdot 10^{-8}$ (4)	3.80	1.34
Santo Domingo	-33.61, -71.62	Day	$1.5 \cdot 10^{-7}$ (0.3)	5.18	2.88
Darwin	-12.42, 130.88	Night	0	5.86	3.37
Kingston	18.06, -76.84	Day	$1.2 \cdot 10^{-7}$ (0.3)	5.91	3.50
Hailar	49.22, 119.75	Day	$3.0 \cdot 10^{-7}$ (0.3)	5.09	3.03
Bjornoya	74.51, 19.02	Night	0	4.05	2.15

Tableau 3.3 Caractéristiques des sites utilisés pour la comparaison des profils de vapeur d'eau restitués. (d'après Herbin et al., 2009).

La **Figure 3.27** montre la comparaison entre les profils de $H_2^{16}O$ restitués, les radiosondages, et les profils des niveaux 2 délivrés par Eumetsat pour chaque scène, ainsi que les budgets d'erreurs et les noyaux de lissage.

On pourra remarquer que l'accord est globalement correct avec un écart moyen au niveau de la surface de 11.3% et que les restitutions reproduisent convenablement le gradient vertical, ainsi que la variabilité latitudinale. Les profils de HDO (**Figure 3.28**) présentent une structure verticale similaire à celles de $H_2^{16}O$ correspondantes, malgré une moins bonne sensibilité verticale. L'analyse des noyaux de lissage et du budget d'erreur confirme que la

moins bonne résolution spectrale de IASI par rapport à IMG est compensée par son meilleur rapport signal sur bruit. Ainsi, pour H_2^{16}O l'erreur totale est inférieure à 15 % sur toute la gamme d'altitude, atteignant toutefois 30 % à la surface à haute latitude. Pour HDO le profil d'erreur est majoritairement en dessous de 20%, atteignant 40% également à la surface à haute latitude.

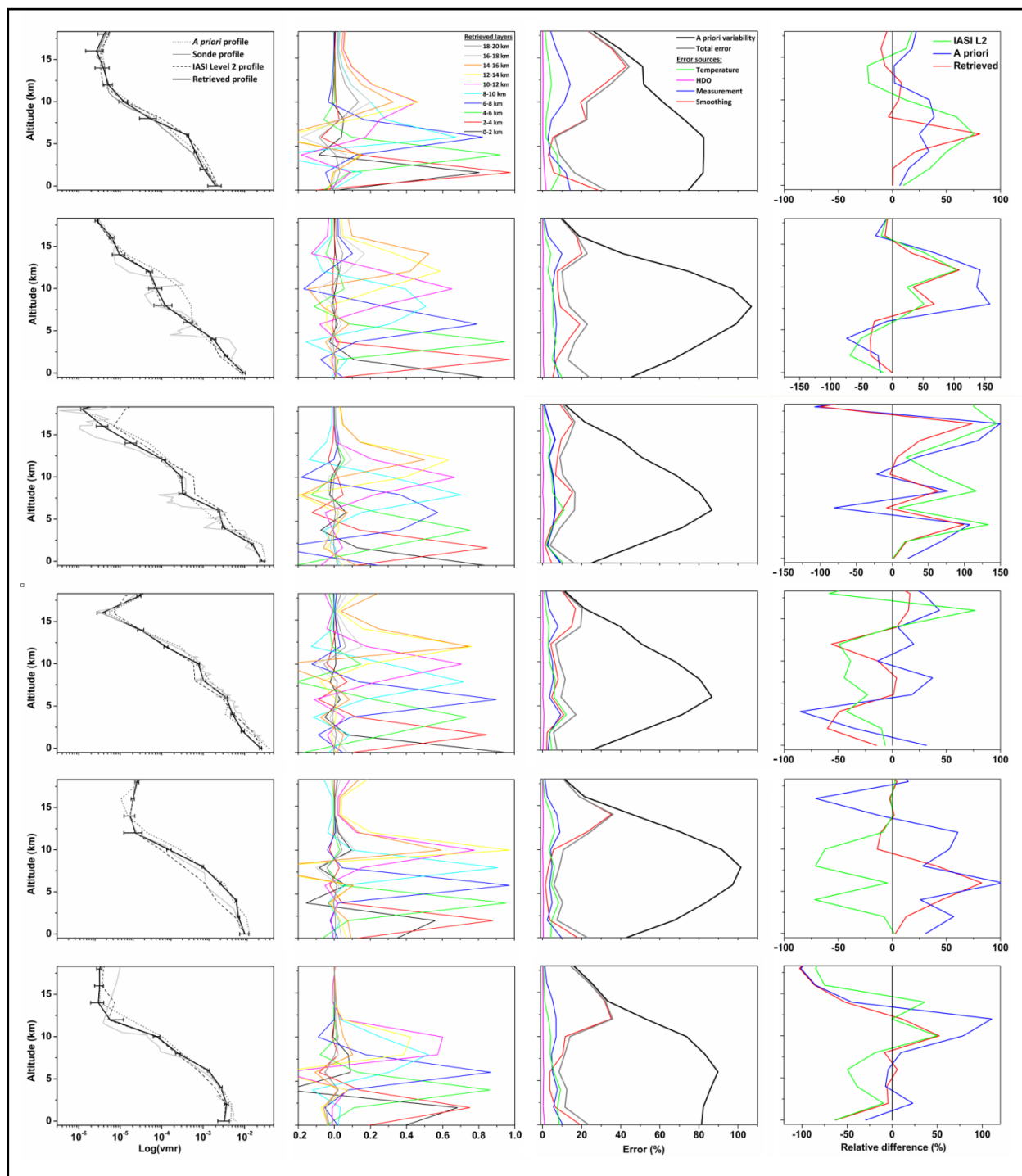


Figure 3.27 Résultats des comparaisons des profils vapeur d'eau IASI restitués co-localisés avec radiosondages et niveaux 2 Eumetsat. Colonne de gauche : profils verticaux; seconde colonne : noyaux de lissage; troisième colonne : budget d'erreur; dernière colonne : difference relative par rapport aux radiondages (en %). (d'après Herbin et al., 2009).

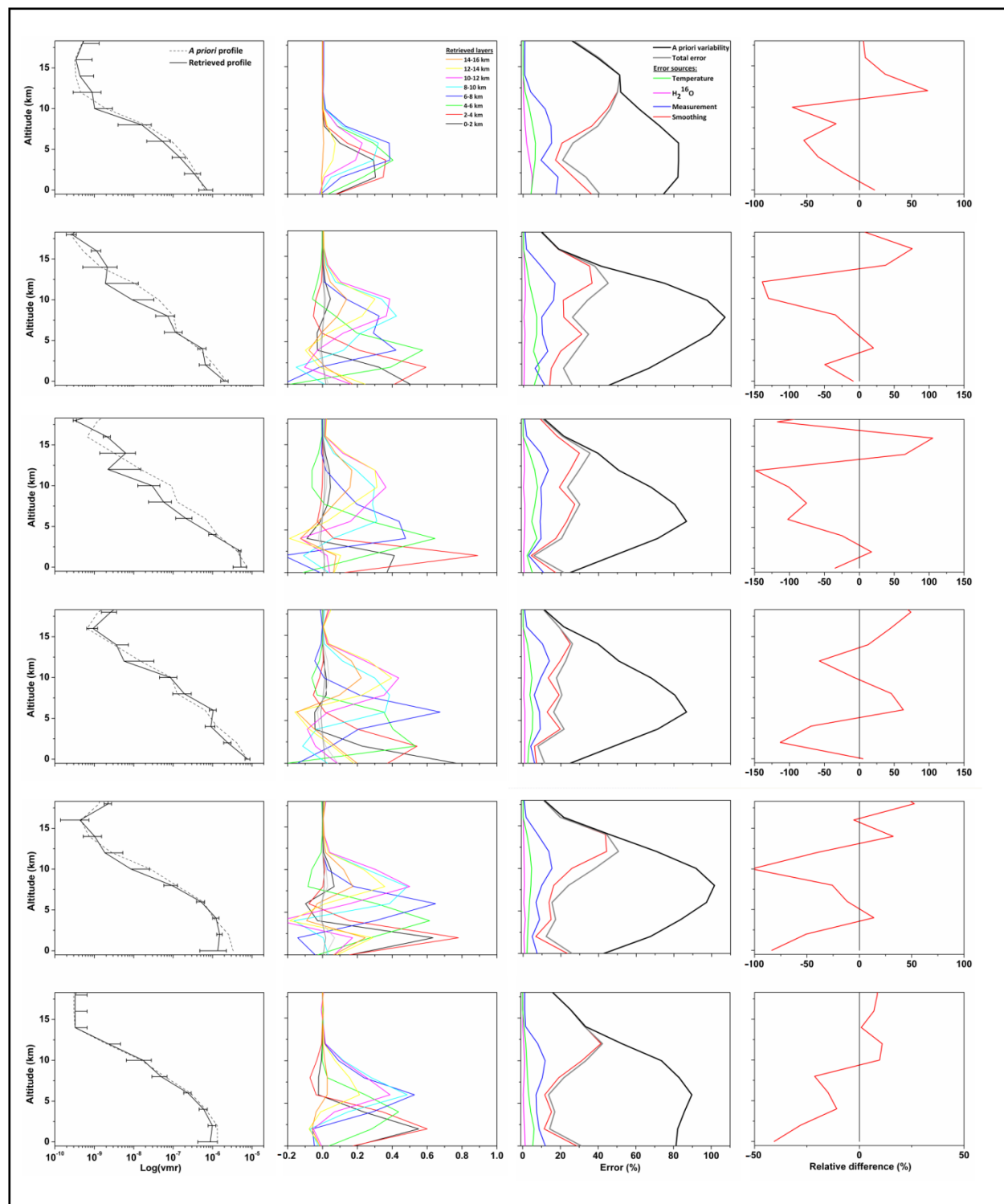


Figure 3.28 Résultats des profils HDO IASI restitués co-localisés. Colonne de gauche : profils verticaux; seconde colonne : noyaux de lissage; troisième colonne : budget d'erreur; dernière colonne : différence relative par rapport aux radiances (en %). (d'après Herbin et al., 2009).

La qualité des restitutions des espèces H_2^{16}O et HDO ouvre des perspectives d'étude de la dynamique atmosphérique et d'événements météorologiques, non accessible jusque là par satellite. Afin d'illustrer ces nouvelles possibilités, nous avons choisi de réaliser une étude de l'évolution des distributions de δ_D à l'échelle régionale lors d'un typhon, qui s'accompagne de processus hydrologiques complexes. En effet, les mesures de rapport isotopique de la vapeur d'eau sont un excellent traceur de la structure, de l'évolution, et du budget en eau des cyclones, tempêtes et ouragans (Gedzelman *et al.*, 2003; Lawrence *et al.*, 2003). Malheureusement, ces dernières sont limitées à la pluie recueillie à la surface ou la vapeur d'eau collectée par avion (Lawrence *et al.*, 1996; Lawrence *et al.*, 1998; Gedzelman *et al.*, 2003; Lawrence *et al.*, 2002; Lawrence *et al.*, 2003).

Nous avons axé cette étude, sur le typhon Krosa, qui est un des événements météorologiques majeurs de l'année 2007, dans la mer des Philippines, entre Taiwan et le Sud-Ouest de la Chine.

Les valeurs de δ_D sont obtenues en calculant directement les rapports isotopiques à partir des concentrations restituées de H_2^{16}O et HDO et la formule 3.40, pour les spectres ciel clair. Les distributions spatiales de H_2^{16}O et δ_D sont présentées sur la **Figure 3.29**, qui montre également la localisation de l'oeil du typhon. Les valeurs des colonnes intégrées (en mm) entre 0 et 8 km sont moyennées sur une grille de 1° en latitude et longitude. La carte de H_2^{16}O du 03 octobre révèle deux fronts d'humidité: un au Sud-Est lié à l'approche du typhon, et un autre au-dessus des Philippines correspondant à la fin de la tempête tropicale Lekima qui a eut lieu entre le 27 septembre et le 05 octobre. La carte du 08 Octobre, montre également deux fronts, mais cette fois au Nord-Ouest, celui se situant proche de l'oeil du typhon étant beaucoup plus intense. La quantité d'eau précipitable est très importante proche de la dépression (autour de 150 mm), mais ces valeurs sont cohérentes avec les plus intenses mesurées par le satellite TRMM (Tropical Rainfall Measuring Mission) satellite (>50 mm par heure et localement 300 mm pendant plusieurs heures). La carte de δ_D du 03 octobre ne révèle aucune information supplémentaire par rapport à celle de H_2^{16}O . A l'inverse, celle du 08 octobre montre des distributions opposées à celles de H_2^{16}O . Ainsi les régions où les valeurs de δ_D sont basses correspondent à des valeurs d'humidité élevées, mettant en lumière l'intense réduction de la concentration en espèce deutérée une fois que le typhon est passé. Ceci constitue un très bon exemple de l'"amount effect" (Herbin *et al.*, 2009), pour lequel les rapports isotopiques sont anti-corrélés avec la quantité d'eau.

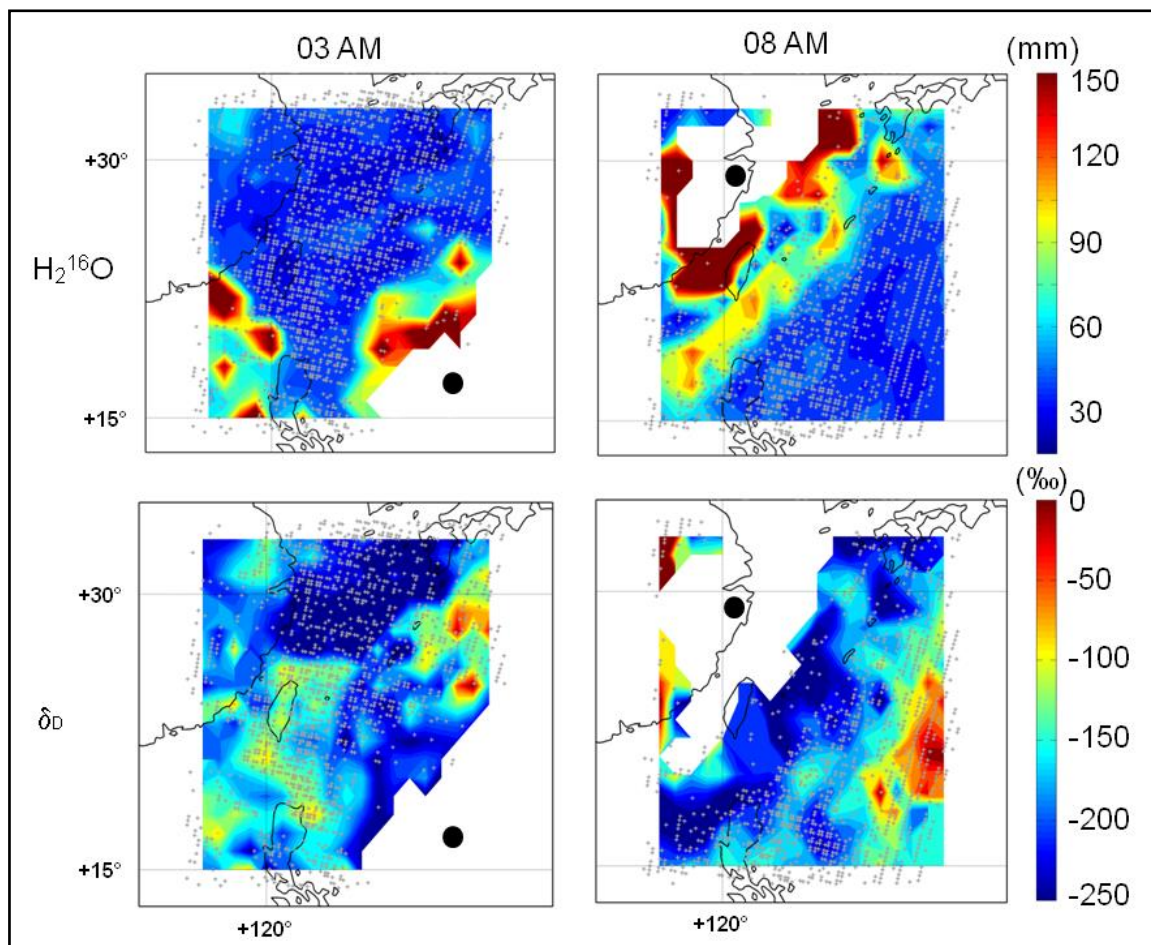


Figure 3.29 Distributions spatiales de $H_2^{16}O$ et δ_D pour les matinées du 03 et 08 octobre 2007. Le disque noir symbolise l'oeil du typhon. Les parties blanches correspondent aux zones nuageuses. (d'après Herbin et al., 2009).

d- Conclusion

Cette étude a démontré les capacités de l'instrument IASI à restituer les profils verticaux des rapports de mélange des isotopologues de la vapeur d'eau $H_2^{16}O$ et HDO, ainsi que l'évolution de leur rapport isotopique δ_D . Notons toutefois que pour ce dernier, il serait préférable, comme le suggère Worden et al., 2007, d'ajuster directement sa valeur à l'aide d'une matrice de corrélation, et non de la déduire des concentrations respectives de $H_2^{16}O$ et HDO. Cependant, les résultats d'inversions d'un événement météorologique majeur, démontre la possibilité qu'offre l'instrument IASI de réaliser ce type d'étude à l'échelle locale. En particulier, il s'agit ici de la première observation par satellite infrarouge d'un cas de "amount effect". Ceci ouvre des perspectives très intéressantes quant à l'utilisation de ces mesures pour l'étude d'événements atmosphériques et en particulier météorologiques importants. Notons toutefois, que dans notre cas, il serait indispensable d'avoir accès aux scènes nuageuses proches de l'oeil du typhon, afin d'effectuer une étude plus complète de la dynamique.

3.7 Feux de biomasse et gaz traces.

3.7.1 Feux au Sud-Est de l'Afrique.

a- Contexte.

Les feux de biomasse représentent une source importante d'émission de gaz traces et d'aérosols dans l'atmosphère (*Andreae et Merlet, 2001*). Ces dernières sont très diversifiées : CO_2 , CO , CH_4 , mais également de nombreux hydrocarbures, composés organiques volatiles, ainsi que d'espèces contenant du nitrogen, des sulphures et des halogènes, qui sont transformées photochimiquement pendant les premières heures du panache (e.g. *Jost et al., 2003; Trentmann et al., 2005*). Ces composés altèrent significativement la distribution troposphérique de l'ozone dans l'hémisphère sud et affectent globalement la capacité oxydante de l'atmosphère.

Dans leur majorité, les feux restent confinés dans la couche limite et éventuellement au cours du vieillissement, les panaches peuvent être transportés horizontalement et verticalement, pouvant atteindre la haute troposphère (e.g. *Hobbs et al., 2003; Mauzerall et al., 1998*). Toutefois, dans certains cas, les espèces formées peuvent être directement injectées dans la haute troposphère et même la stratosphère, dans le cas de processus de pyro-convection intenses (*Fromm et al., 2006*).

Les études de feux de biomasse utilisent de nombreuses techniques depuis le sol ou avion (e.g. *Goode et al., 2000; Hobbs et al., 2003; Yokelson et al., 2003*), ainsi que la modélisation, incluant le transport et la photochimie (*Mason et al., 2006* et les références qu'il contient). L'utilisation des mesures satellitaires est plus récente et bien qu'elles aient jusqu'à présent apporté une information importante sur la composition et l'évolution spatio-temporelle (e.g. *Edwards et al., 2006; Wittrock et al., 2006*), elles étaient limitées par le manque de résolution verticale et de sensibilité aux espèces faiblement absorbantes. Ces travaux avaient donc pour objectif d'exploiter les spécificités de l'instrumentation spatiale infrarouge à haute résolution spectrale pour l'étude chimique des feux de biomasse.

b- Méthodologie.

Nous avons réalisés une analyse minutieuse de spectres en occultation solaire de l'instrument ACE-fts, afin d'identifier l'ensemble des signaux caractérisant le panache d'un feu de biomasse récent situé sur la côte Est Africaine. Pour cela, nous avons soustrait aux spectres mesurés, des spectres simulés à partir des niveaux de rapports de mélange issus des produits opérationnels ACE version 2.2. Les signatures spectrales résiduelles sont alors caractéristiques des constituants non pris en compte dans le processus opérationnel. Le travail consiste alors à identifier leur nature. La **Figure 3.30** récapitule les principaux signaux observés supérieurs au résidu issu du bruit radiométrique. Pour les espèces C_2H_4 , H_2CO ,

C_3H_6O , PAN et éventuellement C_3H_4 , ces observations sont les premières reportées à partir de sondeurs infrarouge en mode d'occultation solaire.

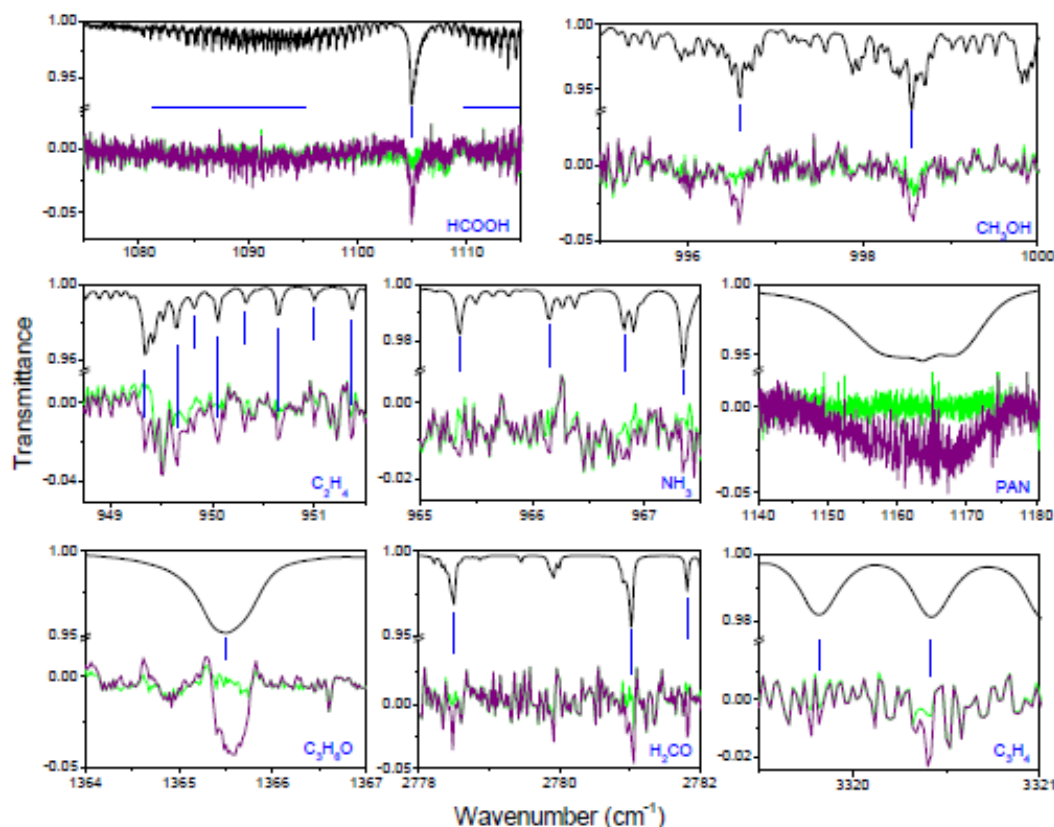


Figure 3.30 Ajustement spectral correspondant à une altitude tangente de 11 km illustrant la détection d'absorptions faibles des composés : CH_3OH , $HCOOH$, NH_3 , C_2H_4 , H_2CO , C_3H_6O , PAN et C_3H_4 . Les couleurs vert et violet représentent le résidu, après ajustement, respectivement, sans et avec la prise en compte de l'absorption de l'espèce ciblée. La contribution spectrale spécifique à chaque espèce est en noir, et les traits bleus marque la position des principales raies d'absorption.

c- Résultats.

C_2H_4 et NH_3 sont tous deux des espèces de très courtes durées de vie. Leur détection est donc déjà une indication quant à l'âge du panache sondé. En effet, l'information sur l'âge photochimique du panache peut être obtenue grâce à la détection simultanée des hydrocarbures non méthaniques (NMHCs). Dans notre cas, en suivant la classification proposée par Mauzerall et al. (1998), l'observation de C_2H_4 , qui a une durée de vie comprise entre 12h dans la basse troposphère et 1.2 jours à plus haute altitude, permet de classer le panache observé comme « récent » et de conclure qu'il n'a pas été transporté depuis plus

d'une journée avant la détection. Ceci est cohérent avec l'origine du panache estimée par des simulations de chimie-transport. De plus, cette hypothèse est corroborée par la détection de H_2CO et NH_3 , qui sont des produits directs des émissions de pyrolyse et de combustion lente et qui ont tous deux des durées de vie inférieures à 2 jours.

Nous avons utilisés la méthode d'inversion Levenberg-Marquardt (voir section précédente) pour restituer les profils de ces nouvelles espèces pour chaque spectre compris entre les altitudes tangentes 5 et 20 km, directement émises ou formées photochimiquement dans le panache. Les fenêtres spectrales ainsi que les espèces interférentes prises en compte dans le modèle sont récapitulées dans le **Tableau 3.4**.

Species	Spectral windows (cm^{-1})	Interfering species
C_2H_4	938.00–946.50 948.20–960.00	H_2O , CO_2 , N_2O
NH_3	960.00–968.30	H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O
PAN	776.00–790.40 1140.15–1180.45	H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , CH_4 , HNO_3 , CFC-12, HCFC-22, HNO_4 , CCl_4
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1361.90–1367.50	H_2O , CO_2 , CH_4
H_2CO	2753.90–2860.75	H_2O , O_3 , N_2O , CH_4
C_3H_4	3300.00–3360.00	H_2O , CO_2 , N_2O , HCN, C_2H_2

Tableau 3.4 Fenêtres spectrales utilisées pour l'inversion des composés : NH_3 , C_2H_4 , H_2CO , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, PAN et C_3H_4 . Les principales espèces interférentes sont données dans la dernière colonne.

Les panaches de fumée « récent » sont observés généralement proche de la source dans la troposphère libre, ce qui est le cas ici. Toutefois, l'ensemble des profils restitués représentés sur la **Figure 3.31**, montrent que le maximum de vmr est localisé à haute altitude, entre 11 et 12 km, pour quasiment toutes les espèces. Ceci implique que le feu de biomasse étudié a été l'objet d'un soulèvement rapide et important.

Sur la base des concentrations mesurées, il est intéressant de comparer l'augmentation relative des espèces de courtes durées de vie par rapport à leur niveau de fond. Ainsi, il apparaît qu'à l'altitude de 11.5 km l'augmentation de CO, qui est une espèce relativement stable, mais qui est aussi un très bon traceur de feux, est de 96 ppbv. Sur le même principe, les composés C_2H_2 et HNO_3 montrent des augmentations importantes avec +2200% et +1175% respectivement.

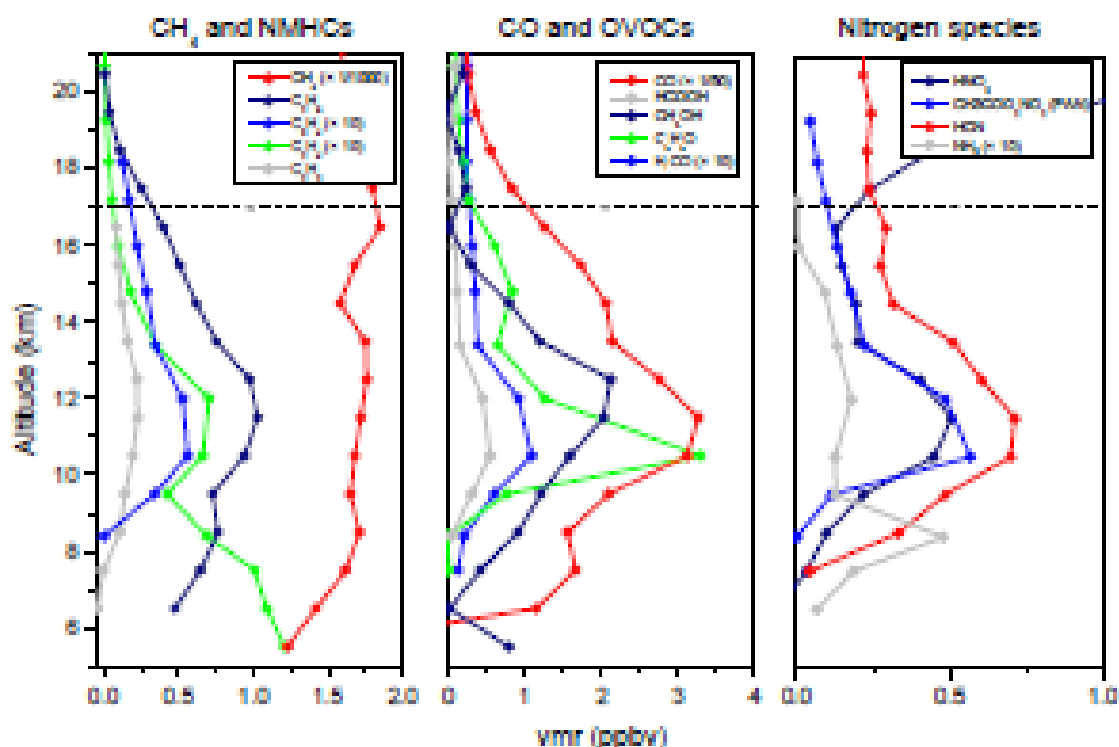


Figure 3.31 Profils verticaux (5-20 km) des rapports de mélange issus du feux de biomasse. Le trait en pointillé indique l'altitude de la tropopause.

d- Conclusion.

Au cours de cette étude nous avons détectés et mesurés les profils de concentrations de plusieurs espèces gazeuses pour la première fois à l'aide d'un instrument en mode d'occultation solaire. Une étude approfondie des répartitions verticales et des niveaux d'augmentation relative de leur concentration nous a fourni des éléments d'information quant à la classification du type et de l'âge du panache de fumée sondé.

3.7.2 Distribution globale de C_2H_4 .

a- Contexte.

L'Ethylène (C_2H_4) est un des hydrocarbures insaturés les plus abondants dans l'atmosphère. Son émission est estimée à 20 Tg/year (Folberth et al., 2006; Horowitz et al., 2003), dont la moitié est issue des feux de biomasse. Les autres sources sont autant d'origine biogénique qu'industrielle (Folberth et al., 2006; Horowitz et al., 2003; Sawada and Totsuka, 1986). Son mécanisme principal de dégradation dans l'atmosphère est sa réaction rapide avec les radicaux OH, puis sa réaction avec l'ozone (Sawada and Totsuka, 1986).

De part sa réactivité rapide avec OH, la durée de vie de l'ethylène dans la troposphère varie fortement avec la latitude et les saisons, passant notamment de quelques heures en été, à

plusieurs jours en hiver. Même si diverses techniques ont déjà permis son observation dans l'atmosphère depuis la surface (*Hakola et al., 2006; Sahu and Lal, 2006; Solberg et al., 1996*) ou avions (e.g., *Blake et al., 2003; Karl et al., 2007*), le peu de données disponibles ne permettent pas aux modèles de chimie-transport de reproduire des variations de distributions saisonnière ou spatiale (e.g., *Poisson et al., 2000; Pozzer et al., 2007*). Précédemment, nous avons réalisés les premières observations de C_2H_4 par satellite, à l'aide de l'instrument ACE-fts. Bien que la restitution des concentrations de C_2H_4 soient délicates à cause de la faiblesse de la signature spectrale, ces résultats nous ont encouragé à réaliser une étude à l'échelle globale.

b- Méthodologie.

Nous avons utilisés la méthode d'inversion Levenberg-Marquardt (voir section précédente) pour restituer les vmrs de chaque spectre non apodisés compris entre les altitudes tangentes 5 et 20 km, pour toutes les occultations des années 2005 et 2006. La fenêtre spectrale utilisée est comprise entre 949.86 et 950.88 cm^{-1} , correspondant à la bande vibrationnelle ν_7 de C_2H_4 , ainsi que les données spectroscopiques HITRAN 2004 (*Rothman et al., 2005*). Les profils de pression et température sont fixés aux valeurs des données opérationnelles de la mission ACE (version 2.2). Les molécules interférentes (voir **Tableau 3.4**), sont ajustées simultanément. L'éthylène a pu être détecté et inversé pour la moitié des occultations durant la période de deux années considérée. A titre d'illustration, ceci représente le traitement total de 4292 spectres autour de 14 km et 2176 autour de 6 km, où les observations sont plus souvent affectées par la présence de nuages.

c- Résultats.

La **Figure 3.32** donne un exemple de la contribution spectrale de C_2H_4 dans le cas d'une mesure au nord des tropiques, correspondant à un vmr moyennement élevé (92 pptv) vers 9 km d'altitude tangente. Une rapide analyse de sensibilité nous a permis d'établir que la valeur de 20 pptv correspondait au seuil de détection de C_2H_4 , quelque soit l'altitude considérée entre 5 et 20 km. Une analyse du budget d'erreur a permis d'estimer l'erreur moyenne des profils restitués à 40%.

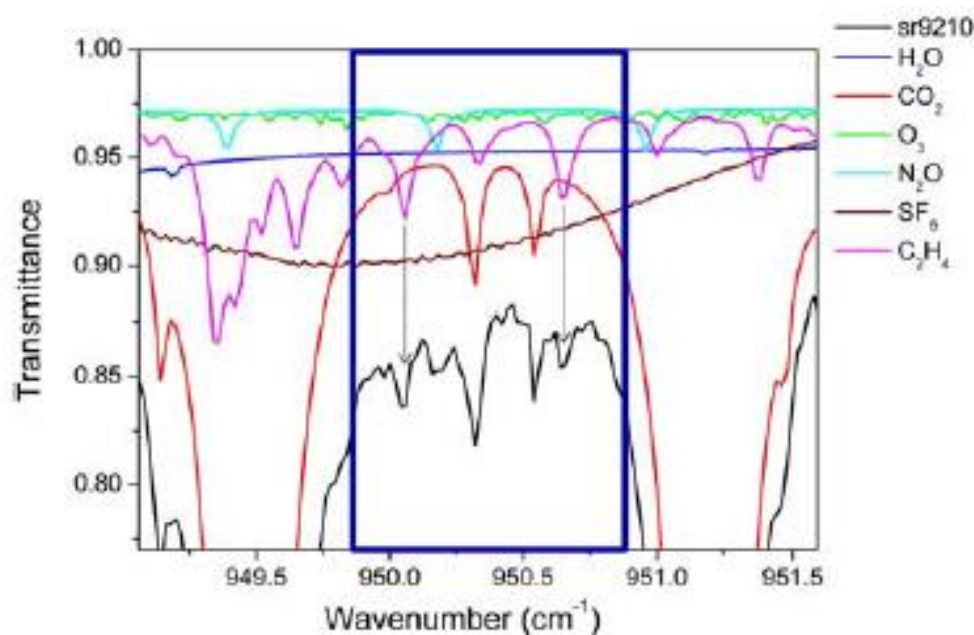


Figure 3.32 Exemple de signature spectrale de l'éthylène provenant d'un spectre de ACE-fts à une altitude tangente de 9 km. (d'après Herbin et al., 2009b).

Sur l'ensemble des occultations traitées, les vmrs sont largement en dessous de 100 pptv, excepté pour certaines zones où localement l'augmentation est significative, pour atteindre des niveaux supérieurs à 140 pptv. Pour ces dernières, il s'agit de masses d'air issues de pollution continentale qui s'élèvent rapidement à haute altitude. Ces observations à l'échelle globale sont cohérentes avec celles reportées dans la littérature concernant des mesures de pollution urbaine à haute altitude (Blake et al., 2003) ou des feux de biomasse (Pickering et al., 1996). Afin de pallier la faible représentativité spatiale de ACE-fts, nous avons moyenné les données des deux années par bande de latitude de 20°. La **Figure 3.33** montre la tendance des évolutions en latitude des vmrs d'éthylène pour 3 niveaux d'altitudes (autour de 6, 8 et 14 km).

Pour l'altitude de 6 km, nous observons un gradient latitudinal, avec un vmr moyen en arctique 50% supérieur à celui de l'antarctique. Les concentrations diminuent progressivement avec l'altitude en lien avec l'altitude de la tropopause. La **Figure 3.34** représente les séries temporelles à 6 km pour la bande de latitude 45-90° pour chacun des hémisphères. La forme du cycle saisonnier est modélisée par une fonction sinusoïdale ayant comme variables, la valeur moyenne et l'amplitude. Les valeurs moyennes des vmrs restituées sont de 49 ± 2 et 38 ± 3 , pour les hémisphères Nord et Sud respectivement, confirmant ainsi le gradient Nord/Sud observé sur la **Figure 3.33**. De plus, l'amplitude dans l'hémisphère Sud est très faible (5 ± 2 pptv) et peu représentative, compte-tenu de l'erreur sur la mesure. Elle est plus importante dans l'hémisphère Nord (21 ± 2 pptv) et particulièrement à haute latitude. On peut également constater que les valeurs les plus faibles se situent en été et inversement, les vmrs les plus élevés se trouvent en hiver, avec des minima et maxima proches des solstices respectifs.

A noter également qu'aucune variation saisonnière n'a été observée pour les latitudes tropicales, ce qui est cohérent avec les mesures sol réalisées (*Hakola et al., 2006*, et références qu'il contient; *Sahu et Lal, 2006*).

A partir de ces observations, nous pouvons conclure que les concentrations de C_2H_4 les plus importantes sont obtenues pour les hautes latitudes de l'hémisphère Nord durant l'hiver, avec des maxima atteignant ceux des zones polluées de latitude moyenne et tropicale. Ainsi, la moyenne des vmrs de la bande 60-90° N est au dessus de 500 pptv, avec localement des valeurs supérieures à 200 pptv. L'observation de tels niveaux de concentration jusqu'en arctique d'une espèce de courte durée de vie est liée au soulèvement rapide de la pollution continentale provenant d'Amérique du Nord, d'Asie et d'Europe et transporté en direction du Pôle (*Stohl, 2006*). On pourra ainsi noter que les occultations présentant des concentrations élevées de C_2H_4 à haute latitude sont corrélées à une augmentation d'autres polluants tels : que CO, C_2H_6 , C_2H_2 et occasionnellement HCN, suggérant dans ce cas, que les feux de biomasse en sont à l'origine (*Rinsland et al., 2007a*).

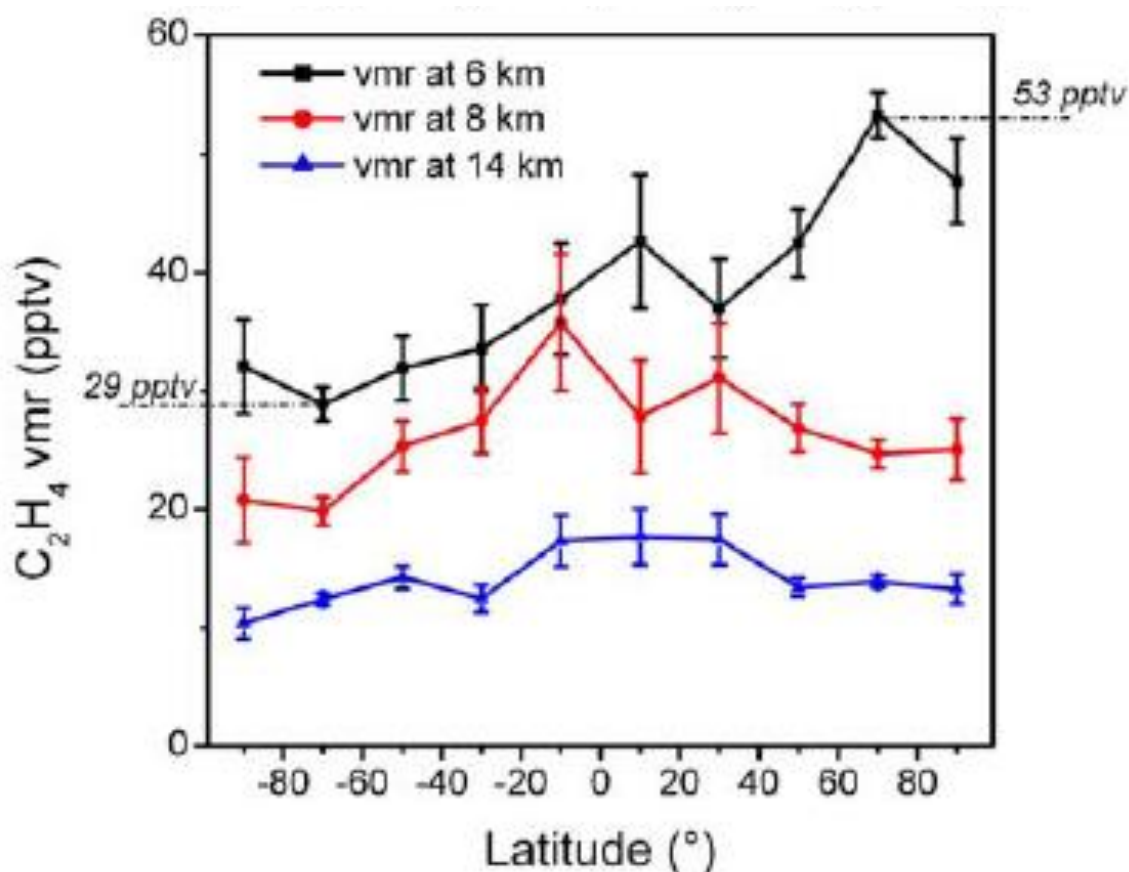


Figure 3.33 Distribution latitudinale de C_2H_4 à 6, 8 et 14 km d'altitude. (d'après *Herbin et al., 2009b*).

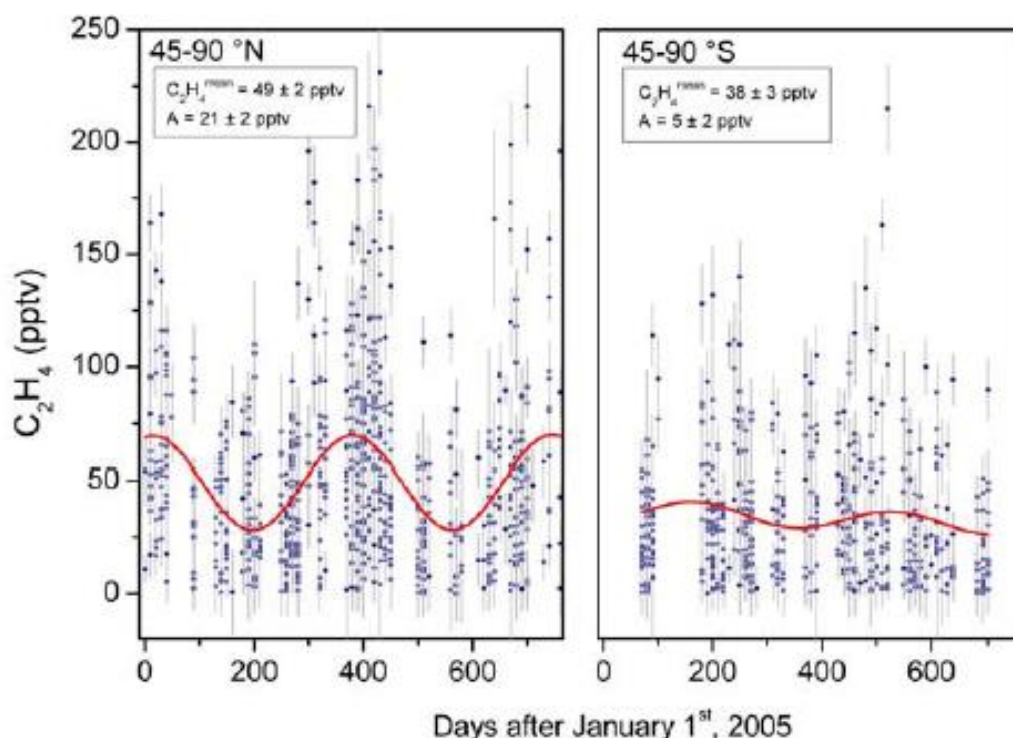


Figure 3.34 Distribution temporelle de C_2H_4 (en pptv) pour les bandes de latitudes 45-90° Nord (à gauche) et Sud (à droite). Les lignes verticales grises représentent les incertitudes sur les valeurs restituées. Les courbes rouges correspondent à l'ajustement obtenu par une fonction sinusoïdale de la valeur moyenne et de l'amplitude. (d'après Herbin et al., 2009b).

d- Conclusion

Au cours de cette étude nous avons réalisé des restitutions de la molécule C_2H_4 sur l'ensemble des occultations de l'instrument ACE-fts pour les années 2005 et 2006. Malgré la faible couverture spatiale (15 occultations par jour), nous avons pu détecter et mesurer les profils de concentrations sur la moitié d'entre elles, donnant ainsi accès à une analyse des distributions latitudinales et saisonnière ; ces dernières étant les premières reportées concernant la haute troposphère. Les niveaux élevés de concentrations de cette espèce de courte durée de vie à haute latitude et loin des sources représente un très bon exemple de transport de polluant à grande échelle.

3.8 Eruptions volcaniques.

a- Contexte.

Les volcans sont une source importante d'aérosols et de précurseurs gazeux d'aérosols secondaires qui ont un effet significatif sur le rayonnement infrarouge et solaire avec des conséquences sur le forçage radiative et le climat (Le Treut et al, 2007). De plus, les panaches

de cendres ou de constituants acides ont un impact sur le trafic aérien (Prata et Tupper, 2009; International Civil Aviation Organization (ICAO), 2001; Alexander, 2013). Dans ce contexte, l'instrumentation satellite représente un outil très efficace pour le suivi spatio-temporel de l'évolution du panache et des émissions. Le cas du volcan Islandais Eyjafjallajökull qui a eu lieu entre avril et mai 2010 est un bon exemple à la fois des conséquences de ce type d'éruption et de l'intérêt de la modélisation combinée aux mesures atmosphériques pour caractériser les propriétés physico-chimiques des panaches volcaniques, ainsi que de leur structure et leur dispersion (Zehner, 2010; Millington et al., 2012; Webley et al., 2012). Le dioxyde de soufre (SO_2) est le constituant gazeux majeur des éruptions volcaniques, dont les concentrations importantes rejetées dans l'atmosphère ont un impact direct sur l'environnement et la santé humaine. De plus, sa durée de vie atmosphérique en fait un bon traceur des panaches volcaniques sur plusieurs jours. D'une manière générale, le signal d'absorption du SO_2 est faible, ce qui le rend impossible à détecter en mesure de fond. Toutefois, bien que restant délicate la mesure de SO_2 devient possible par satellite lors d'une augmentation importante de sa concentration surtout à haute altitude comme c'est généralement le cas lors d'éruptions volcaniques. L'objectif ici était de restituer des colonnes totales de SO_2 à partir de l'instrument IASI, couvrant la période de l'éruption de avril à mai 2010 et de les comparer avec les produits officiels d'instruments fonctionnant dans le domaine spectral UV-visible.

b- Méthodologie.

Les restitutions des colonnes totales de SO_2 (en unité Dobson, $1 \text{ D.U.} = 2.69 \cdot 10^{20} \text{ mol.m}^{-2}$) ont été obtenues à partir des spectres apodisés en radiance de niveau L1C de l'instrument IASI et du code de transfert radiatif ARAHMIS développé au LOA couplé à la méthode d'inversion OEM (Rodgers 2000 et section précédente) utilisant la base de données spectroscopique HITRAN 2008 (Rohtman et al., 2009).

L'inversion est réalisée sur l'intervalle spectral $1310 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la bande ν_3 . La matrice de covariance du bruit radiométrique σ_ϵ est ici diagonale et fixée à partir du niveau du bruit instrumental estimé et proche de la valeur du RMS après ajustement, tel que $\sigma_\epsilon = 2 \times 10^{-6} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ sr m}^{-1})$.

Les colonnes totales des espèces interférentes H_2^{16}O , H_2^{18}O , HDO et N_2O sont ajustées simultanément. Les profils de température utilisés comme *a priori* proviennent des produits opérationnels niveaux 2 d'Eumetsat, avec une variabilité de 1K par niveau de grille. Bien que très variable avec la concentration et l'altitude d'injection, l'étude du budget d'erreur donne une estimation de l'erreur moyenne sur l'ensemble des restitutions de l'ordre de 14%.

c- Résultats.

Le **Tableau 3.5** regroupe les valeurs maximales (C_{max} en DU) observées dans le panache pour les trois instruments IASI, OMI et GOME-2. D'une manière générale, compte

tenu des incertitudes, l'accord est bon entre les trois instruments, excepté pour la mesure du 19 avril en soirée où la concentration de SO₂ est beaucoup plus élevée pour IASI. Toutefois, ceci s'explique aisément par le fait qu'à ce moment là, la mesure maximale de IASI est liée à un nouveau dégazage qui n'avait pas encore débuté lors du passage de GOME-2 et OMI.

		IASI 09:30	GOME-2 09:30	OMI 13:40	IASI 21:30
15/04	NSI	100			144
	C _{max} (DU)	2.77	3.78	3.29	3.27
19/04	NSI	160			62
	C _{max} (DU)	1.93	2.73	2.13	7.59
6/05	NSI	895			1427
	C _{max} (DU)	8.38	8.16	7.17	6.78
13/05	NSI	650			1478
	C _{max} (DU)	4.32	4.67	4.69	5.25

Tableau 3.5 *Colonnes totales de SO₂ obtenues par IASI, GOME-2 et OMI. NSI est le nombre de spectres IASI considérés dans l'inversion.*

La distribution spatiale des colonnes totales de SO₂ restituées avec IASI (jour et nuit) et celles issues du produit opérationnel de niveau 2 OMI sont représentées sur la **Figure 3.35**, pour les journées du 15, 19 avril, et 6, 13 mai. Pour chaque journée, la forme globale du panache est similaire pour les deux instruments. Ainsi, les heures de passages différents mettent en évidence son évolution temporelle. De plus, la combinaison des observations IASI et OMI permet d'avoir une meilleure description du transport avec la dynamique atmosphérique. On pourra également remarquer que dans le cas des deux phases d'éruption, le panache s'est transporté loin du volcan, atteignant le sud de la Méditerranée.

Afin de mieux appréhender la cohérence des mesures des 3 instruments et ainsi juger de l'intérêt d'une observation d'éruption volcanique par plusieurs moyen d'observations, nous avons comparé les résultats d'observations co-localisées le 13 Mai. Le critère de co-localisation est de 85 km autour de Tórshavn, situé aux îles Féroé. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 3.6** pour des observations OMI correspondant à une fraction nuageuse moyenne de 0.17; 0.44 pour GOME-2, et en "tout ciel" pour IASI.

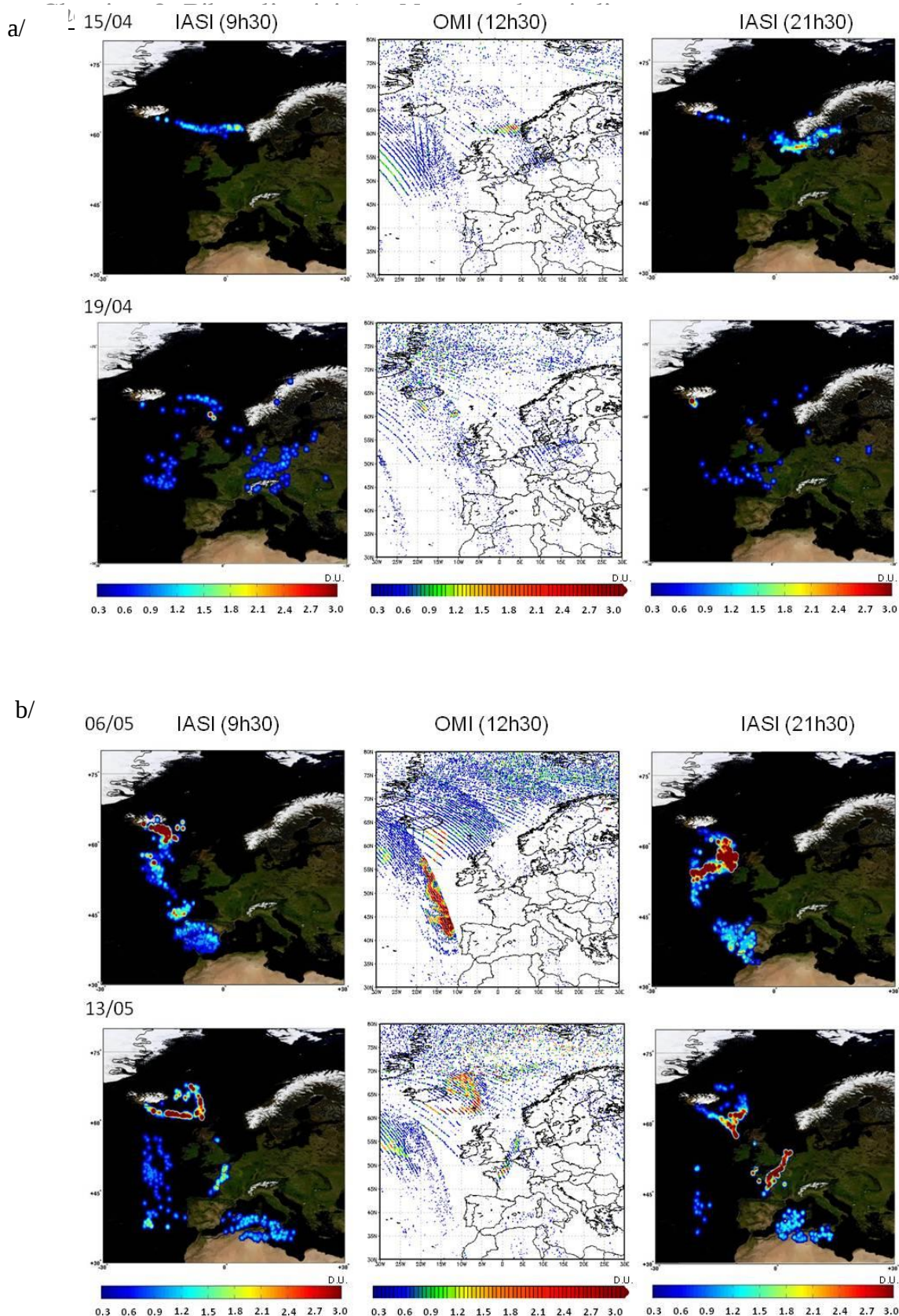


Figure 3.35 Distributions spatiales des colonnes totales de SO_2 obtenues par IASI (gauche et droite) et OMI (milieu) pour la phase 1 (a) : 15 et 19 avril, et pour la phase 2 (b) 06 et 13 mai. Les données IASI sont interpolées sur un cercle de 96 km selon une fonction de Cressman. (d'après communication privée Herbin et Brogniez, 2012).

		GOME-2	IASI	OMI
Time, UT		10:55	11:10	12:25
Nber of values		12	21	15
Mean distance, km		70	50	35
SO ₂ (DU)	Moy	1.76	2.66	2.53
	Min	0.14	1.80	1.42
	Max	3.38	4.26	4.17

Tableau 3.6 Colonnes totales de SO₂ co-localisées au-dessus de Torshavn le 13 Mai, obtenues par les instruments (OMI, GOME-2 et IASI).

Les différences observées pour les concentrations minimales s'expliquent par la différence de sensibilité de chaque instrument. Pour les concentrations moyennes et élevées, l'accord est très bon au regard du critère de co-localisation, de l'incertitude sur les valeurs restituées et des concentrations qui sont ici assez faibles. Ces résultats démontrent la capacité de ces 3 instruments, avec leur algorithme de traitement respectif, à mesurer le SO₂, même pour des taux d'émission modestes. Cette comparaison locale met également en évidence la complémentarité que fournit l'utilisation de plusieurs instruments pour le suivi du transport de panaches volcaniques sur une grande échelle spatiale et temporelle.

d- Conclusion.

Au cours de cette étude nous avons montré la capacité de l'instrument IASI à mesurer les concentrations du SO₂ émis au cours d'une éruption volcanique et ce, même pour des niveaux de concentration peu élevées. La comparaison avec d'autres instruments, met en évidence la cohérence des résultats de restitution malgré leur diversité spectrale et algorithmique. Enfin, ces travaux illustrent l'intérêt de l'utilisation de plusieurs moyens d'observations pour le suivi de l'évolution spatiale et temporelle de panaches volcaniques sur de grandes distances.

3.9 Conclusion Chapitre 3.

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré l'intérêt que constitue le développement d'un outil précis d'analyse des observations spatiales infrarouge. Ce type d'algorithme qui couple un code de transfert radiatif raie-par-raie utilisant les données spectroscopiques de références obtenues en laboratoire (voir Chapitre 2) avec des méthodes d'inversion sophistiquées, est indispensable pour la restitution de produits géophysiques. Nous avons ensuite illustré la capacité et la complémentarité des instruments à haute résolution spectrale à bord de plateformes satellites pour les études atmosphériques. Ainsi, à défaut de tracer une liste exhaustive des travaux de recherche réalisés, nous nous sommes attachés à montrer leur

diversité d'application, que ce soit concernant les études de variables météorologiques (H_2^{16}O , H_2^{18}O , HDO), de variables climatiques (CO_2 , CH_4), ainsi que de gaz traces (SO_2 , C_2H_4) provenant d'événements atmosphériques, tels que les feux de biomasse ou les éruptions volcaniques.

Les résultats relatifs aux travaux exposés dans ce chapitre ont donné lieu à 15 articles, dont près de la moitié en tant que premier auteur.

CHAPITRE 4. Projets de Recherche

Sommaire

4.1 Contexte et rappels	152
4.2 Mesures atmosphériques depuis l'espace	169
4.3 Détermination des propriétés optiques des aérosols en laboratoire	184
4.4 Mesures atmosphériques depuis le sol	189

Comme cela a été illustré dans le chapitre précédent, l'infrarouge à haute résolution spectrale est un puissant outil d'analyse de la composition atmosphérique. Toutefois, beaucoup de choses restent à faire que ce soit pour tirer le meilleur partie des mesures obtenues par les instruments actuels et futurs, ou pour exploiter les résultats d'inversions aux différentes applications d'études atmosphériques telles que la surveillance de la qualité de l'air, la météorologie, le bilan radiatif et le climat, le cycle hygroscopique, la dynamique, les puits et sources de polluants, et tant d'autres. Ainsi, mes projets de recherche s'inscrivent dans la continuité des travaux déjà réalisés, qui se répartissent entre différents axes, à la fois parallèles et complémentaires. L'expertise acquise en développement instrumental, en analyse spectroscopique et en transfert radiatif sera mise à profit au travers de projets centrés sur : 1- la télédétection spatiale, 2- les mesures de laboratoire et 3-, les mesures depuis le sol qui font tout trois l'objet de ce chapitre.

Nous avons vu précédemment que l'identification des espèces moléculaires présentes dans l'atmosphère était assez simple, car les spectres infrarouges de rotation-vibration sont spécifiques à chacune des molécules. Bien évidemment, pour les espèces présentant des intensités absolues très faibles, des durées de vie très courtes et/ou des concentrations atmosphériques faibles, leur détection peut nécessiter une étape préalable de pré-traitement des observations, du type réduction du bruit radiométrique, ou moyennage de spectres. Une fois détectée, la quantité d'information restituable (discrétisation verticale) et la qualité (incertitudes sur chacune des concentrations) sera uniquement dépendante du processus d'inversion (voir section 3.3) et des qualités instrumentales (bruit, résolution spectrale). Même si dans les grandes lignes ceci est également vrai pour la caractérisation des particules atmosphériques, ces dernières présentent une difficulté supplémentaire liée au fait que les variations spectrales de l'extinction des particules ne proviennent pas seulement de leur nature physico-chimique, mais également de leur forme et de leur distribution en taille.

Ainsi, sans négliger les travaux sur la phase gazeuse, en particulier la vapeur d'eau et les précurseurs d'aérosols, mes projets seront principalement tournés vers l'exploitation de l'infrarouge à haute résolution spectrale à l'étude des espèces liquides et solides.

4.1 Contexte et rappels.

Les aérosols sont des éléments clés du système climatique global, car ils jouent un rôle important dans de nombreux processus atmosphériques, tels que les propriétés radiatives, la chimie hétérogène, la formation des nuages ou les précipitations, dont beaucoup d'entre eux sont encore mal connus. Malgré d'importants efforts en observations et modélisation, l'impact des aérosols sur le système Terre-Atmosphère est estimé jusqu'à présent avec une grande incertitude. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une meilleure connaissance des effets des aérosols nécessite une bonne détermination de nombreux paramètres tels que la composition, la distribution en taille, l'épaisseur optique, l'albedo de diffusion simple, le coefficient d'Angstrom ou encore le régime de diffusion, qui varient avec le nombre d'ondes et le milieu environnement, en particulier l'humidité relative.

4.1.1 Les aérosols atmosphériques.

La notion d'aérosol atmosphérique est très vaste, ce qui se traduit par une grande variabilité de leurs caractéristiques, telles que leur taille, forme, quantité, composition chimique et minéralogique ou temps de vie dans l'atmosphère. D'une manière générale, on distingue les aérosols d'origine naturelle (par exemple d'origine volcanique ou désertique) de ceux d'origine anthropique (provenant des activités humaines). Ils sont également souvent classés en fonction de leur nature primaire ou secondaire. Les aérosols primaires sont constitués de particules directement émises dans l'atmosphère, les aérosols secondaires étant formés par réactions chimiques et photochimiques à partir d'un précurseur gazeux. On peut également les regrouper par mélange interne (différentes espèces chimiques ou différents minéraux dans une même particule) ou par mélange externe (différents types de particules dans le même panache d'aérosols). Bien qu'il n'existe pas de classement unique des aérosols, le rapport de l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) propose une classification par type de source d'aérosols : les poussières désertiques ; les sels marins ; les poussières industrielles ; les aérosols carbonés ; les aérosols biogéniques primaires ; les aérosols sulfatés ; les nitrates ; et les aérosols volcaniques.

La composition chimique des aérosols reflète celle de la source à partir de laquelle ils sont émis. Les principales sources d'aérosols de poussières sont les grands déserts tels que le Sahara, le Sahel, le désert de Gobi, et les régions désertiques du Moyen-Orient ou d'Australie. Les principales zones sources d'aérosols carbonés sont l'Afrique équatoriale, l'Amérique du sud, l'Indonésie, l'Australie ou les grandes étendues sibériennes. Ce sont des régions dans lesquelles des feux de biomasse ont régulièrement lieu, en général pendant la saison sèche. D'autre part, l'accroissement de la démographie et le fort développement économique entraînent une augmentation des émissions de particules d'origine anthropique. Les particules émises en milieu urbain résultent majoritairement de phénomènes de combustion nécessaire à la production d'énergie (chauffage domestique, industrie, transport). Les sources majeures se situent donc près des grands centres industriels et des grandes concentrations urbaines telles que le nord-ouest de l'Europe, l'Amérique du Nord, l'Inde ou l'Asie du sud-est. Enfin, les éruptions volcaniques représentent également une source d'émissions de particules, plus limitée dans le temps, mais qui peut avoir une influence importante. L'éruption du volcan islandais Eyjafjöll (Islande), qui a cloué au sol l'aviation européenne durant le printemps 2010, est un bon exemple de l'impact potentiel de ce type de particule. La variété des sources, naturelles ou anthropiques, combinée à la variété des propriétés microphysiques des aérosols et des processus dynamiques, physiques et chimiques mis en jeu dans leur cycle de vie expliquent leur très grande variabilité spatio-temporelle.

A la faveur de l'érosion et de la circulation atmosphérique, les particules sont élevées puis transportées dans l'atmosphère. La taille, et donc la masse des particules pouvant être très faible ($<1 \mu\text{m}$), les aérosols peuvent être transportés sur de longues distances. A titre d'exemple, les poussières désertiques soulevées lors de tempêtes en Afrique du Nord, peuvent être transportées de l'autre côté de l'océan atlantique en quelques jours, à des altitudes de 3 à 6 km. Dans des cas plus extrêmes, telles que les éruptions volcaniques, des particules peuvent être injectées dans la stratosphère et y résider durant plusieurs années, les échanges verticaux étant moins rapides à haute altitude.

Les aérosols sont déposés au sol par dépôt sec ou par dépôt humide. Le dépôt sec est le processus qui aboutit aux retombées des aérosols au sol par sédimentation (gravité), ou diffusion Brownienne. Le dépôt humide s'effectue par l'intégration préalable des aérosols dans les gouttes ou particules de glace (en tant que noyau de condensation) au sein des nuages, ou plus directement par lessivage de l'atmosphère, par effet d'entraînement lors des précipitations.

4.1.2 Propriétés microphysiques des aérosols.

L'expression "propriétés microphysiques" regroupe la taille, la composition chimique ou minéralogique et la forme.

a- La taille.

Les aérosols sont composés d'un grand nombre de particules possédant des tailles variées. Ce n'est donc pas une taille unique qui est considérée, mais une distribution du nombre de particules en fonction de leur taille. Dans l'atmosphère, l'aérosol est présent selon trois modes (**Figure 4.1**) :

- **Nucléation** : Ce mode concerne les particules issues de la conversion gaz - particules, dont la taille est de l'ordre 10^{-3} à 10^{-2} μm . L'effet de ce mode est toutefois très faible sur le rayonnement.
- **Accumulation** : Il correspond aux particules ayant une taille de quelques dixièmes de μm . Il est formé par coagulation de particules plus fines.
- **Grossier** : Il s'agit de particules ayant des tailles de quelques μm mis en suspension mécaniquement (vent).

On modélise généralement la distribution en taille des aérosols par des relations analytiques. Parmi celles-ci, la distribution lognormale est très répandue car, en plus de permettre un bon accord avec les observations, elle permet des calculs simples. La distribution lognormale exprime le nombre de particules par unité de volume $n(r)$, comprises entre les rayons r et $r + dr$, et s'écrit :

$$n(r) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma) r} \exp \left[-\frac{(\ln r - \ln r_m)^2}{2 \ln^2(\sigma)} \right], \quad (4.1)$$

où r_m est le rayon moyen de la distribution, $\ln(\sigma)$ la déviation standard qui quantifie la largeur de la distribution et N_0 le nombre de particules par unité de volume.

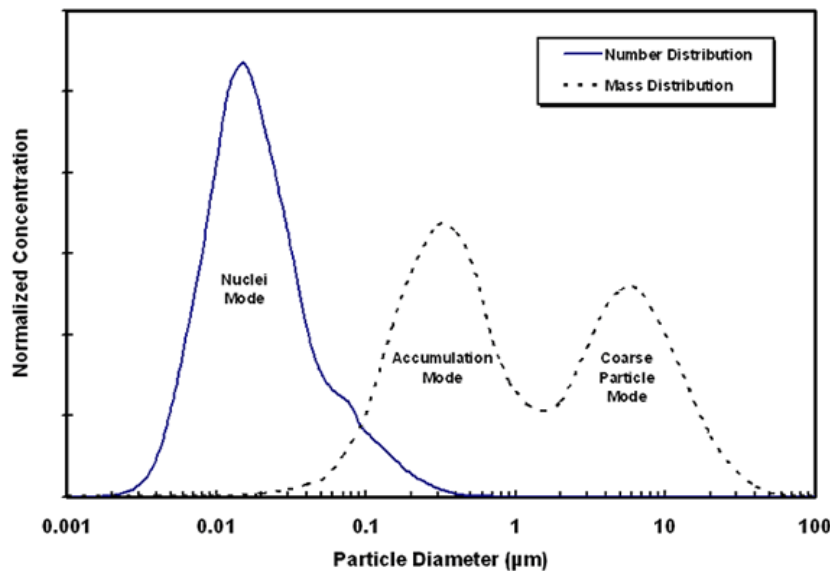


Figure 4.1 Illustration des distributions en taille des aérosols atmosphériques.

On définit également le rayon effectif r_e , qui est le rayon moyen pondéré par la surface des particules. L'intérêt du rayon effectif est qu'il peut être défini pour toute particule, quelle que soit sa forme. Pour une distribution lognormale monomodale, celui-ci est défini comme étant :

$$r_e = r_m \exp \left[\frac{5}{2} L n^2 \sigma \right], \quad (4.2)$$

La taille d'une particule est également souvent définie par son paramètre de taille α (sans unité) qui est le rapport de son périmètre sur la longueur d'onde de la lumière incidente :

$$\alpha = 2\pi r / \lambda, \quad (4.3)$$

avec r le rayon de la particule (si supposée sphérique) et λ la longueur d'onde, tous deux en μm . Le paramètre de taille est très utile, car il permet de comparer deux distributions différentes au travers d'un paramètre commun, mais également pour définir le régime de diffusion qui peut être classiquement de type Rayleigh, Mie ou optique géométrique (voir **Figure 4.2**).

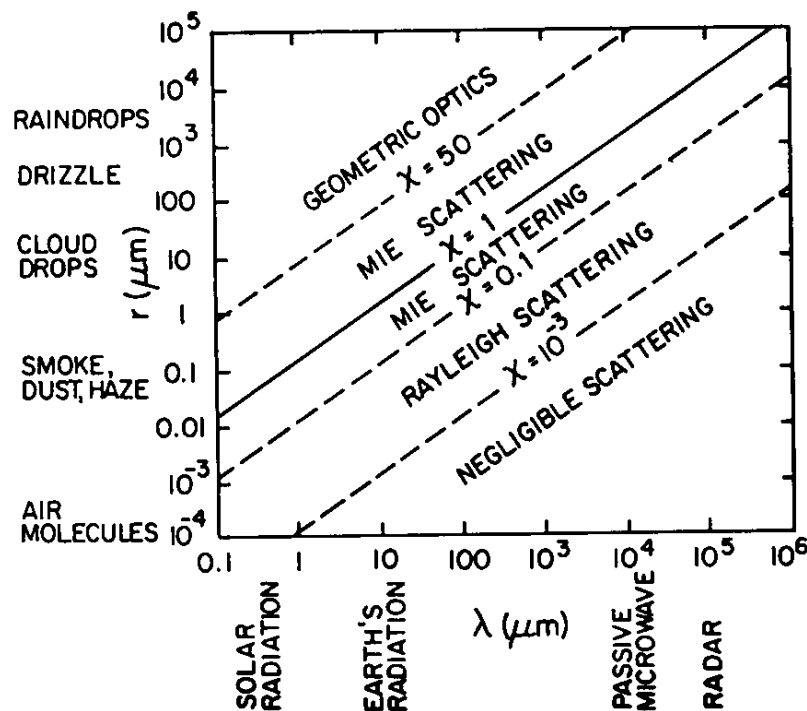


Figure 4.2 Evolution du régime de diffusion en fonction de la longueur d'ondes et de la taille des particules.

b- La forme.

Les aérosols sont souvent considérés comme sphériques. Cette approximation est réaliste dans le cas de gouttelettes, mais elle est parfois très éloignée de la réalité. En effet, les particules d'aérosols qui peuvent être observées, par exemple, par microscope électronique, montrent une grande variété et complexité des formes (**Figure 4.3**). La difficulté majeure pour décrire leur forme est la représentativité d'une forme théorique par rapport à la diversité au sein d'une population réelle d'aérosols. Un bon compromis entre l'approximation sphérique et une description de la réalité est l'utilisation de sphéroïdes, qui permet de réaliser des calculs de propriétés optiques pour toute une gamme de particules non-sphériques (voir section 4.1.3.4).

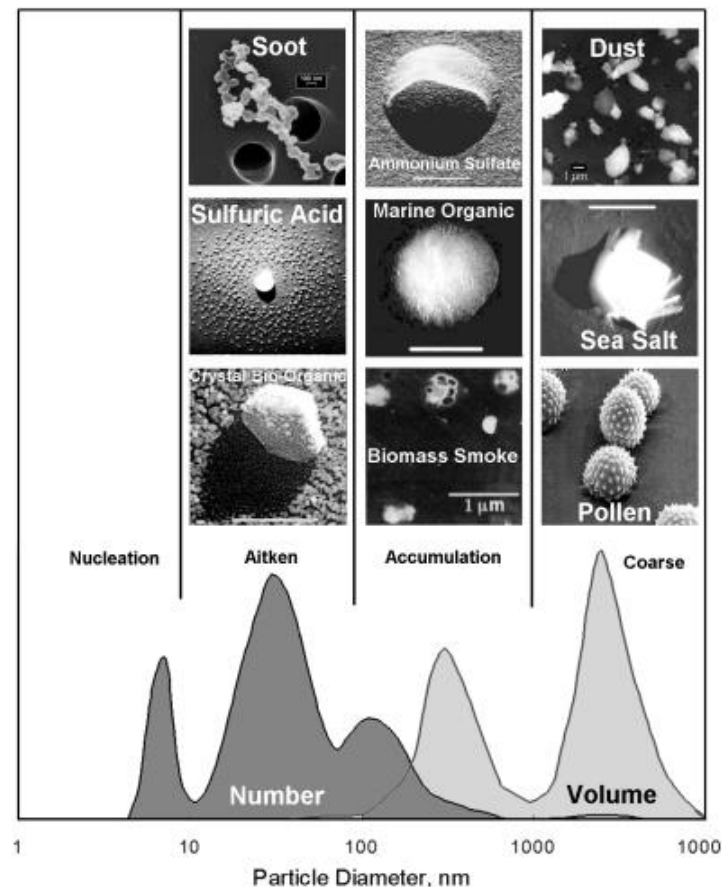


Figure 4.3 Exemple de formes d'aérosols observés par microscope électronique.

c- La composition.

La composition minéralogique et/ou chimique des aérosols atmosphériques est très variable. De plus, les différents constituants d'un aérosol peuvent être mélangés de façon interne ou externe. Dans l'interaction de l'aérosol avec le rayonnement, c'est l'indice de réfraction (partie réelle et partie imaginaire, à chaque longueur d'onde) qui porte l'information sur la composition de l'aérosol. Malheureusement, les mesures d'indice de réfraction dans l'infrarouge restent peu nombreuses et délicates. Leur connaissance est toutefois indispensable pour faire le lien entre les propriétés microphysiques et les propriétés optiques des aérosols.

4.1.3 Propriétés optiques des aérosols.

Si l'énergie d'une radiation correspond à la séparation entre niveaux d'énergie de la matière, alors celle-ci sera absorbée. Sinon, la radiation sera transmise ou diffusée, c'est-à-dire qu'elle peut être déviée dans toutes les directions. La nature de la diffusion dépend de plusieurs paramètres : la longueur d'onde du rayonnement, la densité, la nature et la taille des particules et l'épaisseur de la couche à traverser.

Dans le cas de grosses particules, c'est-à-dire dont le rayon est très nettement supérieur à la longueur d'onde considérée, c'est la théorie de l'optique géométrique qui s'applique en utilisant les lois de Descartes (réflexion, réfraction, ...). Dans le cas contraire, il s'agit de résoudre les équations de Maxwell en considérant les conditions aux limites correspondant à la forme des particules.

4.1.3.1 Quelques définitions.

a- Indice de réfraction.

L'indice complexe de réfraction peut être décomposé en une partie réelle et une partie imaginaire :

$$m = n + ik \quad (4.4)$$

La partie réelle, n , est liée à la vitesse de la propagation de la lumière dans la matière. La partie imaginaire k , est issue de l'atténuation de l'intensité lumineuse par le matériau. Notons que les valeurs des indices n et k sont liées par les relations de Kramers-Kronig (voir section 4.3).

Cette grandeur dépend de la structure atomique et électronique du matériau. Ainsi, elle représente le paramètre reliant les propriétés microphysiques et optiques de la matière. L'indice complexe de réfraction évolue fortement avec la longueur d'onde comme l'illustre l'exemple de la **Figure 4.4**.

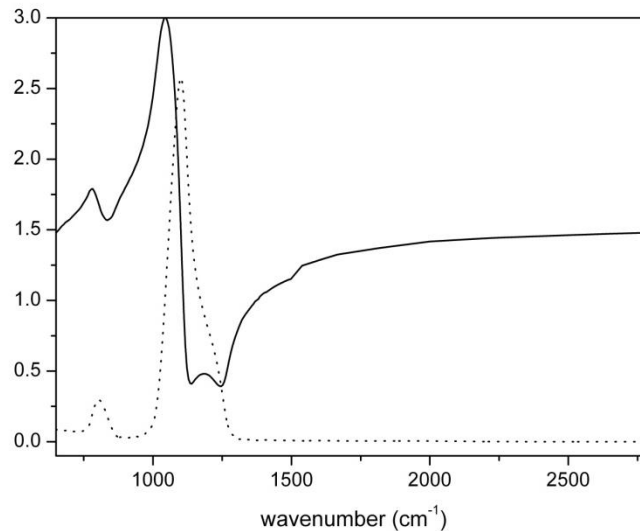


Figure 4.4 Evolution spectrale (650-2800 cm^{-1}) des indices de réfraction réel (courbe pleine) et imaginaire (courbe en pointillés) du quartz (SiO_2).

b- Puissance et Sections efficaces.

La puissance d'extinction P_{ext} (en Watt) est défini comme étant :

$$P_{\text{ext}} = P_0 - P_T = P_{\text{scat}} + P_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} \cdot I_0, \quad (4.5)$$

avec P_0 la puissance du rayonnement incident, P_T la puissance du rayonnement transmis, P_{scat} la puissance de diffusion, P_{abs} la puissance d'absorption, I_0 l'intensité de l'onde incidente et σ_{ext} la section efficace d'extinction.

Les sections efficaces (en m^2) sont alors définies comme étant le rapport de la Puissance divisée par l'intensité de l'onde incidente (W/m^2). Elles caractérisent l'extinction de la lumière dans toutes les directions, c'est-à-dire dans un angle solide de 4π stéradians. La détermination de celles-ci va dépendre du régime de diffusion et par conséquent de la taille et la forme de la particule, de l'indice de réfraction et de la longueur d'onde incidente. De l'équation 4.5, il découle la relation suivante : $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{scat}$.

Si on tient compte de l'aspect directionnel, la puissance diffusée dans l'angle solide élémentaire $d\Omega$ autour de la direction (θ, ϕ) , les angles θ et ϕ étant respectivement l'angle polaire et l'angle azimutal, s'écrit : $dP(\theta, \phi) = \sigma(\theta, \phi) I_0 d\Omega$; la section efficace différentielle $\sigma(\theta, \phi)$ étant reliée à la section efficace de diffusion par la relation :

$$\sigma_{scat} = \int_{4\pi} \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad (4.6)$$

Pour les particules sphériques ou orientées aléatoirement, l'équation précédente est indépendante de ϕ et devient : $\sigma_{scat} = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta) \sin(\theta) d\theta$

c- Facteur d'efficacité.

Le facteur d'efficacité Q_x est le rapport de la section efficace sur la surface de la particule projetée perpendiculairement au faisceau. Celui-ci s'écrit, pour une particule sphérique :

$$Q_x = \frac{4\sigma_x}{\pi D^2} \quad (4.7)$$

où D représente le diamètre de la particule et x fait référence respectivement, à : l'extinction Q_{ext} , l'absorption Q_{abs} , ou la diffusion Q_{scat} . Comme pour les sections efficaces on retrouve la relation : $Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{scat}$.

d- Albédo de diffusion simple.

La lumière pouvant être diffusée ou absorbée par les particules, l'albédo de diffusion simple π_0 est défini comme le rapport de la partie diffusée sur la partie éteinte du rayonnement incident et s'exprime :.

$$\pi_0 = \frac{\sigma_{scat}}{\sigma_{ext}} = \frac{Q_{scat}}{Q_{ext}} = \frac{Q_{scat}}{Q_{scat} + Q_{abs}} \quad (4.8)$$

π_0 vaut 1 lorsque seule la diffusion intervient, 0 dans le cas de l'absorption uniquement.

e- Fonction de phase de diffusion.

Le caractère directionnel de la diffusion peut être décrit par la fonction de phase de diffusion p . Celle-ci donne la probabilité pour qu'une onde incidente soit diffusée dans la direction (θ, ϕ) . Elle est habituellement normalisée à 4π et s'écrit :

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\theta, \phi) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi = 1, \quad (4.9)$$

la fonction de phase étant reliée aux sections efficaces, telle que : $p(\theta, \phi) = 4\pi \frac{\sigma(\theta, \phi)}{\sigma_{scat}}$.

Lorsque la diffusion est due à des particules sphériques ou lorsque les particules sont orientées de façon aléatoire, elle ne dépend que de l'angle de diffusion θ . L'équation précédente devient alors :

$$\int_0^\pi p(\theta) \sin(\theta) d\theta = 2 \quad (4.10)$$

f- Facteur d'asymétrie.

Le facteur d'asymétrie g permet de déterminer la quantité de lumière diffusée vers l'avant et vers l'arrière.

$$g = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\theta, \phi) \cos(\theta) d\Omega \quad (4.11)$$

Cette dernière s'exprimant dans le cas de particules sphériques ou orientées aléatoirement :

$$g = \frac{1}{2} \int_0^\pi p(\theta) \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (4.12)$$

La valeur de g est comprise entre -1 et 1. Ce paramètre a l'avantage de décrire sommairement la distribution angulaire du rayonnement diffusé. En effet, une valeur positive indique que la diffusion dans la direction de l'onde incidente sera prépondérante. Inversement, une valeur négative montre que la lumière sera diffusée principalement dans la direction opposée (rétrodiffusion). Enfin, une valeur de g proche de zéro correspond à une diffusion symétrique ou isotrope.

4.1.3.2 Diffusion Rayleigh.

La lumière incidente, grâce à son champ électrique, crée, lors de l'interaction, un dipôle électrique qui émet la lumière diffusée dans toutes les directions.

Lorsque la taille des molécules ou particules diffusantes est très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement ($\alpha \ll 1$), la théorie de Rayleigh décrit la diffusion élastique de la lumière par des sphères. Dans ce cas, la section efficace différentielle de diffusion dont la répartition angulaire est illustrée par la **Figure 4.5**, s'écrit:

$$\sigma(\theta) = \frac{\pi^4 D^6}{8\lambda^4} \left(\frac{n-1}{n+2} \right)^2 (1 + \cos^2(\theta)) \quad (4.13)$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, θ est l'angle de diffusion, n est l'indice de complexe de réfraction de la particule, et D est le diamètre de la particule.

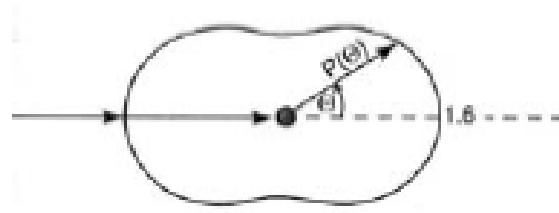


Figure 4.5 Distribution angulaire de la diffusion Rayleigh.

D'après la **Figure 4.5**, on remarquera que la distribution est symétrique, impliquant que le coefficient d'asymétrie g est nul.

Les facteurs d'efficacités de diffusion et d'absorption sont déduites des amplitudes de diffusion, telles que :

$$Q_{scat} = \frac{8}{3} \alpha^4 \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right|^2 \quad (4.14)$$

et

$$Q_{abs} = 4\alpha \operatorname{Im} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (4.15)$$

La diffusion de Rayleigh est par conséquent un phénomène sélectif qui se produit surtout pour les longueurs d'ondes les plus courtes du spectre. Dans l'atmosphère, la diffusion de Rayleigh est due à certaines molécules gazeuses présentes en grande concentration dans l'atmosphère (O_2 , N_2 , CO_2 , vapeur d'eau, etc.) ainsi qu'aux fines particules. A noter que c'est elle qui explique la couleur bleue du ciel pendant la journée. En effet, les longueurs d'ondes les plus courtes (bleu) du rayonnement solaire sont davantage diffusées que les longueurs d'onde plus grandes (rouge), aussi le ciel apparaît bleu. A l'aube ou au crépuscule, en revanche, lorsque le soleil est bas sur l'horizon, l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée par le rayonnement est bien plus importante que pendant la journée. Les courtes longueurs d'onde sont totalement diffusées, on ne voit alors plus que les longueurs d'ondes les plus grandes (rouge) et le ciel apparaît rouge orangé dans la direction du soleil.

4.1.3.3 Diffusion de Mie.

La diffusion de Lorenz-Mie, est une solution analytique particulière des équations de Maxwell décrivant la diffusion de la lumière par des particules sphériques de tailles intermédiaires, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente ($\alpha \approx 1$).

Les solutions de Mie, pour l'équation de l'onde sphérique pour une sphère homogène, correspondent aux amplitudes de diffusion :

$$S_1(\theta) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2j+1}{j(j+1)} \{a_j(\alpha, n)\pi_j(\cos\theta) + b_j(\alpha, n)\tau_j(\cos\theta)\} \quad (4.16)$$

$$S_2(\theta) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2j+1}{j(j+1)} \{b_j(\alpha, n)\pi_j(\cos\theta) + a_j(\alpha, n)\tau_j(\cos\theta)\} \quad (4.17)$$

La partie S_1 correspond à la polarisation perpendiculaire et S_2 à la polarisation parallèle, π_j et τ_j sont les fonctions angulaires dérivées des polynômes de Legendre (Van de Hulst, 1957).

L'une des parties les plus complexes est le calcul des coefficients a_j et b_j qui sont obtenus à partir des conditions aux limites à la surface de la sphère et sont exprimés en fonctions de Bessel. A noter que ce calcul a fait l'objet de différents développements numériques pour améliorer leur précision et leur temps de calcul (*Barber and Hill, 1990, Shen and Cai, 2005*).

Les sections efficaces dans le cas d'une lumière incidente non polarisée, s'écrivent à partir des équations 4.16 et 4.17 de la façon suivante:

$$\sigma(\theta) = \frac{|S_1(\theta)|^2 + |S_2(\theta)|^2}{2k^2}, \quad (4.18)$$

k étant le module du vecteur d'onde, tel que : $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

A partir de l'équation précédente, on notera que la diffusion de Mie est moins dépendante de la longueur d'onde que dans le cas de la diffusion Rayleigh. De plus, la répartition angulaire de la lumière diffusée se fait davantage vers l'avant, comme l'illustre la **Figure 4.6**. Cette dernière présente trois exemples de distributions angulaires de la diffusion pour des particules de diamètres différents. On pourra ainsi remarquer qu'il apparaît un cône de diffusion vers l'avant, plus intense lorsque les tailles de particules augmentent.

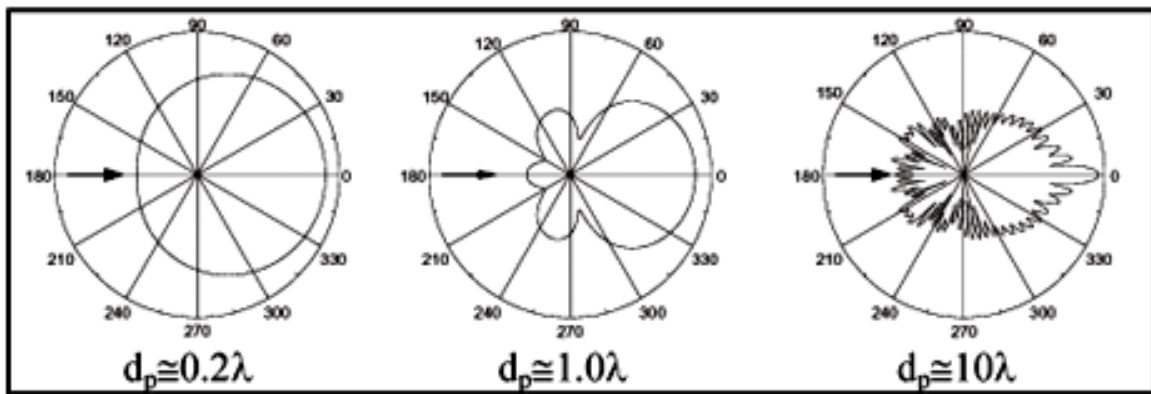


Figure 4.6 Exemples de diagramme de diffusion de Mie pour des particules de diamètres de 0.2, 1 et 10 fois la longueur d'onde incidente.

Les facteurs d'efficacité d'extinction et de diffusion sont déduites des amplitudes de diffusion telles que :

$$Q_{ext} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \operatorname{Re}(a_j + b_j) \quad (4.19)$$

$$\text{et} \quad Q_{scat} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) (|a_j|^2 + |b_j|^2) \quad (4.20)$$

4.1.3.4 Particules non-sphériques.

Dans le cas où les particules présentent une faible dissymétrie ou sont orientées aléatoirement, la diffusion est moyennée et l'écart avec les résultats obtenus par la théorie de Mie sur des particules considérées comme sphériques est alors minime. Cependant, si les solutions fournies par la diffusion de Mie sont exactes pour des sphères, elles n'ont pas toujours d'expression analytique pour des formes différentes, et on est alors limité à des

approches numériques. Ainsi, lorsque les particules ont une forme simple (par exemple, ellipsoïdes aplaties ou allongées) la théorie T-matrix (*Mishchenko et al., 1996*) permet un calcul assez performant et rapide. Lorsque les particules sont de formes complexes ou quelconques, d'autres théories peuvent être utilisées (*Mishchenko et al., 2000*) telles les méthodes des éléments finis (*Silvester et Ferrari, 1996 ; Yang et Liou, 1998*). Ces techniques sont très précises, mais très coûteuses en temps de calcul, ce qui constitue leur principal inconvénient.

4.1.3.5 Extinction particulaire et épaisseur optique.

Les propriétés optiques des particules atmosphériques (aérosol, nuages) caractérisent leur interaction avec une onde électromagnétique. Elles dépendent, d'une part de la longueur d'onde considérée, d'autre part des propriétés microphysiques des particules.

La détermination de l'interaction des particules avec le rayonnement, à travers l'équation de transfert radiatif, nécessite la connaissance de l'albédo de diffusion simple π_0 , de la fonction de phase $p(\theta)$ et du coefficient d'extinction k_{ext} . Ce dernier est défini comme la proportion d'énergie perdue par l'onde par absorption et/ou par diffusion, lors de la traversée d'un milieu, par unité de longueur et s'écrit :

$$k_{ext} = \int_0^{\infty} \pi r^2 Q_{ext}(r, \lambda, n) n(r) dr, \quad (4.21)$$

avec r le rayon géométrique moyen, $n(r)$ la distribution en taille et Q_{ext} l'efficacité d'extinction.

La **Figure 4.7** illustre l'évolution avec le nombre d'onde du coefficient d'extinction de gouttes d'eau dans le domaine spectral de l'IR thermique pour différentes valeurs de rayons géométriques moyens.

Il est important de signaler que cette variabilité spectrale, qui est issue de la dépendance de la diffusion, et donc de l'indice complexe de réfraction, à la longueur d'onde, est à la base de la sensibilité des mesures infrarouge, non seulement au type de particule, mais également à la granulométrie.

Un des paramètres les plus souvent utilisés pour l'étude des particules atmosphériques par télédétection est l'épaisseur optique τ , car sa valeur contient à la fois l'information sur la charge en particules le long du trajet optique, mais également leur pouvoir d'extinction. Son expression découle de la formulation de la transmittance par la loi de Beer-Lambert, telle que :

$$\tau = -\ln(I/I_0) = k_{ext} \cdot L, \quad (4.22)$$

L étant l'épaisseur de la couche de particules.

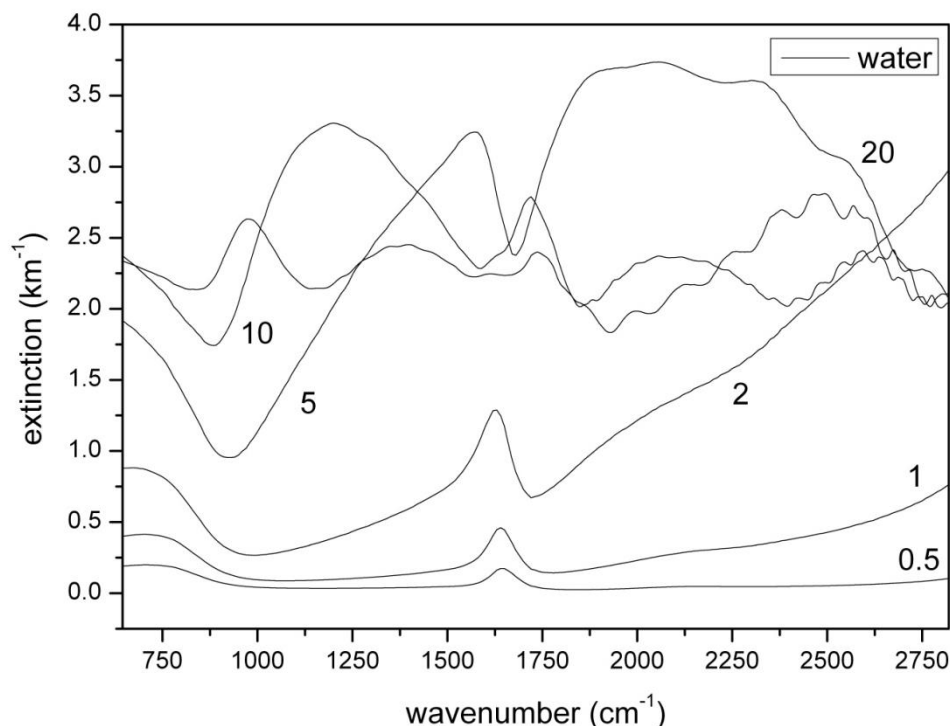


Figure 4.7 Evolution spectrale du coefficient d'extinction de gouttelettes d'eau en fonction de leur rayon géométrique moyen (0.5, 1, 2, 5, 10 et 20 μm).

4.1.3.6 Polarisation.

La lumière naturelle n'est pas polarisée, c'est-à-dire qu'elle apparaît comme une superposition d'ondes électromagnétiques se dirigeant dans la même direction avec un déphasage qui est une fonction aléatoire du temps et ayant des états de polarisations équiprobables dans les 360° d'orientations possibles. Ainsi, une lumière non polarisée ne favorise pas une polarisation particulière. Une lumière non polarisée ou de polarisation quelconque peut acquérir une polarisation dans une direction particulière après une interaction impliquant des phénomènes de réflexion, diffusion ou de réfraction. Ainsi, la lumière provenant du soleil peut acquérir une polarisation spécifique sous l'effet de la diffusion sur une surface (surface de la Terre) ou lors de la diffusion dans les nuages ou les panaches d'aérosols.

Au niveau atmosphérique ce phénomène est bien connu et largement exploité, notamment par l'instrument POLDER, qui réalise des mesures multi-angulaires polarisées dédiées à la caractérisation des nuages et des aérosols. Il est important de signaler qu'actuellement peu d'instruments de télédétection spatiale infrarouge réalisent ce type de mesures. Toutefois, des missions récentes telles que OCO-2 et surtout GOSAT permettent d'observer l'atmosphère terrestre en polarisation. Bien que cette spécificité technique ne soit pas encore réellement exploitée, elle constitue néanmoins une perspective intéressante pour une meilleure détermination des paramètres optiques et microphysiques des particules atmosphériques.

Les phénomènes de polarisation sont liés au caractère vectoriel des deux caractéristiques de l'onde lumineuse à savoir le champ électrique E et le champ magnétique B . Pour une onde électromagnétique monochromatique plane, les solutions des équations de Maxwell sont de la forme :

$$E = E_m \exp[-i(\omega t - kr - \phi)] \text{ et } B = B_m \exp[-i(\omega t - kr - \phi)] \quad (4.23)$$

avec la pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$, r la position du point considéré, ϕ la phase et k le vecteur d'onde.

Les évolutions de E et de B étant liées au cours du temps, on peut se contenter de décrire le comportement du champ électrique. Ainsi, une onde électromagnétique sera dite polarisée lorsque le champ E conservera une direction ou un formalisme déterminé au cours de sa propagation :

-Dans un cas général où le champ électrique occupe de façon permanente, une direction fixe quelconque dans le plan de polarisation formé par le vecteur d'onde k , et le champ électrique E , l'expression du champ électrique de l'onde est de la forme :

$$E = E_{0x} \cos(\omega t - kz) \mathbf{e}_x + E_{0y} \cos(\omega t - kz) \mathbf{e}_y \quad (4.24)$$

-Dans le cas où E garde une direction déterminée au cours de la propagation, on se trouve dans le cas d'une polarisation rectiligne.

-Dans le cas de la polarisation elliptique, on peut considérer que E est la somme de deux champs perpendiculaires qui se propagent suivant la direction normale au plan qu'ils forment, tel que :

$$E = E_1 + E_2 = A_1 \cos(\omega t - kr - \phi_1) \mathbf{e}_x + A_2 \cos(\omega t - kr - \phi_2) \mathbf{e}_y \quad (4.25)$$

Le cas de la polarisation elliptique peut aussi nous faire comprendre la situation de la lumière non polarisée. En effet, si le déphasage ϕ est une fonction aléatoire du temps alors le champ électrique possédera une direction aléatoire et la lumière n'est pas polarisée.

La polarisation circulaire est une situation particulière de la polarisation elliptique, lorsque $E_{0x} = E_{0y}$ et $\phi = \pm\pi/2$. La courbe d'écrite par l'extrémité du champ électrique est alors un cercle parcouru dans le sens trigonométrique ou bien dans le sens contraire, respectivement gauche et droite.

Ces différents états de polarisation sont schématisés sur la **Figure 4.8**.

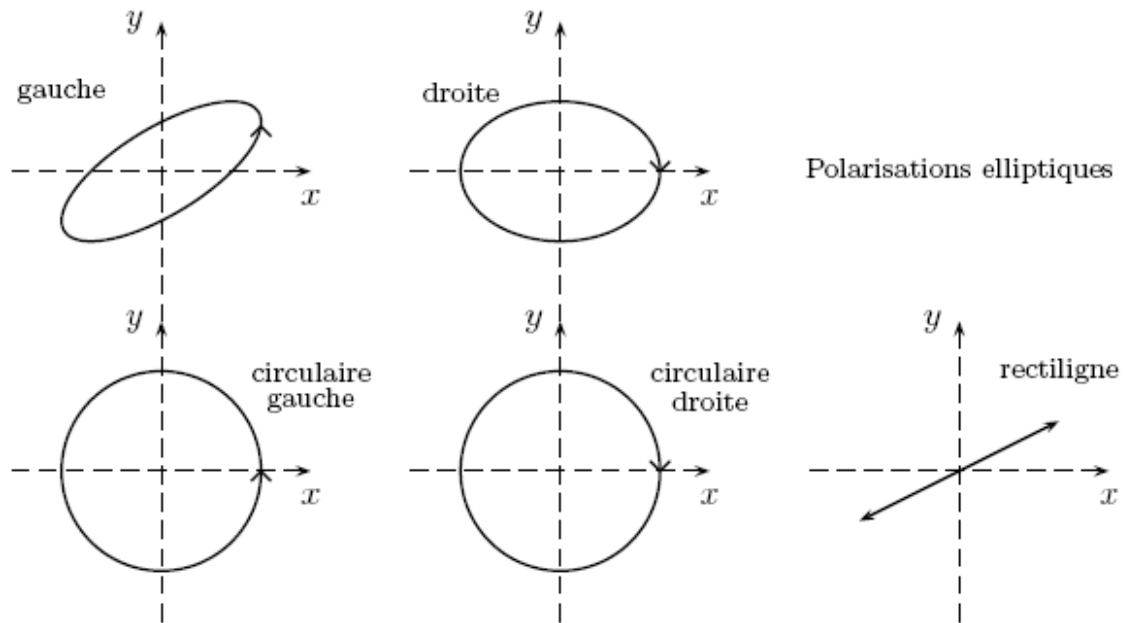


Figure 4.8 Illustration des différents types de polarisation.

Une onde polarisée est donc caractérisée par trois paramètres : les amplitudes A_1 et A_2 et le déphasage ϕ . Bien que plusieurs représentations soient employées en optique, la plus courante est celle de Stokes qui permet de relier les coordonnées cartésiennes notées Q , U , V du point représentatif de l'onde polarisée d'intensité I sur la sphère de Poincaré avec le triplet (A_1, A_2, ϕ) . Cette représentation permet de caractériser facilement la polarisation d'un faisceau lumineux par une matrice colonne, dont les quatre lignes représentent les paramètres de Stokes I , Q , U , V (voir **Tableau 4.1**).

	Non polarisée	Polarisation linéaire				Polarisation circulaire	
		$\gamma = 0^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 45^\circ$	$\gamma = -45^\circ$	à gauche	à droite
I	1	1	1	1	1	1	1
Q	0	1	-1	0	0	0	0
U	0	0	0	1	-1	0	0
V	0	0	0	0	0	-1	1

Tableau 4.1 Paramètres de Stokes pour des états de polarisations usuelles.

Si on considère qu'une particule éclairée par une onde plane incidente de champ électrique E_{inc} , émet une onde diffusée E_{scat} , il est possible d'exprimer les composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique diffusé en fonction du champ incident sous la forme :

$$E_{\text{scat}} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{E}_{\text{inc}} \quad (4.26)$$

où, S représente la matrice des amplitudes de diffusion ou matrice de Mueller. Pour une particule de forme quelconque, la matrice de diffusion s'écrit :

$$\begin{pmatrix} I_{diff} \\ Q_{diff} \\ U_{diff} \\ V_{diff} \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{inc} \\ Q_{inc} \\ U_{inc} \\ V_{inc} \end{pmatrix}$$

Les paramètres S_{ij} dépendent de la particule (forme, taille, nature). Ainsi, à titre d'exemple, dans le cas d'une particule sphérique, certains éléments de la matrice de diffusion sont nuls. Les paramètres de Stokes de l'onde diffusée sont alors obtenus par combinaison linéaire des paramètres de Stokes de l'onde incidente. La matrice de diffusion S permet de calculer l'intensité totale de l'onde diffusée I_{diff} en fonction de l'intensité de l'onde incidente I_{inc} et par conséquent les sections efficaces de diffusion.

4.1.3 Aérosols dans l'infrarouge.

Au cours des études précédentes (chapitre 3), nous avons pu apprécier les avantages de la télédétection spatiale infrarouge hyperspectrale : mesures jour/nuit, au-dessus des terres et des océans, de l'échelle régionale à l'échelle globale, accès à de nombreux constituants gazeux simultanément aux aérosols et aux nuages, ainsi qu'une bonne sensibilité à la nature des aérosols.

Cette sensibilité de l'IR à la nature physico-chimique des particules est illustrée par les **Figures 4.9a** et **4.9b**. Celles-ci représentent la variation spectrale infrarouge de l'extinction pour différents rayons effectifs de 0.5 à 20 μm de particules de Quartz (100% de SiO_2) et d'Andésite (>60% de SiO_2). On pourra remarquer que malgré une composition minéralogique proche, les spectres d'extinction du Quartz et de l'Andésite sont très différents dans l'infrarouge, laissant supposer une différenciation aisée.

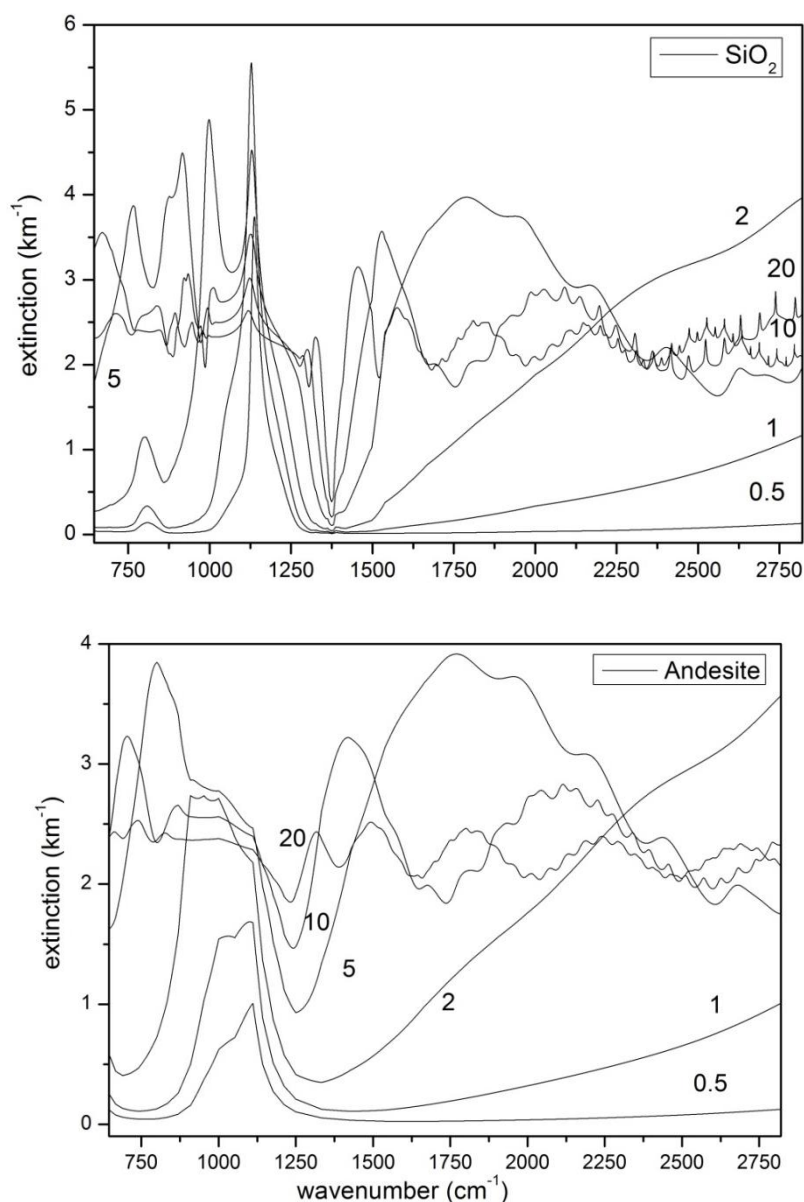


Figure 4.9 Evolution spectrale infrarouge du coefficient d'extinction en fonction du rayon moyen de particules de a) Quartz et b) d'Andésite.

La **Figure 4.10** correspond à la partie UV-Visible de l'extinction de particules d'Andésite. On pourra remarquer que les variations spectrales sont peu dépendantes de la taille des particules, faisant apparaître une meilleure sensibilité de infrarouge à la granulométrie que dans l'UV-visible. Toutefois, il est à noter que cette double sensibilité devient quasiment corrélée dans le cas de l'utilisation de radiomètres infrarouge à bandes larges, car deux jeux de paramètres : Nature + Granulométrie, peuvent fournir deux valeurs d'extinction équivalentes. Dans ce cas, l'utilisation de la haute résolution spectrale sur un domaine étendu apparaît plus appropriée pour l'identification de la nature des particules et la restitution de leur granulométrie.

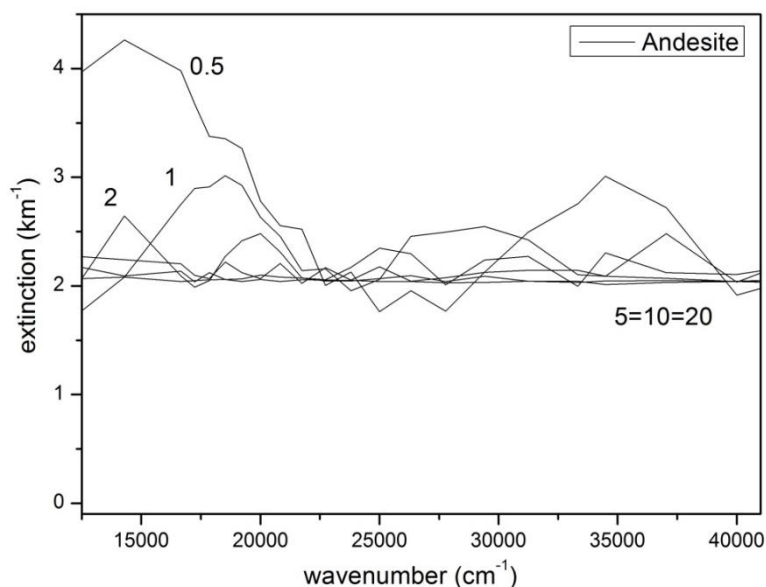


Figure 4.10 Evolution spectrale UV-visible du coefficient d'extinction en fonction du rayon moyen de particules d'Andésite.

Toutefois, la mesure des aérosols par télédétection spatiale infrarouge présente deux inconvénients majeurs :

Le premier est qu'il n'existe pas à l'heure actuelle d'instrument IR réalisant des mesures multi-angulaires polarisées comme peuvent l'être celles de POLDER. De fait, pour avoir accès à l'information sur la nature des aérosols, la concentration et la granulométrie, il est nécessaire de supposer les valeurs des Indices Complexes de Réfraction (ICR). Or, les bases de données regroupant des ICR (voir HITRAN ou GEISA) sont très incomplètes. Non seulement, peu de types d'aérosols différents y sont répertoriés, et pour ceux qui le sont, les données sont la plupart du temps très anciennes, avec une très faible résolution spectrale ; elles ont parfois des indices réels et imaginaires qui ne sont pas homogènes, c'est-à-dire qu'ils ne satisfont pas les relations de Kramers-Kronig (Lucarini et al., 2004); et généralement ils sont obtenus à partir de matériaux massifs ou en matrices (souvent KBr), qui sont sources d'incertitudes et qui ne prennent pas en compte les effets de pression et de température. En conséquence, cette grande incertitude sur les valeurs des indices de réfractions se répercute directement sur les restitutions des paramètres aérosols.

Le second est lié au fait que la sensibilité des observations infrarouges depuis l'espace dépend du niveau de contraste thermique, c'est-à-dire la différence de température entre la surface et la couche contenant l'espèce que l'on souhaite mesurer. Ainsi, les particules (mais également les gaz) qui sont émises et se propagent uniquement dans les basses couches atmosphériques ne peuvent être mesurées, restreignant considérablement l'utilisation de ce type de mesures pour le suivi d'un grand nombre d'espèces d'origine anthropique.

Les projets de recherche présentés ci-après ont tous, vocation à apporter un élément de réponse à ces deux inconvénients.

4.2 Mesures atmosphériques depuis l'espace

Les mesures par satellites représentent l'unique moyen d'observer les distributions d'aérosols de l'échelle locale à l'échelle globale et sont un complément essentiel des mesures réalisées depuis le sol ou in-situ. Depuis une trentaine d'années, de nombreux sondeurs spatiaux ont été utilisés pour étudier les propriétés des aérosols. Les instruments les plus récents, qui possèdent davantage de canaux spectraux, plusieurs angles de visées et/ou la polarisation ont ainsi permis d'améliorer considérablement la qualité des paramètres optiques et l'information sur les propriétés physico-chimiques tels que le type d'aérosol ou le rayon effectif. De même, la technique lidar (exemple CALIOP) est très utile pour déterminer le profil vertical des aérosols.

Récemment, des travaux (*Gangale et al., 2010 ; Clarisse et al., 2010 et 2013*) ont démontré le potentiel des instruments IR à haute résolution spectrale pour la détection des aérosols, qui présentent de nombreux avantages tels que : une bonne sensibilité à la nature des particules, la mesure possible de jour comme de nuit ou encore la possibilité de restituer simultanément la composition gazeuse. Néanmoins, la restitution des paramètres aérosols par IR à haute résolution spectrale est reconnue comme étant délicate et coûteuse en temps de calcul. Ainsi, les applications sont encore aujourd'hui peu nombreuses.

4.2.1 Illustration de l'intérêt de l'infrarouge pour la caractérisation des aérosols volcaniques.

a- Contexte.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour l'observation depuis l'espace de panaches d'aérosols volcaniques. (*Thomas and Watson, 2010; Zehner, 2010*). En particulier, l'information spectrale fournie par les instruments de télédétection passive permet d'accéder aux propriétés physico-chimiques des particules émises et leur évolution au cours du transport. Originellement utilisée pour la détection des nuages semi-transparents (*Inoue, 1985, 1987; Parol et al., 1991; Dubuisson et al., 2008; Cooper and Garrett, 2010*), la méthode appelée "split window" est également très largement répandue pour l'observation des particules volcaniques (*Prata, 1989a, 1989b; Wen and Rose, 1994; Schneider et al., 1995*). Cette technique qui utilise la sensibilité de l'infrarouge entre 8 et 12 μm aux caractéristiques des aérosols a déjà fait ses preuves pour les instruments Advanced Very High Resolution Radiometer (AVHRR), Along Track Scanning Radiometer (ATSR) (*Prata, 1989a; Wen and Rose, 1994; Prata and Grant, 2001*), Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) (*Hillger et al., 2002; Watson et al., 2004; Tupper et al., 2004; Corradini et al.,*

2011), ainsi que pour des sondeurs en orbite géostationnaire tels que Geostationary Operational Environmental Satellite (GOES) (Yu *et al.*, 2002) ou Spin Enhanced Visible and Infrared Imager (SEVIRI) (Prata and Kerkmann, 2007; Corradini *et al.*, 2008, Francis *et al.* 2012 ; Prata and Prata, 2012).

Pour cette étude, nous avons exploité cette méthode de traitement sur les observations de l'éruption du volcan Eyjafjallajökull réalisées par 3 instruments infrarouges différents. Ces derniers sont représentatifs de la diversité des moyens d'observations : MODIS en tant que spectroradiomètre défilant, IASI en tant que spectromètre à haute résolution spectrale également en observation défilante et SEVIRI en tant que spectroradiomètre géostationnaire. L'objectif était de comparer directement la cohérence et la complémentarité des mesures en s'affranchissant du type d'algorithme utilisé, en tenant compte uniquement des limitations techniques des instruments.

b- Méthodologie.

La méthode de restitution (Dubuisson *et al.*, 2008) est basée sur la technique split window appliquée à l'ensemble des observations des instruments MODIS, SEVIRI et IASI au cours de la journée du 06 mai 2010 à proximité de l'Islande. Cette dernière exploite les variations spectrales de l'extinction des particules, qui peuvent être mesurées par comparaison entre deux canaux dans l'infrarouge thermique. Nous avons alors construit des tables de températures de brillance à l'aide de spectres en radiance simulés, prenant en compte l'absorption gazeuse et la diffusion multiple à haute résolution spectrale, et convolués par les réponses spectrales spécifiques à chacun des instruments.

Pour cela, nous avons utilisé les niveaux de pression et température issus de ECMWF (Uppala *et al.*, 2005), l'altitude du panache est fixée *a priori* à l'aide des observations de l'instrument CALIOP et l'observation radar de (Icelandic Meteorological Office, IMO), et les propriétés optiques des aérosols sont calculées à partir d'un code de Mie à partir de plusieurs modèles de type de particules récapitulés dans le **Tableau 4.2**, en distribution lognormal monomodale, en faisant varier le rayon moyen entre 0.25 et 20 μm par pas de 0.25 μm .

L'utilisation de plusieurs types de particules, contrairement à de nombreuses études précédentes est liée à la diversité observée par les mesures *in-situ* (Bonadonna *et al.*, 2011) et les échantillons prélevés proches du volcan qui présentent une concentration moyenne en Silice de 58% (Sigmarsson *et al.*, 2010), suggérant la présence de fines particules de Quartz et d'Andésite, notamment (Zehner *et al.*, 2010).

Particle type	D (g.cm ⁻³)	T (K)	Ref.
Andesite	2.65		Pollack, 1973
Volcanic Ash	2.8	293	Shettle et Fenn, 1979
Basalt	2.9		Pollack, 1973
Hematite	5.1	293	Longtin et al., 1988
Obsidian	2.65		Pollack, 1973
Quartz	2.65	293	Longtin et al., 1988

Tableau 4.2 Densité et indices de refraction utilisés par le modèle.

La **Figure 4.11** illustre la capacité de la technique “Split window” à discriminer les scènes nuageuses de celles en présence d’aérosol. Toutefois, il est important de signaler que dans le cas de grosses particules ($>10\ \mu\text{m}$) ou de mélanges (nuage + aerosol), cette détection sélective devient impossible.

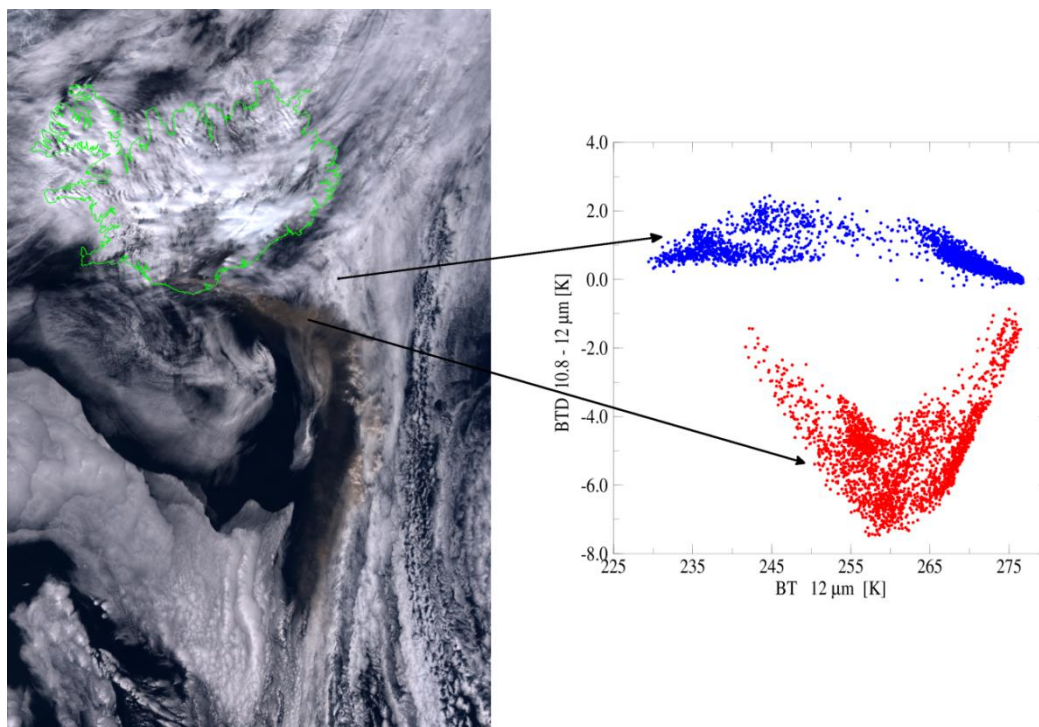


Figure 4.11 Exemple de différences de température de brillance de l’éruption du volcan Eyjafjallajökull à partir de MODIS/Terra. Les valeurs représentatives du panache volcanique sont en rouge; celles en bleu correspondent aux zones nuageuses.

A partir des “arches” formées par le couple spectral 11 et 12 μm , il est possible de restituer l’épaisseur optique (voir équation 4.22), et le rayon effectif r_e (μm), à partir desquels, on peut

estimer la masse surfacique M (g.m^{-2}), qui est un paramètre important pour la sécurité aérienne, et qui s'exprime :

$$M = \frac{4}{3} \pi \rho r_e^3 \frac{\tau_{12mc}}{k_e L}, \quad (4.27)$$

avec ρ (kg.m^{-3}) la densité de particules et k_e (m) le coefficient d'extinction.

c- Résultats.

La **Figure 4.12** regroupe les distributions spatiales des trois paramètres obtenus à partir des instruments : MODIS/Terra (à 11h55 UTC), SEVIRI (à 12h00 UTC) et IASI (orbite du matin). L'algorithme utilisé étant identique et l'horaire d'observation très proche, la comparaison directe de ces résultats illustre les différences provenant des caractéristiques instrumentales (orbite, résolution spatiale et résolution spectrale). Les distributions spatiales des trois paramètres est relativement similaire pour les trois instruments. Ceci est confirmé quantitativement par les valeurs moyennes obtenues (voir **Tableau 4.3**). A la vue des sources d'incertitudes et de leur amplitude (voir **Tableau 4.4**), les valeurs des paramètres restitués semblent parfaitement cohérentes.

Satellite configuration	τ_a	r_e (μm)	M (g.m^{-2})	M_T (kt)
SEVIRI	0.42	4.2	1.9	162
IASI	0.54	4.4	2.3	200
MODIS	0.53	4.7	2.6	221

Tableau 4.3 Valeurs moyennes des paramètres déterminés pour la matinée du 06 mai 2010.

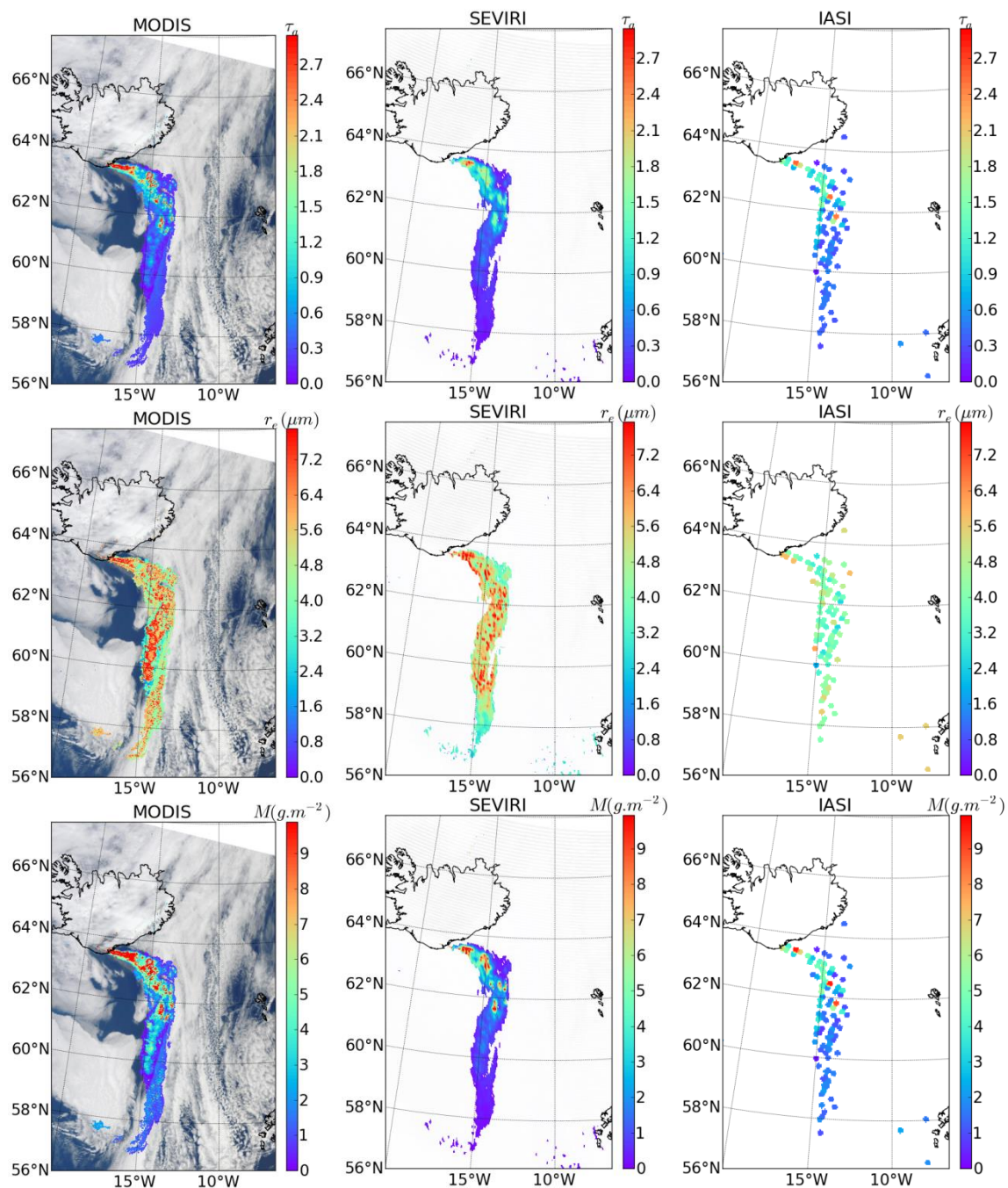


Figure 4.12 Epaisseur optique τ_a à 12 μm (ligne du haut), rayon moyen r_e (ligne du milieu) et masse M (ligne du bas) obtenus pour le 06 mai, à partir de MODIS/Terra (11h55 UTC), SEVIRI (12h00 UTC) et IASI (fin de matinée).

Uncertainties (%)		τ_a			r_e			M		
	Errors Δ	MODIS	SEVIRI	IASI	MODIS	SEVIRI	IASI	MODIS	SEVIRI	IASI
Surface temperature	1 K	8	4	7	8	2	6	12	4	8
Temperature profile	1 K	4	8	3	8	5	3	8	10	3
Water vapour profile	10 %	2	4	< 1	4	5	< 1	4	6	< 1
Layer thickness	1 km	10	8	10	7	6	6	12	8	8
Aerosol type	See section 5.1	4	5	6	15	12	20	14	10	15
Layer altitude	1 km	20	16	18	10	14	10	18	14	15
Size distribution (standard deviation σ)	0.5	6	7	6	18	20	25	48	52	55

Tableau 4.4 Incertitudes (en %) sur les paramètres déterminés en fonction de l'instrument et de la source d'erreur.

Toutefois, on peut remarquer un écart significatif pour le rayon effectif, notamment restitué à partir de SEVIRI. Afin de tester l'influence des caractéristiques spectrale et spatiale de chacun des instruments, nous avons réalisé une comparaison, en prenant en compte 3 cas de figures, tels que:

-MODIS_as_IASI: les paramètres sont restitués à partir de MODIS, mais moyennés selon l'IFOV de IASI.

-IASI_as_MODIS: les paramètres sont obtenus à partir de IASI, mais les fenêtres spectrales sont intégrées selon les caractéristiques de MODIS.

-IASI_as_SEVIRI: les paramètres sont déterminées en utilisant IASI, mais les fenêtres spectrales sont intégrées selon les caractéristiques de SEVIRI.

Les résultats des restitutions sont rassemblés dans le **Tableau 4.5**. Les comparaisons effectuées entre MODIS, IASI (**Tableau 4.3**) et MODIS_as_IASI (**Tableau 4.5**), illustrent l'amélioration de la cohérence des résultats en prenant en compte les différences de résolution spectrale avec des écarts de l'ordre de 5 %. On pourra notamment remarquer que la valeur moyenne du rayon effectif estimée à partir de la configuration MODIS_as_IASI est semblable à celle de IASI. L'influence de la résolution spectrale est estimée en prenant l'instrument IASI comme référence. Ainsi, les spectres IASI sont intégrés par les réponses instrumentales de SEVIRI et MODIS. Les résultats pour les configurations IASI_as_SEVIRI et IASI_as_MODIS qui sont regroupés dans le **Tableau 4.5**, montrent des écarts de 10 %. Ces

écarts qui sont directement liées aux différences de la réponse spectrale de SEVIRI et MODIS sont inférieures à celles constatées entre MODIS et SEVIRI (**Tableau 4.3**).

Satellite configuration	τ_a	r_e (μm)	M (g.m^{-2})	M_T (kt)
MODIS_as_IASI	0.52	4.4	2.5	213
IASI_as_SEVIRI	0.56	4.5	2.4	204
IASI_as_MODIS	0.55	4.9	2.7	230

Tableau 4.5 Valeurs moyennes des paramètres déterminés pour la matinée du 06 mai 2010 en fonction des cas de figures considérés.

Ceci permet de conclure qu'il y a un effet significatif de la réponse spectrale des instruments pour l'observation quantitative des panaches d'aérosols volcaniques, mais que l'impact majoritaire provient de la différence liée à la géométrie de visée et la résolution spatiale. Enfin, on signalera que les valeurs de la masse totale M_T des particules constituant le panache (**Tableau 3.10**), qui s'étend sur une surface de 85 000 km² sont similaires à celle déjà reportée dans la littérature à partir de SEVIRI par Labazuy *et al.*, 2012 de 210 kt.

d- Conclusion.

Au cours de cette étude nous avons exploité et comparé les mesures de trois instruments satellitaires infrarouge, représentatifs de la diversité des moyens d'observations spatiaux actuels pour l'observation des aérosols atmosphérique. Les résultats obtenus à partir d'un même algorithme de traitement ont permis de mettre en évidence l'impact des caractéristiques spectrales et de géométrie de visée sur les paramètres aérosols restitués. En tenant compte de ces différences instrumentales, et des incertitudes, il apparaît une très bonne cohérence des paramètres déterminés à partir des trois instruments. Toutefois, cette étude a également montré les limitations de la technique "split window" appliquée à des instruments spectroradiométriques pour la distinction du type d'aérosol. Une solution serait d'utiliser une méthode d'inversion plus sophistiquée du type OEM et des spectres à haute résolution spectrale, dont la sensibilité au type de particules a récemment été démontrée (Clarisse *et al.*, 2010a).

4.2.2 Algorithme de détection et pré-caractérisation des observations.

La quantité d'observations quotidiennes fournie par les instruments actuels (IASI, TANSO-fits) représente un frein à l'étude des aérosols à grande échelle de temps et/ou d'espace. En effet, la restitution des paramètres nuageux ou aérosols nécessite d'une part, des calculs en diffusion multiples qui sont coûteux en temps de calcul, et d'autre part une bonne connaissance *a priori* des propriétés physico-chimiques des espèces sondées. Ainsi, il n'est pas envisageable de traiter en inversion, autrement que sur des cas d'études spécifiques, les émissions des aérosols troposphériques. L'idée de ce projet est donc de mettre au point un algorithme permettant non seulement de distinguer instantanément si la scène correspondante est observée en ciel clair, en présence de nuages ou d'aérosols, mais également de pré-caractériser la scène en fonction du type de nuages (eau, glace ou mélange) et du type d'aérosols (poussières désertiques, volcaniques, ou encore feux de biomasse).

Pour cela, de nombreuses méthodes (*Clarisse et al., 2013*), ont déjà été mises en oeuvre. Toutefois, chacune d'elles présente un inconvénient se traduisant par : de nombreuses fausses détections; elles ne sont pas généralisables à l'échelle du globe; ou elles sont coûteuses en temps de calcul. L'idée ici est donc de mettre en oeuvre un algorithme qui soit rapide, généralisable et versatile, et présentant le moins de fausses détections possible. Pour cela, nous comptons exploiter la méthode statistique connue sous le nom d'Analyse en Composantes Principales (ACP).

Initialement conceptualisée par Pearson et formalisée par Hotelling au début du 20ème siècle, l'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode statistique, qui consiste à décorréler des variables afin de rendre l'information moins redondante.

Aujourd'hui largement répandue dans divers domaines scientifiques (biologie, mathématiques, sciences sociales, traitement d'images, chimie), l'ACP est utilisée pour d'écrire et visualiser des données dans un sous-espace plus petit, décorréler des données entre elles, ou encore réduire le bruit de mesure.

Dans notre cas, si le jeu de données est un ensemble de n spectres en radiances y_i contenant m nombres d'ondes, on peut déterminer un spectre moyen tel que :

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_i y_i \quad (4.28)$$

où y_i représente le vecteur (spectre) associé à la i -ème observation.

Le principe de l'ACP consiste à déterminer la base de vecteurs propres ε_i telle que la projection des observations sur ceux-ci ait une variance maximale. Les vecteurs ε_i qui sont formés d'une combinaison linéaire des y_i , sont obtenus par décomposition de la matrice de variance-covariance C des observations, tel que :

$$C = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i y_i^T - \bar{y} \bar{y}^T = E \Lambda E^T, \quad (4.29)$$

où Λ représente la matrice diagonale contenant les valeurs propres, E est la matrice des vecteur propres ε_i , dont quelques exemples pour des spectres IASI sont représentés sur la **Figure 4.13**.

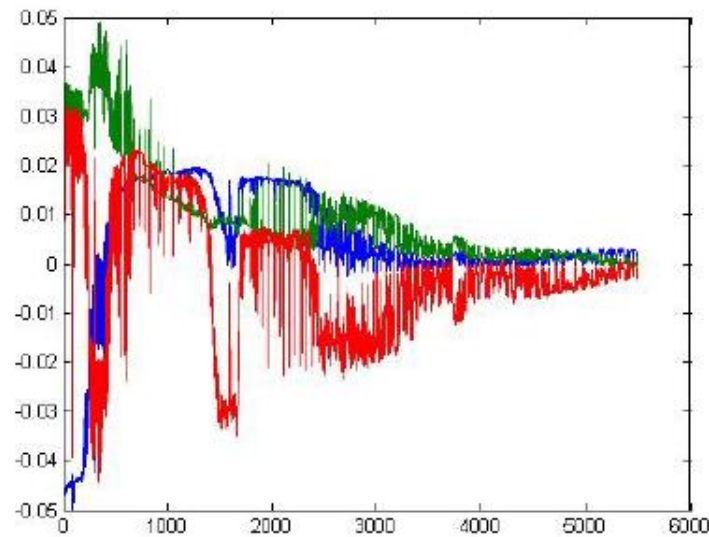


Figure 4.13 Représentation des trois premiers vecteurs propres issus de spectres IASI en ciel clair.

Ainsi, le maximum de variabilité est donné par les premiers vecteurs propres. Ces derniers sont donc indispensables pour la reconstruction des données, qui peut être effectuée à partir de la relation :

$$y'_i = NEp_i + \bar{y} \quad (4.30)$$

N étant la matrice de variance-covariance du bruit instrumental et p_i est le score de chacune des composantes principales (ou vecteurs propres), et correspondent aux valeurs issues de la projection de chacun des spectres sur chacun des vecteurs propres, tel que :

$$p_i = E^T N^{-1}(y_i - \bar{y}) \quad (4.31)$$

On notera qu'à partir de l'équation 4.30, il est possible de diminuer le bruit de la mesure. Pour cela, il suffit de prendre une valeur de i qui permette de reproduire le spectre d'origine tout en retirant de la reconstruction les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres les plus faibles, ie. correspondant à la variabilité minimale (bruit blanc). Inversement, les premiers vecteurs propres sont représentatifs de ce qui crée majoritairement le signal ; concrètement pour les spectres en radiances d'un instrument réalisant des mesures au Nadir dans l'IR thermique : la température de surface, puis la vapeur d'eau, etc.

Du point de vue méthodologique, l'identification du type de scène se fait de la façon suivante :

-**Etape 1 :** On réalise une matrice d'observation (spectres réels ou simulés) à partir de données en ciel clair (pas de nuage, pas d'aérosol), prenant en compte au mieux la variabilité. Cette dernière peut être différente en fonction de l'échelle spatio-temporelle considérée.

-**Etape 2 :** On détermine la base de valeurs propres et vecteurs propres correspondante.

-**Etape 3 :** On projette des observations (réelles ou simulées) de type Nuage ou Aérosol sur chacun des vecteurs propres ciel clair. La **Figure 4.14**, illustre la projection des trois types d'observations sur les vecteurs propres 1 et 7 d'une base réalisée en ciel clair. On pourra notamment remarquer que les scores des ciels clairs projetés sur le premier vecteur propre se répartissent autour de zéro ce qui n'est pas le cas les spectres représentatifs de la présence de nuages ou d'aérosols.

-**Etape 4 :** On détermine par le biais d'un critère de distance géométrique des projections, le nombre et les numéros des vecteurs propres nécessaires à l'identification du paramètre ou du type de scène désiré. A titre d'exemple, à partir de la **Figure 4.14**, on peut voir qu'avec seulement deux vecteurs propres (1 et 7), il est possible de caractériser parfaitement le type d'observation en trois catégories : ciel clair, nuage ou aérosol.

Les avantages de cette méthode est qu'elle est simple, rapide et efficace. Toutefois, on notera qu'elle présente l'inconvénient de dépendre de la base de projection, mais que celui-ci est partagé avec les autres méthodes statistiques de ce type, qui sont dépendantes d'une base d'apprentissage (Loo-Up-Tables).

Néanmoins, les premiers tests réalisés sur des cas d'études sont très encourageants, comme l'illustre la **Figure 4.15**. Celle-ci représente la répartition spatiale des spectres IASI détectés par notre algorithme en ACP, correspondant au type "Aérosol" lors de l'éruption du volcan Eyjafjoll le 06 Mai 2010.

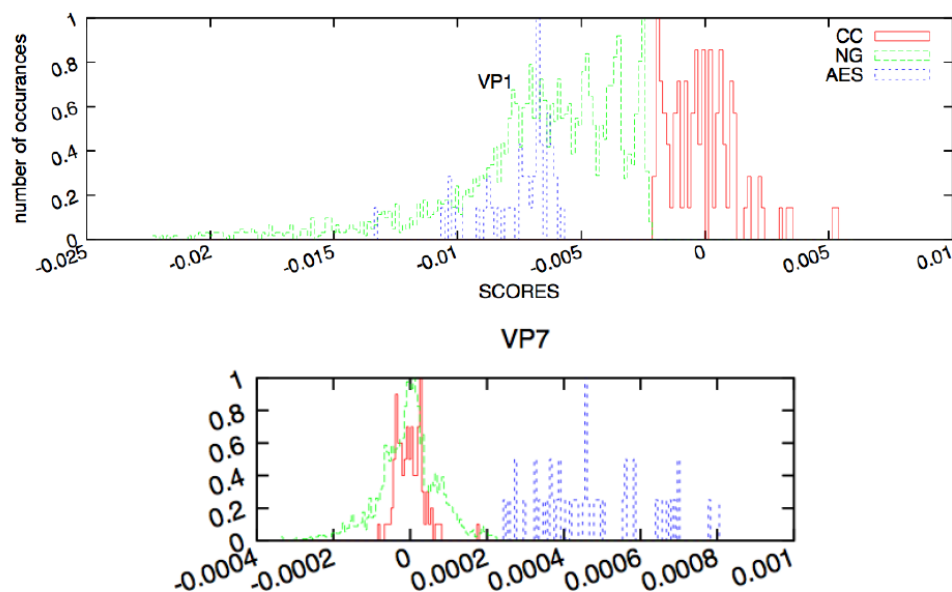


Figure 4.14 Projection de spectres IASI sur les vecteurs propres 1 et 7 (rouge : ciel clair ; vert : nuages ; bleu : aérosol).

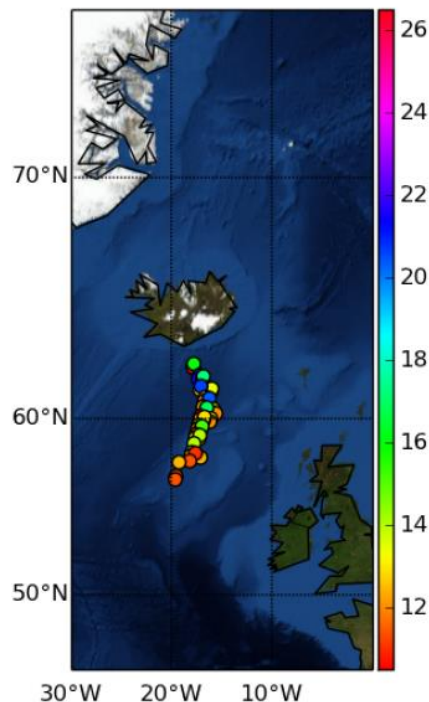


Figure 4.15 *Distribution spatiale des spectres détectés comme “Aérosol” lors de l’éruption du volcan islandais du 06 mai 2010. L’échelle de couleurs correspond aux différences de températures de brillance à 10 μm par rapport au spectre moyen ciel clair.*

Les perspectives de ce projet sont d’étendre l’application de cet algorithme à l’échelle globale; puis, d’étendre la sélectivité en réalisant une détection par sous-catégorie du type : nuage d’eau, nuage de glace, nuage mixte, poussière désertique, cendre volcanique, feux de biomasse. Une fois classifié de la sorte, chaque spectre pourra ensuite être traité par une méthode d’inversion spécifique.

4.2.3 Mesures infrarouges polarisées.

Afin d’obtenir une information sur les paramètres aérosols, il convient d’inclure les valeurs d’indices de refraction dans le vecteur d’état, mais soit avec des *a priori* constants entâchés d’une certaine incertitude, soit variables mais avec une contrainte assez forte. Cela provient du fait que contrairement à la région UV-visible, les indices de refraction varient fortement spectralement (voir section 4.1.4) et que l’extinction présente une grande sensibilité à la distribution en taille (voir **Figure 4.7**).

L’idée générale ici, est donc de tester l’apport des mesures polarisées. En effet, celles-ci ont déjà démontré leur efficacité pour la caractérisation des particules atmosphériques, notamment au travers de l’instrument dédié, POLDER. Il n’existe pas à l’heure actuelle d’instrument réalisant des observations multi-angulaires polarisées dans l’infrarouge ;

toutefois, l'instrument TANSO-fts (et probablement son successeur à bord de GOSAT-2) enregistre deux bandes infrarouge et une bande visible en lumière polarisée. Bien que celles-ci soient difficilement exploitables pour des applications concrètes à cause d'une mauvaise calibration avant lancement, elles représentent tout de même un cadre idéal pour tester quantitativement l'apport de ce type de mesures pour la caractérisation des aérosols.

D'un point de vue Physique, l'effet des particules sur la polarisation de la lumière est bien connu et exploité par ailleurs. Du point de vue du processus d'inversion, on peut voir de façon simpliste les composantes polarisées, comme un moyen de fournir plusieurs équations pour un nombre d'inconnues constant. Ceci devrait donc permettre soit d'inverser les indices de refraction, soit, à défaut, de pouvoir augmenter significativement leur variabilité *a priori*, diminuant de ce fait leur influence sur les paramètres restitués.

Ce projet, qui est l'objet de la thèse de Justin Rusalem, dont je suis co-encadrant, sera réalisé concrètement en couplant l'algorithme ARAHMIS (voir section 3.4) avec un code de diffusion multiple prenant en compte la polarisation tel que V-LIDORT (*Spurr, 2006.*). Ensuite, il s'agira d'effectuer une analyse complète de sensibilité et de contenu en information sur la base de spectres polarisés simulés selon les caractéristiques instrumentales de TANSO-fts.

4.2.4 Synergies spectrales et instrumentales.

Récemment, une étude de contenu en information (voir section 3.3), nous a permis de montrer (*Herbin et al., 2013*) que l'utilisation des bandes, SWIR et visible de TANSO-fts, qui permettent d'accéder au rayonnement solaire réfléchi par la surface, augmentait la sensibilité des mesures dans les basses couches atmosphériques. Ainsi, coupler ces dernières à la Bande 4 (thermique) de ce même instrument, améliore les résultats d'inversions du profil vertical des espèces gazeuses, y compris en présence d'une couche d'aérosols. Ceci est illustré par la **Figure 4.16** qui représente l'évolution des DOFS et des erreurs (en %) des colonnes totales de CO₂ et CH₄ en fonction de l'épaisseur optique en aérosol pour une surface sombre et une surface brillante. On peut alors remarquer qu'en utilisant l'information provenant des 4 bandes spectrales simultanément, la qualité de la restitution reste dans les ordres de grandeur des spécifications de la mission (erreur $\leq 1\%$), même pour des épaisseurs optiques élevées (AOD > 1).

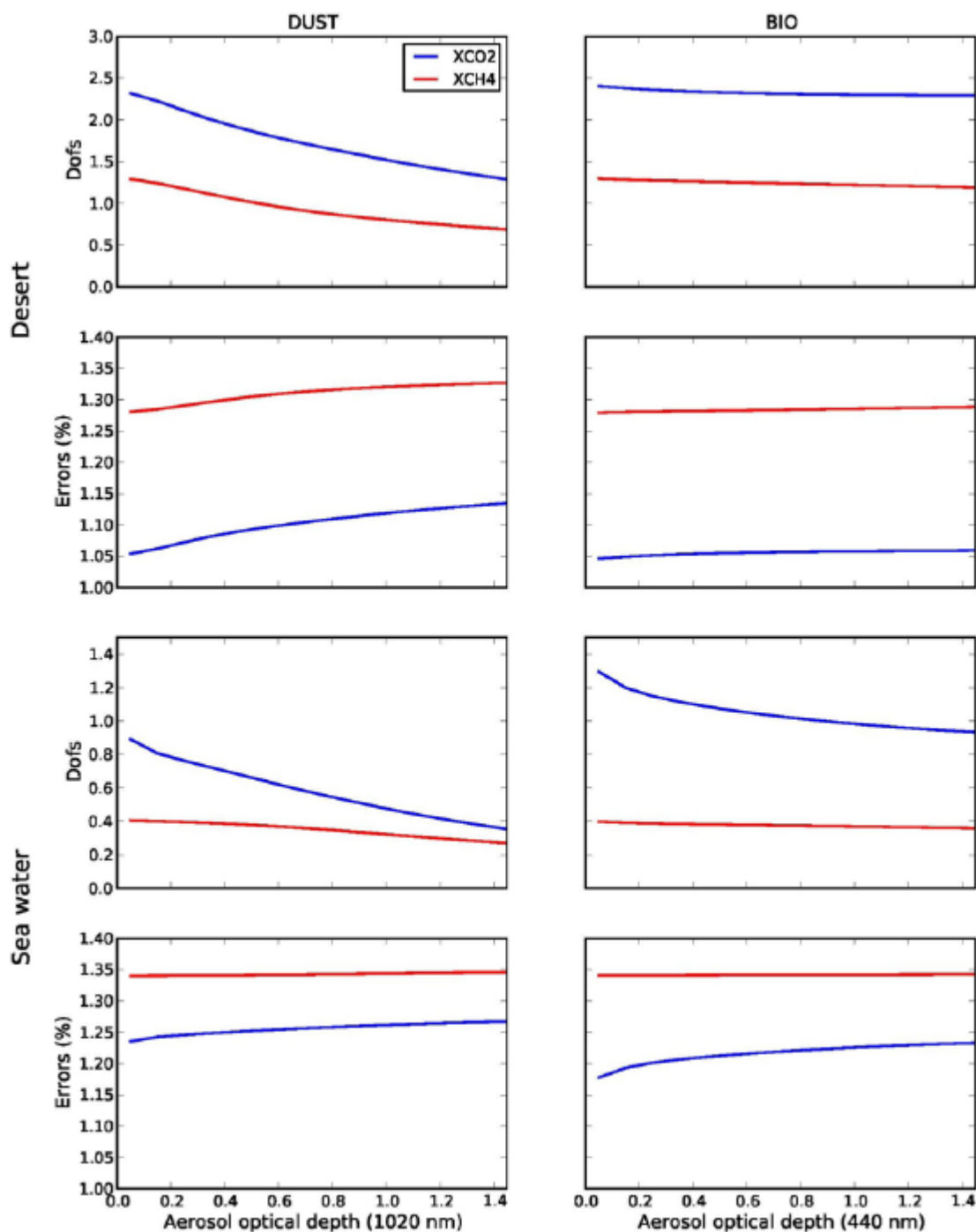


Figure 4.16 DOFS et erreurs (en %) des colonnes totales de CO_2 (en bleu) et CH_4 (en rouge) en fonction de l'AOD. (d'après Herbin et al., 2013b)

Nous avons également montré que la synergie spectrale permettait d'accroître la sensibilité aux paramètres aérosols. Ainsi, le **Tableau 4.6** rassemble la répartition spectrale de l'information pour chacun des sept paramètres aérosol, que sont : le rayon effectif, la déviation standard des modes fins et grossiers, l'épaisseur optique, l'altitude et l'épaisseur de la couche d'aérosol. Cette répartition de l'information sur chacune des bandes illustre l'apport d'une méthode d'inversion utilisant la synergie spectrale.

	r_f	$\text{Ln}(\sigma_f)$	r_c	$\text{Ln}(\sigma_c)$	τ	Z_{mid}	ΔZ
Band 1	79	70	17	10	50	27	24
Band 2	6	1	14	9	7	21	42
Band 3	9	18	55	24	33	40	27
Band 4	6	11	14	57	10	12	7

Tableau 4.6 Répartition (en%) bande par bande du contenu en information pour des aérosols de poussière désertique au dessus d'une surface brillante. (d'après Herbin et al., 2013b).

Ceci est également corroboré par la **Figure 4.17**, qui montre l'évolution des DOFS et des erreurs (en %) de ces mêmes paramètres en fonction de l'épaisseur optique pour une surface sombre et une surface brillante. On peut alors noter que l'exploitation des 4 bandes de TANSO-fts pour l'inversion permet d'obtenir jusqu'à 7 niveaux d'informations, ce qui est équivalent à la quantité d'information obtenue à partir d'instruments spatiaux dédiés à l'étude des aérosols, tel que POLDER.

Ainsi, à court terme, nous envisageons d'exploiter ce principe de synergie spectrale par la prise en compte simultanée des bandes thermique, SWIR et visible de l'instrument TANSO-fts afin d'améliorer la restitution des paramètres gazeux et aérosols.

De plus, de par ma participation au groupe mission IASI-NG (MENINGE) et de la forte implication du LOA dans l'instrument 3MI (Multi-viewing Multi-channel Multi-polarization Imager), qui seront embarqués au sein de la même plateforme (MetOp-SG) d'ici 2021, nous envisageons d'étudier l'apport de la synergie instrumentale. Pour cela, nous développerons une méthodologie de traitement conjoint des deux instruments, en particulier pour l'inversion des profils de la vapeur d'eau.

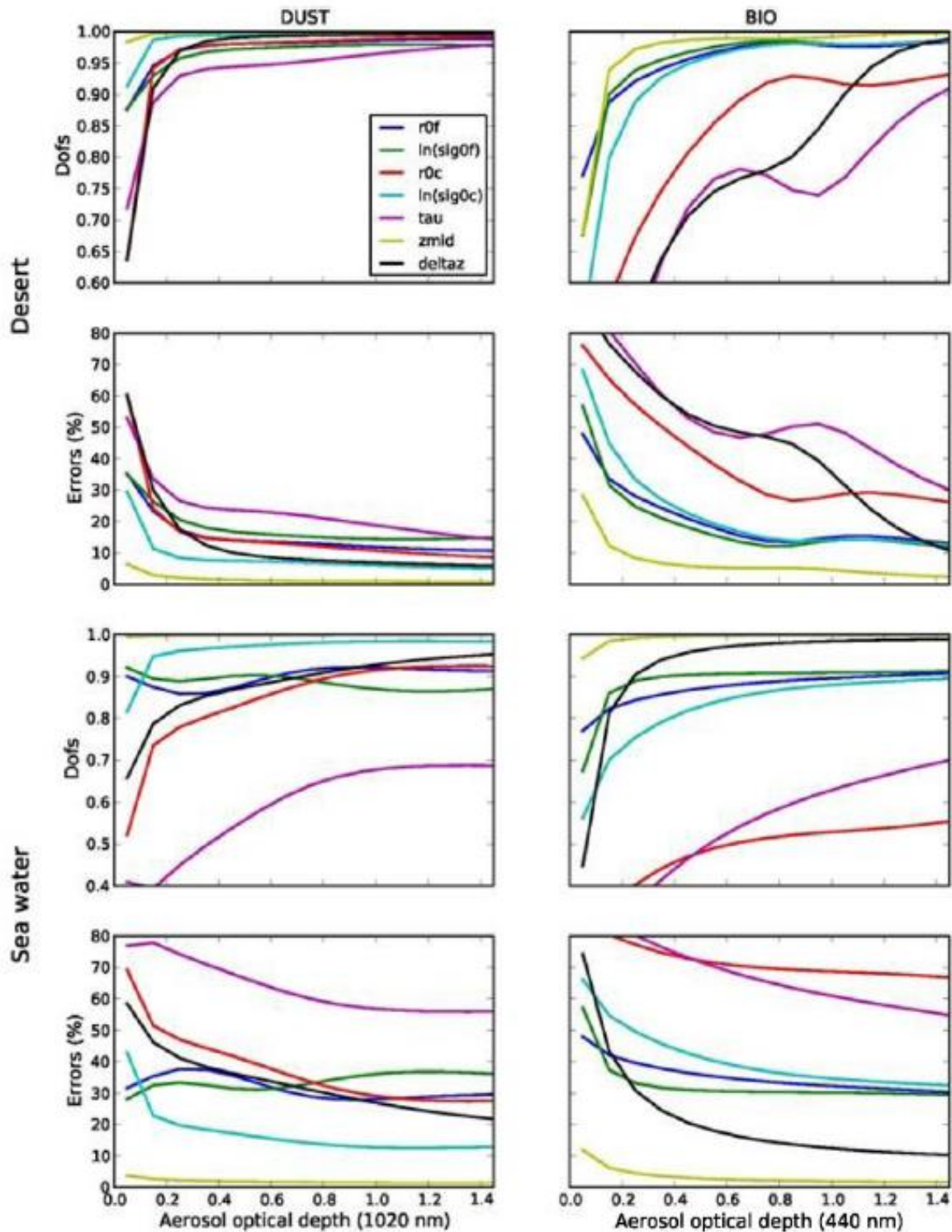


Figure 4.17 DOFS et erreurs totales (en %) pour chaque paramètre aérosol. τ est l'AOD, $r0$ le rayon moyen, $\ln(\sigma0)$ est la déviation du rayon. Les indices f et c correspondent respectivement aux modes fin et grossier. $zmid$ et Δz sont l'altitude et l'épaisseur de la couche d'aérosol. (d'après Herbin et al., 2013b)

4.3 Détermination des propriétés optiques des aérosols en laboratoire.

Il persiste encore aujourd'hui une grande incertitude sur l'effet radiatif des aérosols dans l'infrarouge (Haywood *et al.*, 2005; Balkanski *et al.*, 2007; Bierwirth *et al.*, 2009). Une des principales causes provient de la médiocre connaissance de leur propriétés optiques dans cette région spectrale (e.g., Wang *et al.*, 2006). En effet, comme nous l'avons vu, celles-ci ne peuvent être directement mesurées par les techniques de télédétection, mais uniquement estimées à partir d'une connaissance *a priori* de leur propriétés physico-chimiques (composition, distribution en taille, forme (Levin and Lindberg, 1979; Highwood *et al.*, 2003). De fait, l'indice complexe de réfraction qui est le paramètre qui relie les propriétés physico-chimique et les propriétés optiques des aérosols apparait alors comme la source principale d'incertitude (e.g., Sokolik *et al.*, 1993; Claquin *et al.*, 1998). Ainsi, chaque type de particules possède à la fois sa propre structure vibrationnelle en absorption et son propre régime de diffusion ce qui se traduit par une grande diversité et variabilité spectrale des indices de réfraction.

Or, les quelques bases de données qui regroupent des valeurs d'indices de refraction (GEISA, HITRAN, ARIA) mettent en lumière à quel point l'information sur les liquides et les solides est considérablement moindre que pour les espèces gazeuses.

En effet, très peu de matériaux de nature différente sont disponibles et quand elles le sont, la plupart sont très anciennes (exemple SiO₂ date de 1969), avec un domaine spectral étroit, une résolution spectrale grossière, avec des valeurs d'indices réels et imaginaires non homogènes et pour lesquels il n'apparait quasiment pas d'effet des conditions de Pression et de Température. Ainsi, la **Figure 4.18**, montre le désaccord entre un spectre d'extinction mesuré de Quartz et des spectres simulés par différentes méthodes numériques utilisant les indices de réfraction de la littérature.

Afin de remédier au moins en partie à cette lacune, de nouvelles expériences de laboratoire ont été mises au point (e.g., Mooney and Knacke, 1985; Roush *et al.*, 1991; Thomas *et al.*, 2005). Ces dernières reposent principalement sur la technique dite "pellet spectroscopy". Celle-ci consiste à disperser des particules dans une matrice constituée d'un matériau transparent dans l'infrarouge (ex, KBr), puis de compresser l'ensemble en une pastille homogène. La détermination des indices complexes de refraction est ensuite effectuée par l'analyse des spectres en absorption ou en réflectance.

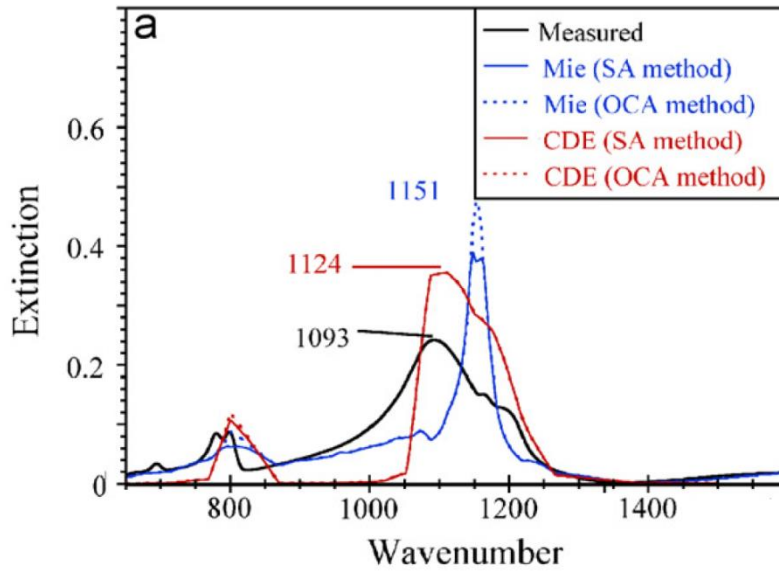


Figure 4.18 Spectre de SiO_2 mesuré avec une résolution spectrale de 8 cm^{-1} (en noir). Les courbes bleues et rouges correspondent à des spectres d'extinction simulés avec différentes approximations sur le régime de diffusion.

Bien qu'assez répandue et fournissant des résultats acceptables, cette technique possède quelques inconvénients : 1- Il est impossible de faire varier les Pression et Température du milieu, 2- La réponse optique du milieu n'est pas nécessairement parfaitement identique à celle de particules en suspension dans l'air, 3- les particules sont déformées par la compression en pastille, il n'est donc pas possible de prendre en compte l'effet de leur forme et 4- La mise sous forme de pastille ne permet pas de connaître précisément la distribution en taille des particules, ce qui oblige à une détermination indirecte des valeurs d'indices par un ajustement en moindre carré non-linéaires (voir section 3.3) couplé à un code de Mie, ce qui conduit à une incertitude importante.

L'idée de ce projet, imaginé en collaboration avec des collègues du LOA (Olivier Pujol) et du PC2A (Denis Petitprez), est donc de mettre au point une méthodologie robuste qui permette de déterminer les indices complexes de refraction des aérosols en s'affranchissant de toutes les problématiques précédentes.

La formulation d'une onde lumineuse incidente se propageant selon l'axe x et traversant un milieu supposé homogène, d'épaisseur e et d'indice complexe m , s'écrit :

$$\Psi = \Psi_{m,i} \exp[-i(\omega t - m k_0 x)], \quad (4.32)$$

avec $m = n + ik$, soit :

$$\Psi = \Psi_{m,i} \exp[-k k_0 x] \exp[-i(\omega t - n k_0 x)], \quad (4.33)$$

L'intensité de cette onde à la sortie du milieu sera alors :

$$I = |\Psi_{m,i}|^2 \exp(-2 k k_0 e) \quad (4.34)$$

La mesure de la transmission $T = I/I_0$ permet alors de déterminer directement l'indice imaginaire k . Celui-ci étant le terme d'amortissement (ou atténuation) de l'onde due à l'absorption et à la diffusion autre que dans la direction incidente.

La détermination de l'indice réel s'effectue ensuite via la relation de Kramers-Kronig, qui relie la partie réelle et la partie imaginaire, telle que :

$$n(\nu_i) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\nu k(\nu)}{(\nu^2 - \nu_i^2)} d\nu \quad (4.35)$$

Où P représente la valeur principale de Cauchy.

L'avantage de cette méthodologie du point de vue théorique, est qu'elle est toujours exacte, elle ne fait appel à aucune hypothèse sur le régime de diffusion ; et que la détermination des paramètres est directe. Toutefois, celle-ci n'est applicable que si on est capable d'obtenir des spectres de transmission de particules mises en suspension et dont on connaît parfaitement la concentration et la distribution en taille.

Pour ce faire, nous avons mis au point un dispositif expérimental schématisé sur la **Figure 4.19**. Ce dernier permet de mettre en suspension des aérosols de façon mécanique et de les acheminer au travers d'un spectromètre UV-visible et un spectromètre FTIR. Du point de vue optique, ceux-ci sont équipés d'une cuve à multipassages, respectivement de 1 et 10 m, afin d'améliorer la sensibilité et ainsi éviter d'utiliser des quantités importantes de particules. Ceci présente l'avantage de ne pas salir trop rapidement le dispositif, mais également de travailler avec des échantillons de particules pas trop importants. Il est ainsi possible d'enregistrer des spectres infrarouge entre 650 et 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} et des spectre UV-visible entre 300 et 1100 nm (9000 et 33000 cm^{-1}) avec une résolution de 0.5 nm.

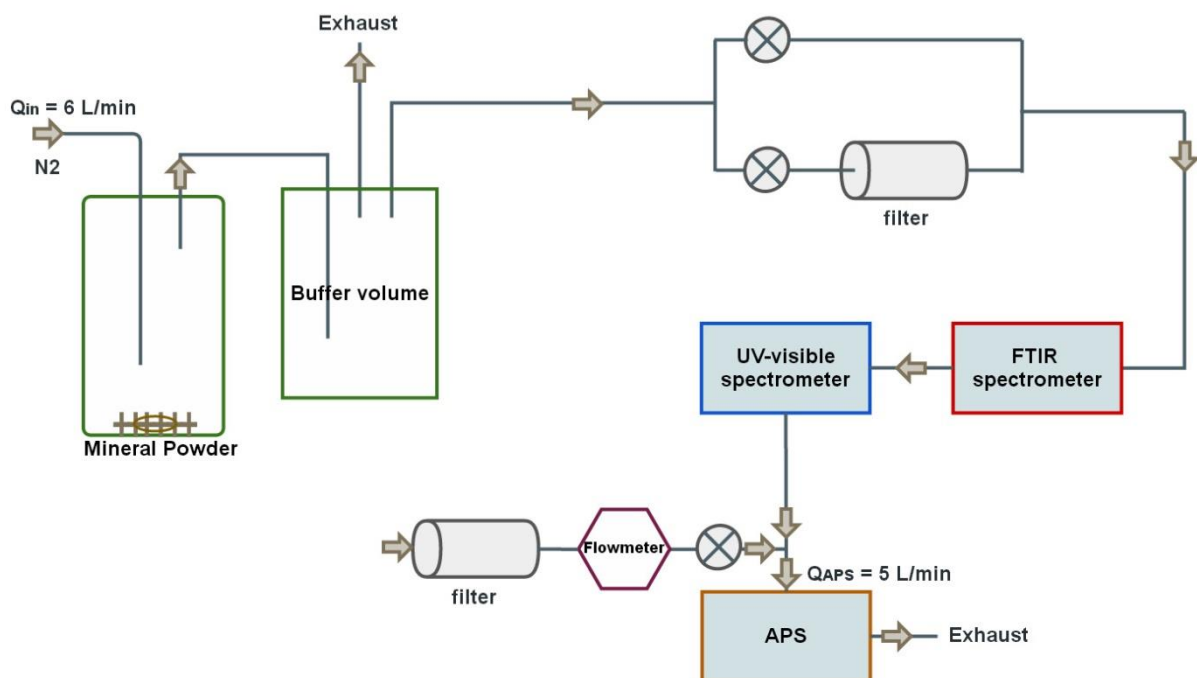


Figure 4.19 Schéma du dispositif expérimental.

Un APS (Aerodynamic Particle Sizer) est intégré soit en amont soit en aval des spectromètres, afin de mesurer la distribution en nombre des particules et de contrôler que la perte par déposition de celles-ci soit négligeable. La **Figure 4.20** montre un exemple de distribution en taille de particules de SiO_2 mesurée.

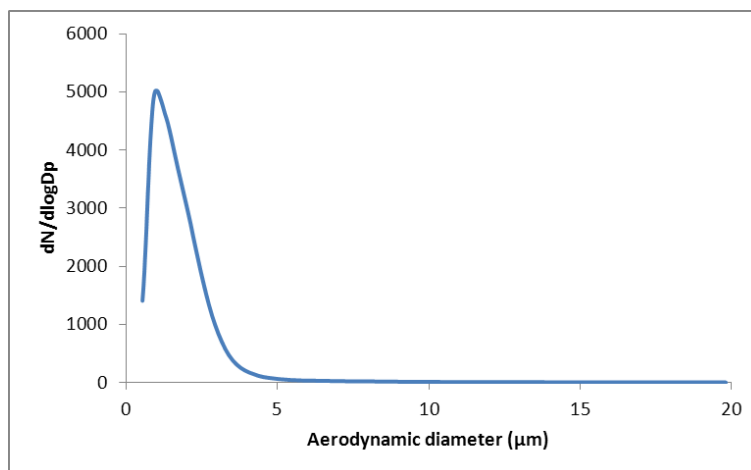


Figure 4.20 Exemple de distribution en taille de particules de SiO_2 mesurée en laboratoire.

La mise en œuvre, la caractérisation et les premières applications de cette technique fait l'objet du sujet de thèse de Patrice Hubert dont je suis co-encadrant. Afin de valider l'ensemble de la méthodologie, nous avons commencé par travailler avec des billes de SiO_2 calibrées. Les premiers spectres UV-visible et Infrarouge ont été obtenus. Une portion du spectre infrarouge est représentée sur la **Figure 4.21**. On pourra notamment remarquer les différences avec les spectres de la **Figure 4.18** et donc l'intérêt de ces nouvelles mesures.

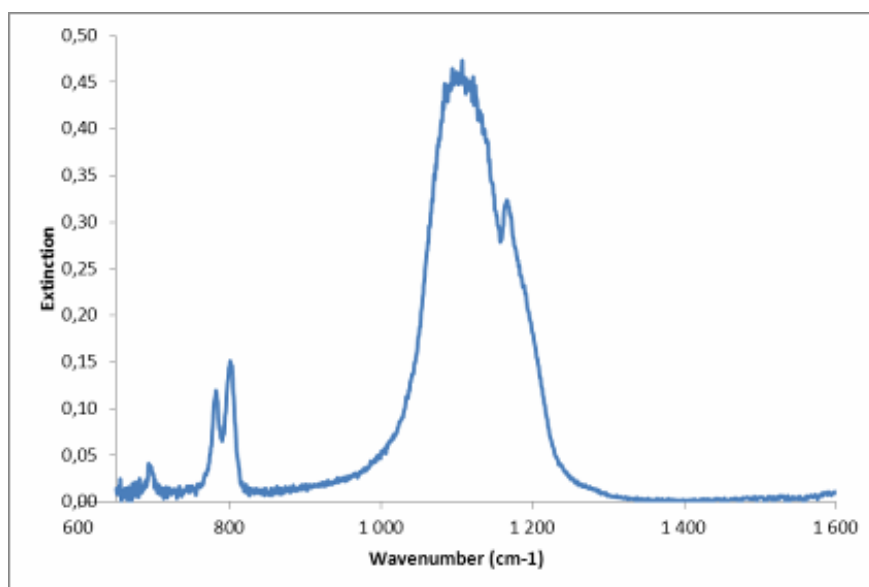


Figure 4.21 Portion de spectre infrarouge obtenu pour des particules de SiO_2 avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} .

De même, la **Figure 4.22** qui représente les indices réels et imaginaires restitués de SiO_2 par notre méthode peuvent être comparés avec ceux issus de la base de donnée HITRAN.

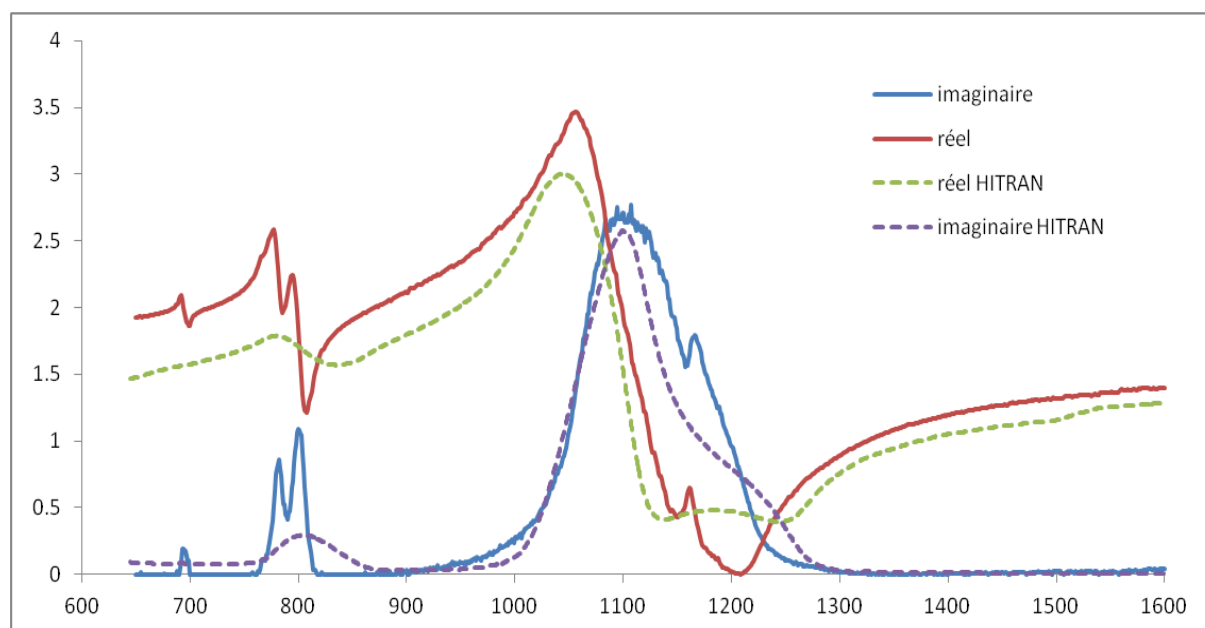


Figure 4.22 Indices réel (rouge) et imaginaire (bleu) issus du spectre de la Figure 4.21. Les indices issus de la littérature, respectivement vert et violet, sont donnés à titre de comparaison.

Ces premiers résultats sont très encourageants, mais il reste encore des choses à perfectionner, notamment au niveau expérimental, afin d'améliorer la reproductibilité. Une fois que chacune des étapes de cette technique sera parfaitement maîtrisée, nous étendrons son exploitation à d'autres minéraux tels que la Calcite, l'Hématite ou encore la Montmorillonite, qui sont des éléments importants de la composition des poussières désertique et volcanique et dont les données disponibles dans la littérature sont perfectibles. A plus long terme, nous envisageons d'effectuer le même type de mesures, moyennant des modifications du dispositif expérimental, afin de travailler avec des composés acides ou organiques (liquides ou solides), ainsi que sur des échantillons issus de prélèvements *in-situ*.

4.4 Mesures atmosphériques depuis le sol.

Comme nous l'avons déjà mentionné, une des limitations des observations infrarouge par satellite est leur manque de sensibilité dans les basses couches atmosphériques. Dans le cas des instruments de mesures au limbe cela provient de la fréquence des masses nuageuses dans la ligne de visée en dessous de 6 km d'altitude, quant aux mesures réalisées au nadir, le manque de sensibilité est lié au faible contraste thermique entre la surface et la couche limite (1-2 km). Ainsi, bien que ces dernières soient plus adaptées aux études troposphériques en général, elles restent d'un intérêt limité pour l'analyse des composés (gazeux ou particuliers) qui sont émis et résident majoritairement à très faible altitude.

Afin de combler en partie ce manque d'information dans la couche limite, il est possible d'utiliser une instrumentation équivalente (spectromètre à transformée de Fourier) depuis le sol. Cette dernière est couramment utilisée pour des exercices de comparaison et/ou validation des observations réalisées depuis l'espace. Dans ce contexte, l'instrument de référence est le spectromètre IFS 125 HR de chez Bruker. Déjà largement exploité en mesures de laboratoire pour sa précision et sa stabilité, il constitue également la base des mesures dédiées à la composition atmosphérique. Ainsi, il existe actuellement un peu plus de 20 dispositifs à travers le monde regroupés au sein de deux réseaux internationaux de mesures : NDACC et TCCON, localisés sur les cartes de la **Figure 4.23**. Ce qui est très peu en comparaison des 400 photomètres du réseau AERONET.

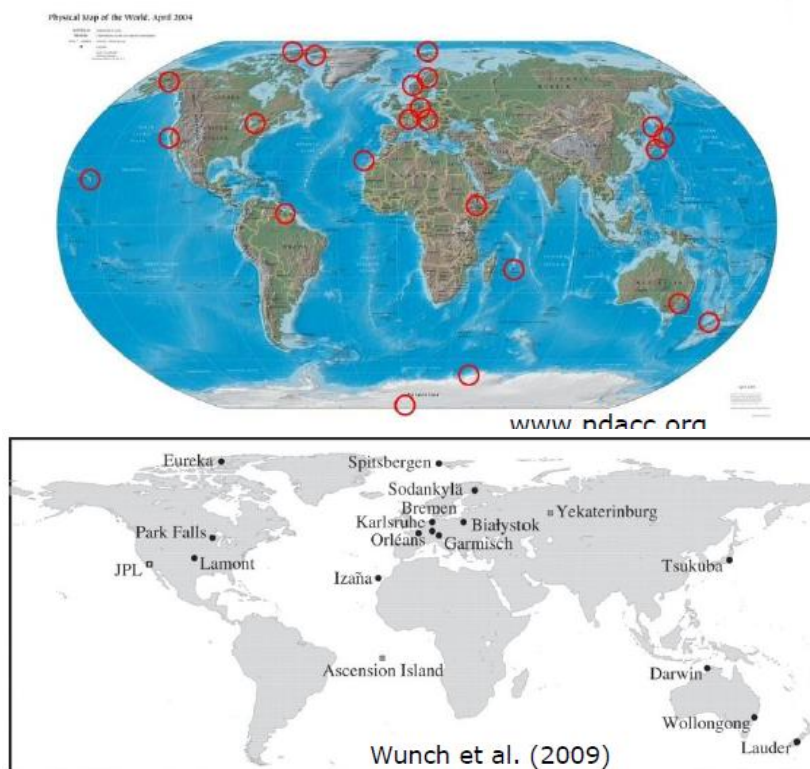


Figure 4.23 Localisation des sites de mesures FTIR affiliés aux réseaux NDACC (en haut) et TCCON (en bas).

Le fonctionnement de ces instruments est assuré par des instituts ou des laboratoires de recherche et leur encombrement (1x1x3 m), et leur masse de plusieurs centaines de kilogrammes, les rendent inadaptés aux mesures de terrain. De plus, ces derniers nécessitent pour leur transport, une infrastructure importante comprenant une plateforme stable dans un container sous air conditionné avec une maintenance (mise sous vide, réalignement) onéreuse, longue et délicate. Ceci explique pourquoi les déplacements de ces instruments sur de nouveaux sites de mesures sont rares et loin de permettre la couverture de l'ensemble des régions du globe.

Afin de résoudre ce problème, des instruments moins volumineux et moins lourds ont été envisagés tels que un spectromètre à réseau, et un interféromètre de Fabry-Perot (*Kobayashi et al., 2010*), le IFS66 de Bruker (*Petri et al., 2012*), un spectromètre Nicolet de Thermo-Scientific (*Chen et al., 2012*) et le IR-Cube de Bruker (*Jones et al., 2012*), auxquels s'ajoutent les maquettes des instruments spatiaux ACE-fts et TANSO-fts, respectivement PARIS et B3M de ABB-BOMEM et TOKYO. Cependant, ceux-ci présentent soit un inconvénient expérimental (résolution spectrale, gamme et/ou largeur spectrale, refroidissement à l'azote liquide, stabilité de l'optique, rapport signal sur bruit faible), soit ils sont très onéreux (> 500 k€).

L'idée de ce projet est donc d'avoir à disposition un instrument regroupant l'ensemble des avantages suivant :

1-Haute résolution spectrale et bon rapport signal sur bruit, c'est-à-dire au moins du même ordre de grandeur que TANSO-fts ou le futur IASI-NG, afin que cet instrument puisse être utilisé pour des exercices de comparaison/validation des spectromètres satellitaires les plus récents.

2-Large gamme spectrale dans l'infrarouge, afin de couvrir l'étendue spectrale des instruments de télédétection spatiale, mais également pour optimiser la quantité d'espèces mesurables.

3-Peu lourd et peu volumineux, afin d'être facilement transportable lors de campagnes de mesures sur le terrain.

4-Bonne reproductibilité et faible maintenance, afin de pouvoir être utilisé par le plus grand nombre, y compris des étudiants de Master.

5-Prix raisonnable...

Dans le cadre des opportunités de financement des projets labex, ma collègue Frédéric Auriol et moi-même avons alors élaboré un cahier des charges rigoureux regroupant l'ensemble des exigences techniques et scientifiques. La société Bruker a été la seule à répondre à notre appel d'offre. Nous nous sommes alors déplacés dans leur usine de Karlsruhe afin d'établir précisément avec les scientifiques et ingénieurs locaux, de quoi sera constitué ce prototype.

Ce nouvel instrument, qui est actuellement en développement et devrait arriver au LOA d'ici la fin de l'année 2014, répond aux quatre critères scientifiques précédents de la façon suivante :

1- La différence de marche est supérieure à 4 cm, ce qui d'après la formule 2.31 fournit une résolution spectrale plus petite que 0.2 cm^{-1} , ce qui est proche et même légèrement meilleur que celle des instruments TANSO-fts et IASI-NG. Le rapport signal sur bruit est plus difficilement quantifiable *a priori*, mais d'après les premiers tests réalisés en usine on peut s'attendre à des valeurs proche de 1000 ce qui est tout à fait comparable aux instruments satellitaires déjà cités.

2- L'utilisation d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur MCT D136 permet de couvrir un domaine spectral compris entre $640 - 5200 \text{ cm}^{-1}$ (voir **Figure 4.24**).

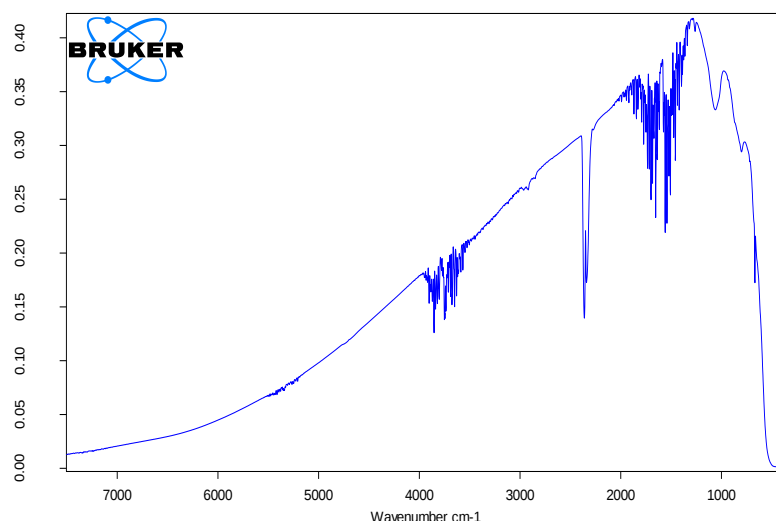


Figure 4.24 Réponse spectrale du système : séparatrice en KBr + détecteur MCT D136. Les raies d'absorptions présentes proviennent de la non-mise sous vide lors de l'enregistrement.

3- Le caisson qui contient l'instrument est basé sur l'actuel modèle commercial EM27. Celui-ci mesure $70 \times 40 \times 40 \text{ cm}$ pour une masse inférieure à 40 kg. On peut en voir une vue d'architecte avec le Sun-tracker sur la **Figure 4.25**. De plus, l'utilisation d'un détecteur cryocoupleur permet de s'affranchir du refroidissement par azote liquide et il est également possible de le faire fonctionner quelques heures sur batteries. Tout ceci le rendant parfaitement adapté aux campagnes de mesures, même en dehors des sites instrumentés.

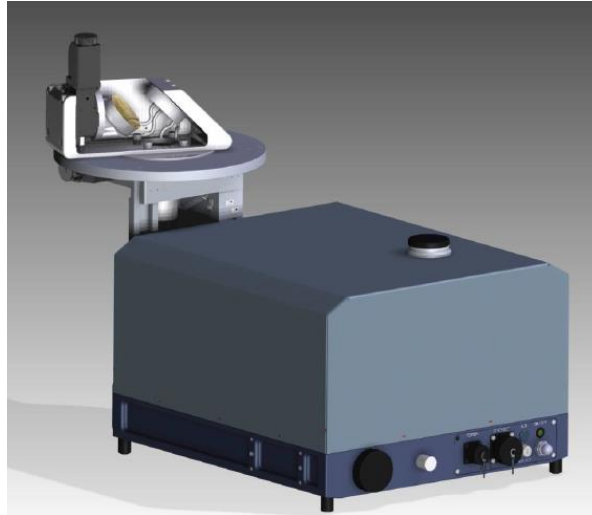


Figure 4.25 *Vue d'architecte du caisson + Sun-tracker du prototype.*

4- Le cœur du spectromètre (représenté sur la **Figure 4.26**) est un interféromètre de type Michelson en coin de cube (comme IASI-NG), qui présente l'avantage de minimiser l'impact d'un désalignement. Ceci ajouté aux éléments du point 3, en fait un instrument facilement utilisable par un non spécialiste ou un stagiaire.

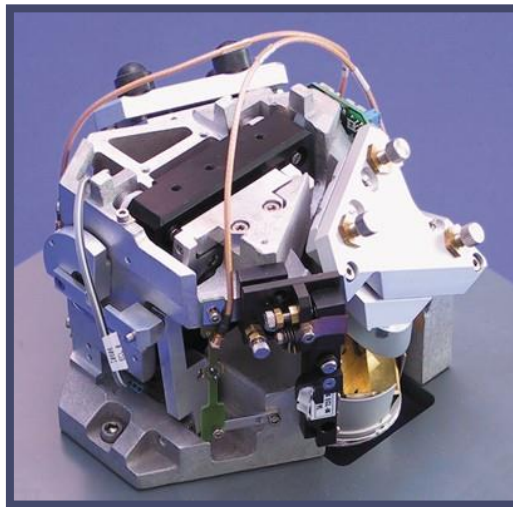


Figure 4.26 *Photographie de la partie interférométrique de type Michelson en coin de cube utilisé pour notre prototype.*

Dès la livraison de l'instrument nous allons l'installer sur le site instrumenté du LOA (toit du Bâtiment P5) afin de le tester. Pour la suite, nous avons déjà pris contact avec Emilio Cuevas-Agullo (AEMET) et Matthias Schneider (KIT), afin d'organiser une campagne dès 2015, de caractérisation des mesures en comparaison avec l'instrument du site d'Izana qui appartient au réseau NDACC depuis 1999. Ce site a été choisi, non seulement car c'est un site très bien instrumenté, mais également, car sa position géographique est idéale pour caractériser les

spectres en condition de ciel clair. Dans la continuité, un stage de Master 2, ainsi qu'un sujet de thèse ont été proposés à l'Ecole doctorale afin de réaliser la caractérisation complète de l'instrument, l'adaptation de l'algorithme de transfert radiatif et d'inversion ARAHMIS, ainsi que les premières exploitations sur le terrain, notamment pour la détection d'aérosols organiques secondaires (collaboration avec T. Huet / PhLAM).

A plus long terme, il est prévu de participer à la campagne de mesure PEGASUS en Namibie en 2016 qui a pour objectif d'étudier l'impact radiatif des aérosols désertique et de feux de biomasse. Cette campagne bénéficiera également d'autres types d'instruments au sol (radiomètres, photomètres, lidar) et aéroportés (Osiris, Plasma, Climat). Dans les années à venir, il est également envisagé, entre autre, de participer au chantier Arctique ou aux mesures *in-situ* d'éruptions volcaniques (collaboration avec M. Boichu / LMD+LOA).

CONCLUSION

En plus des bases théoriques et expérimentales indispensables à la compréhension des études qui ont été menées, ce manuscrit présente les résultats majeurs obtenus depuis ma thèse, ainsi que mes projets de recherche à court et moyen termes. Ces travaux qui ont en commun la spectroscopie infrarouge à haute résolution spectrale pour les applications atmosphériques couvrent aussi bien les mesures de laboratoire, que la télédétection depuis le sol ou l'espace.

Ainsi, nous avons démontré l'apport de nouveaux dispositifs expérimentaux sélectifs et/ou ultra-sensibles pour l'obtention de données de références en ce qui concerne les paramètres spectroscopiques (identification et positionnement précis de raies d'absorption/emission, structure moléculaire à l'équilibre, forme de raie) qui sont nécessaires à l'identification et la quantification des espèces dans les milieux (flammas, plasma, milieu interstellaire, atmosphères) par télédétection infrarouge. Ceci nous a notamment permis de déterminer des paramètres moléculaires d'une grande précision pour des éléments d'intérêts planétologique et atmosphérique : TiCl et N_2O , dont bon nombre de transitions rovibrationnelles ont été observées ici pour la première fois.

Nous avons également illustré les capacités des observations spatiales infrarouges couplées à des outils d'analyses précis (code de transfert radiatif raie-par-raie + méthodes d'inversion) pour la restitution de produits géophysiques. A défaut de tracer une liste exhaustive des travaux de recherche réalisés, nous nous sommes attachés à montrer leur diversité d'application. Ainsi, nous avons présenté quelques résultats marquants concernant les études de variables météorologiques tels que H_2^{16}O , HDO , et H_2^{18}O dont les distributions à l'échelle globale de ce dernier représentent une première. Nous avons également pu détecter et mesurer pour la première fois de nombreux gaz traces lors d'un événement de feux de biomasse et également obtenir les premières distributions latitudinales de C_2H_4 . Nous avons également pu apprécier les performances des instruments infrarouges actuels pour la détection du SO_2 et des aérosols d'origine volcanique. Chacun de ces travaux apporte un élément de compréhension supplémentaire quant au rôle distinct que jouent les émissions naturelles et anthropiques sur le cycle hydrologique, la dynamique et la réactivité physico-chimique, ou encore le bilan radiatif terrestre.

L'ensemble de ces études a pu être mené à bien, car j'ai eu la chance d'effectuer ma thèse dans une équipe à la fois pionnière et innovante dans le domaine de l'instrumentation infrarouge, puis de réaliser mon post-doctorat au sein d'une équipe jeune, dynamique et très fortement impliquée dans l'exploitation de données spatiales (IMG, ACE-fts) et la préparation

de la nouvelle mission (IASI) ; enfin, grâce à mon intégration dans une équipe du LOA, reconnue internationalement pour son expertise en transfert radiatif, ainsi que le développement et l'exploitation d'instruments spatiaux pour l'étude des aérosols. Le LOA qui est un acteur majeur (porteur du Labex CAPPa) de la mesure atmosphérique que ce soit depuis le sol (Lidar, Photomètres, radiomètres), ballons (spectromètre UV), avions (CLIMAT, OSIRIS, PLASMA) ou satellites (MODIS, IIR, POLDER, 3MI), n'exploitait jusqu'alors pas les spécificités de l'infrarouge à haute résolution spectrale. Depuis mon recrutement, mon activité de recherche s'attache à démontrer, non seulement l'intérêt de cette technique pour l'étude des aérosols et des nuages, mais également à apporter davantage d'informations sur leurs précurseurs gazeux.

Mon implication dans de nombreux projets de recherche Français et Européens ont permis d'intégrer le LOA au sein de la communauté des mesures atmosphériques par infrarouge à haute résolution spectrale. L'objectif désormais est donc de pérenniser cette activité en exploitant au mieux les expériences et outils d'analyses développés et poursuivre les activités prospectives pour la définition de futures expériences dédiées au sondage de l'atmosphère (IASI-NG).

L'élaboration d'une stratégie globale incluant mesures de laboratoire, mesures *in-situ* et télédétection spatiale, est probablement la seule permettant de répondre aux enjeux scientifiques actuels et futurs impliquant l'atmosphère, que ce soit en terme de santé humaine (qualité de l'air), ou d'environnement et de biodiversité (climat, météorologie, bilan radiatif). Ainsi, mes projets de recherche couvrent l'ensemble de ces trois axes, qui apparaissent à la fois parallèles et complémentaires :

1- La mise en oeuvre de méthodes expérimentales originales pour l'acquisition en laboratoire et l'analyse de spectres infrarouge d'espèces particulières, afin d'obtenir des propriétés optiques de référence concernant les aérosols ; ces dernières étant indispensables pour l'identification et la quantification des particules atmosphériques par télédétection ;

2- Le développement d'outils d'analyses (codes de transfert radiatif + méthodes inverses) pour l'étude de la composition atmosphérique par télédétection infrarouge depuis le sol ou l'espace ;

3- L'exploitation d'une nouvelle instrumentation dédiée aux mesures depuis le sol, pour l'étude des espèces gazeuses et particulières de courte durée de vie émises dans les basses couches atmosphériques et qui ne sont pas mesurables par satellites.

D'une manière générale, mes projets de recherche s'appuient sur ma maîtrise acquise sur l'obtention, le traitement et l'analyse de spectres infrarouges, en vue d'intensifier à l'avenir leurs applications concrètes aux problématiques atmosphériques.

ANNEXES

<i>Instruments</i>	<i>Plateforme</i>	<i>Launch Dates</i>	<i>Orbit details</i>	<i>Visée</i>	<i>Références Web</i>
ACE-FTS (Agence Spatiale Canadienne)	SCISAT-1	2003	Sun-synchronous, altitude 650 km, inclination 74 deg, repeat cycle 15 days	Solar occultation	http://www.ace.uwaterloo.ca/
AIRS (NASA)	Aqua	2002	Sun-synchronous, altitude 705 km, inclination 98.2 re-visit period twice a day	Nadir	http://airs.jpl.nasa.gov/
AVHRR (NOAA)	TIROS-N, NOAA 6, 7, 12 14, 15, 16, 17 Metop	First 1978		Nadir	http://noaasis.noaa.gov/NOAASIS/ml/avhrr.html
CrIS (NASA)	NPP	2011	Sun-synchronous, altitude 824 km, inclination 98.7 re-visit period 101 min	Nadir	http://www.nasa.gov/mission_pages/NPP/mission_overview/index.html
HALOE (NASA)	UARS	1991		Solar occultation	
IASI (CNES + Eumetsat)	Metop 1, 2 et 3	2006, 2012, 2016	Sun-synchronous, altitude 840 km, inclination 98.8 re-visit period twice a day	Nadir	http://smc.cnes.fr/IASI/index.htm

IMG (JAXA)	ADEOS	1996	Sun-synchronous, altitude 830 km, inclination 98.6 re-visit period 10 days	Nadir	http://www.eorc.jaxa.jp/en/hatoyama/satellite/sendata/img_e.html
MIPAS + SCIAMACHY (ESA)	ENVISAT	2002	Sun-synchronous, altitude 782 km, inclination 98.5 re-visit period 6 days	Nadir + Limb + Solar occultation	https://earth.esa.int/instruments/mipas/ + https://earth.esa.int/instruments/sciamachy/
MODIS (NASA)	Terra + Aqua	1999 and 2002	Sun-synchronous, altitude 705 km, inclination 98.2 re-visit period 1- 2 days	Nadir	http://modis.gsfc.nasa.gov/
SEVIRI (ESA + Eumetsat)	MSG	2005	Geostationary, altitude 36000 km, scan repeat 15 min	Nadir	http://www.eumetsat.int/website/home/Satellites/CurrentSatellites/Meteosat/MeteosatDesign/index.html#sev
TANSO- FTS (JAXA)	GOSAT	01 Feb 2008	Sun-synchronous, altitude 666 km, inclination 98 deg, re-visit period 3 days	Nadir	http://www.gosat.nies.go.jp/index_e.html
TES + HIRDLS (NASA)	Aura	2004	Sun-synchronous, altitude 705 km, inclination 98.2 deg, repeat cycle 16 days/ re-visit period twice a day	Nadir + Limb	http://tes.jpl.nasa.gov/ + http://www.eos.ucar.edu/hirdls/

Tableau A.1. Exemples de missions spatiales infrarouges passées et présentes.

Tableau A.2. Exemples de missions spatiales infrarouges à venir.

<i>Instruments</i>	<i>Plateforme</i>	<i>Launch Dates</i>	<i>Visée</i>	<i>Références</i>
OCO-2 (NASA)	LeoStar-2	2014	Nadir	http://oco.jpl.nasa.gov/
IASI-NG (CNES + Eumetsat)	Metop-SG	2021	Nadir	http://smc.cnes.fr/IASI-NG/index.htm
IRS (Eumetsat)	MTG	2018	Nadir	http://www.eumetsat.int/website/home/Satellites/FutureSatellites/MeteosatThirdGeneration/MTGDesign/index.html

Liste des figures.

Figure 2.1 Spectre de la transition $v'=1-v''=0$ des molécules $H^{35}Cl$ et $H^{37}Cl$.	25
Figure 2.2 Spectre en transmission du mode de vibration fondamentale v_2 de HCN.	28
Figure 2.3 Illustration de la répartition des branches P et R d'une bande rovibrationnelle sans élargissement des raies.	29
Figure 2.4 Exemples de formes de raies.	31
Figure 2.5 Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.	33
Figure 2.6 a) à gauche, fonction rectangle pour intégration de l'interferogramme sur un domaine de distance fini. b) illustration des oscillations produites sur le spectre par la fonction rectangle.	34
Figure 2.7 Principe de la modulation de concentration.	39
Figure 2.8 Principe de la modulation de vitesse appliquée à la spectroscopie de Fourier.	41
Figure 2.9 Schéma de principe d'une expérience de double modulation.	43
Figure 2.10 Photographie du dispositif expérimental.	45
Figure 2.11 Portion de spectre entre 3100 et 3400 cm^{-1} .	48
Figure 2.12 Portion réduite du spectre précédent où sont représentées les branches P et Q dédoublées de la bande $0-0$ de la transition $C^4\Delta_{1/2}-X^4\Phi_{3/2}$ de $^{48}Ti^{35}Cl$.	50

Figures 2.13A et 2.13B Représentation graphique des valeurs du dédoublement entre les composantes de parités e et f tracées en fonction de $[J(J+1)]^{1/2}$ pour les bandes 1 – 1 (A) et 2 – 2 (B) de la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$.	51
Figure 2.14 Evolution de l'énergie expérimentale des composantes de parités e et f du niveau de vibration $v = 0$ du sous-état électronique $C^4\Delta_{1/2}$.	53
Figure 2.15 Représentation graphique du dédoublement entre les composantes de parité e et f de la sous-bande (0 – 0) $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ pour les branches P, Q et R.	55
Figure 2.16 Exemple de profils de raies en modulation de vitesse.	60
Figure 2.17 Spectre faisant usage de la double modulation avec modulation de vitesse d'une décharge dans $N_2O + He$.	61
Figure 2.18 Déplacements apparents des raies individuelles des bandes (0 – 0) des transitions $E^2\Sigma^+ - D^2\Sigma^+$, $C^2\Pi - A^2\Sigma^+$ et $D^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de NO.	61
Figure 2.19 Ajustement de la raie $R_{y1}(15.5)$ de la transition C – A (0 – 0) de NO.	66
Figure 2.20 Schéma de principe d'une expérience de spectroscopie d'Absorption Intra Cavité Laser.	69
Figure 2.21 Exemple de l'évolution des spectres par la technique ICLAS.	70
Figure 2.22 Principe de la SFRT en mode "pas-à-pas".	72
Figure 2.23 Portion d'un spectre d'émission en SFRT d'une décharge micro ondes dans N_2 .	72
Figure 2.24 Schéma de principe de l'enregistrement de spectres ICLAS-SFRT.	73
Figure 2.25 Cavité laser en forme de X.	75
Figure 2.26 Enceinte à vide secondaire.	76
Figure 2.27 Schéma de l'expérience ICLAS-SFRT.	77
Figure 2.28 Représentation des trois composantes temporelles du spectre ICLAS-SFRT entre 3900 et 4050 cm^{-1} , utilisées pour l'analyse spectroscopique en position des transitions faibles de N_2O .	79
Figure 2.29 Portion spectrale de la composante temporelle numéro 6 ($L \approx 7$ km), centrée sur la bande 11112–00001 de $^{14}N^{15}N^{16}O$.	81
Figure 2.30 Portion spectrale de la composante temporelle numéro 16 ($L \approx 12$ km).	81
Figure 3.1 Illustration de l'observation de la terre par un satellite en orbite géostationnaire.	87
Figure 3.2 Illustration de l'observation de la terre par un satellite en orbite basse.	88
Figure 3.3 Illustration de l'observation de l'atmosphère terrestre par un satellite en mode de visée au Limbe en occultation solaire.	89
Figure 3.4 Série de spectres pour différentes altitudes tangentes d'une même occultation solaire.	89

Figure 3.5 Illustration de l'observation du rayonnement provenant de la surface terrestre et de l'atmosphère. _____	90
Figure 3.6 Modification de l'IFOV d'un satellite en mode de visée au Nadir avec l'angle d'observation. _____	91
Figure 3.7 Exemple d'un spectre de l'instrument IMG en radiance normalisée. _____	92
Figure 3.8 Représentation des jacobians K d' $H_2^{16}O$ entre 650 et 2760 cm^{-1} pour un profil US standard et les caractéristiques instrumentales de IASI. _____	104
Figure 3.9 Exemple de répartition verticale (0 à 16 km) des noyaux de lissages d' $H_2^{16}O$ pour l'instrument IASI. _____	105
Figure 3.10 Contributions des molécules interférentes et de l'émissivité de surface à l'erreur totale (en %) selon la verticale pour l'inversion de $H_2^{16}O$ à partir de IASI. _____	107
Figure 3.11 Différences de Températures de Brillances (BTD), à partir de canaux 10.8 μm et 12 μm de SEVIRI, en fonction de la température de brillance à 12 μm . _____	110
Figure 3.12 Schéma de principe de l'algorithme ARAHMIS développé au LOA. _____	111
Figure 3.13 Exemple d'un spectre observé par TANSO-fts (en radiance normalisée). _____	112
Figure 3.14 Profil vertical du rapport de mélange de la vapeur d'eau x_a (gauche) et matrice de variance-covariance (droite) a priori S_a . _____	117
Figure 3.15 Noyaux de lissage moyen obtenu à partir des 84 spectres IASI inversés. _____	117
Figure 3.16 Profil d'erreur moyen des 84 spectres inversés. _____	118
Figure 3.17 Zone couverte par la campagne COPS. _____	119
Figure 3.18 Comparaison des colonnes totales obtenues à partir de IASI et GPS. _____	120
Figure 3.19 Comparaison des profils verticaux mesurés et restitués. (a) pleine résolution verticale (b) profils des radiosondages lissés. _____	120
Figure 3.20 RMS (gauche) et biais (droite) par rapport aux inversions IASI. _____	121
Figure 3.21 Fenêtres spectrales IMG utilisées pour l'inversion des profils $H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$ et HDO. _____	123
Figure 3.22 Comparaison des profils verticaux de vapeur d'eau (en échelle log) IASI co-localisés. _____	126
Figure 3.23 Profils (A), noyaux de lissage (B) et budget d'erreur (C), des espèces $H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$ et HDO. _____	127
Figure 3.24 Distributions spatiales des DOFS des espèces $H_2^{16}O$ (A), $H_2^{18}O$ (B) et HDO (C). _____	129
Figure 3.25 Distributions latitudinales et spatiales des concentrations de $H_2^{16}O$ (A), $H_2^{18}O$ (B) et HDO (C). _____	130
Figure 3.26 Fenêtres spectrales utilisées pour l'inversion de $H_2^{16}O$ et HDO. _____	133

Figure 3.27 Résultats des comparaisons des profils vapeur d'eau IASI restitués co-localisés avec radiosondages et niveaux 2 Eumetsat. _____	134
Figure 3.28 Résultats des profils HDO IASI restitués co-localisés. _____	135
Figure 3.29 Distributions spatiales de $H_2^{16}O$ et δ_D pour les matinées du 03 et 08 octobre 2007. _____	137
Figure 3.30 Ajustement spectral correspondant à une altitude tangente de 11 km illustrant la détection d'absorptions faibles des composés : CH_3OH , $HCOOH$, NH_3 , C_2H_4 , H_2CO , C_3H_6O , PAN et C_3H_4 . _____	139
Figure 3.31 Profils verticaux (5-20 km) des rapports de mélange issus du feu de biomasse. _____	141
Figure 3.32 Exemple de signature spectrale de l'éthylène provenant d'un spectre de ACE-fts à une altitude tangente de 9 km. _____	143
Figure 3.33 Distribution latitudinale de C_2H_4 à 6, 8 et 14 km d'altitude. _____	144
Figure 3.34 Distribution temporelle de C_2H_4 (en pptv) pour les bandes de latitudes 45-90° Nord (à gauche) et Sud (à droite). _____	145
Figure 3.35 Distributions spatiales des colonnes totales de SO_2 obtenues par IASI (gauche et droite) et OMI (milieu) pour la phase 1 (a) : 15 et 19 avril, et pour la phase 2 (b) 06 et 13 mai. _____	148
Figure 4.1 Illustration des distributions en taille des aérosols atmosphériques. _____	154
Figure 4.2 Evolution du régime de diffusion en fonction de la longueur d'ondes et de la taille des particules. _____	155
Figure 4.3 Exemple de formes d'aérosols observés par microscope électronique. _____	156
Figure 4.4 Evolution spectrale ($650-2800\text{ cm}^{-1}$) des indices de réfraction réel (courbe pleine) et imaginaire (courbe en pointillés) du quartz (SiO_2). _____	157
Figure 4.5 Distribution angulaire de la diffusion Rayleigh. _____	160
Figure 4.6 Exemples de diagramme de diffusion de Mie pour des particules de diamètres de 0.2, 1 et 10 fois la longueur d'onde incidente. _____	161
Figure 4.7 Evolution spectrale du coefficient d'extinction de gouttelettes d'eau en fonction de leur rayon géométrique moyen (0.5, 1, 2, 5, 10 et 20 μm). _____	163
Figure 4.8 Illustration des différents types de polarisation. _____	165
Figure 4.9 Evolution spectrale infrarouge du coefficient d'extinction en fonction du rayon moyen de particules de a) Quartz et b) d'Andésite. _____	167
Figure 4.10 Evolution spectrale UV-visible du coefficient d'extinction en fonction du rayon moyen de particules d'Andésite. _____	168
Figure 4.11 Exemple de différences de température de brillance de l'éruption du volcan Eyjafjallajökull à partir de MODIS/Terra. _____	171

Figure 4.12 Epaisseur optique τ_a à 12 μm (ligne du haut), rayon moyen r_e (ligne du milieu) et masse M (ligne du bas) obtenus pour le 06 mai, à partir de MODIS/Terra (11h55 UTC), SEVIRI (12h00 UTC) et IASI (fin de matinée).	173
Figure 4.13 Représentation des trois premiers vecteurs propres issus de spectres IASI en ciel clair.	177
Figure 4.14 Projection de spectres IASI sur les vecteurs propres 1 et 7 (rouge : ciel clair ; vert : nuages ; bleu : aérosol).	178
Figure 4.15 Distribution spatiale des spectres détectés comme "Aérosol" lors de l'éruption du volcan islandais du 06 mai 2010.	179
Figure 4.16 DOFS et erreurs (en %) des colonnes totales de CO_2 (en bleu) et CH_4 (en rouge) en fonction de l'AOD.	181
Figure 4.17 DOFS et erreurs totales (en %) pour chaque paramètre aérosol.	183
Figure 4.18 Spectre de SiO_2 mesuré avec une résolution spectrale de 8 cm^{-1} (en noir).	185
Figure 4.19 Schéma du dispositif expérimental.	186
Figure 4.20 Exemple de distribution en taille de particules de SiO_2 mesurée en laboratoire.	187
Figure 4.21 Portion de spectre infrarouge obtenu pour des particules de SiO_2 avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} .	187
Figure 4.22 Indices réel (rouge) et imaginaire (bleu) issus du spectre de la Figure 4.21.	188
Figure 4.23 Localisation des sites de mesures FTIR affiliés aux réseaux NDACC (en haut) et TCCON (en bas).	189
Figure 4.24 Réponse spectrale du système : séparatrice en KBr + détecteur MCT D136.	191
Figure 4.25 Vue d'architecte du caisson + Sun-tracker du prototype.	192
Figure 4.26 Photographie de la partie interférométrique de type Michelson en coin de cube utilisé pour notre prototype.	192

Liste des tableaux.

Tableau 2.1 Exemples d'espèces moléculaires absorbantes dans l'infrarouge thermique et attributions des bandes vibrationnelles correspondantes. _____ **P24**

Tableau 2.2 Constantes Moléculaires effectives (en cm^{-1}) des niveaux provenant de l'analyse des sous-bandes des transitions $\Delta v = 0$ $C^4\Delta - X^4\Phi$ de $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$. _____ **P49**

Tableau 2.3 Constantes moléculaires effectives des sous-bandes perturbées $\Delta v = 0$ $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ de $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$. T_{vv}^{eff} est le centre de bande des transitions $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ $v - v$. _____ **P52**

Tableau 2.4 Matrice 2x2 utilisée pour le traitement partiel de la perturbation affectant la transition $C^4\Delta_{1/2} - X^4\Phi_{3/2}$ de TiCl . _____ **P54**

Tableau 2.5 Constantes moléculaires effectives (en cm^{-1}) du sous-état $^4\Pi_{1/2}$ ($v = n$) responsable de la perturbation locale et valeur du paramètre d'interaction gyroscopique β (en cm^{-1}). _____ **P55**

Tableau 2.6 Eléments de matrice de l'Hamiltonien H pour un état $^4\Phi$ isolé. $z = (J+1/2)^2$ où J est le nombre quantique rotationnel. _____ **P56**

Tableau 2.7 Eléments de matrice de l'Hamiltonien H prenant en compte le dédoublement- A dans la composante spin-orbite $\Omega = 1/2$ pour un état $^4\Delta$. $z = (J+1/2)^2$ où J est le nombre quantique rotationnel. _____ **P57**

Tableau 2.8 Constantes moléculaires (en cm^{-1}) des niveaux $v = 0, 1$ et 2 de la transition $C^4\Delta - X^4\Phi$ de $^{48}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$. _____ **P58**

Tableau 2.9 Constantes à l'équilibre pour les états $X^4\Phi$ et $C^4\Delta$ de TiCl . _____ **P59**

Tableau 2.10 Transitions vibrationnelles de $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ analysées. _____ **P82**

Tableau 3.1 Nombre de profils verticaux utilisés pour la comparaison. _____ **P119**

Tableau 3.2 Caractéristiques des sites utilisés pour la comparaison des profils de vapeur d'eau. _____ **P124**

Tableau 3.3 Caractéristiques des sites utilisés pour la comparaison des profils de vapeur d'eau restitués. _____ **P133**

Tableau 3.4 Fenêtres spectrales utilisées pour l'inversion des composés : NH_3 , C_2H_4 , H_2CO , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, PAN et C_3H_4 . _____ **P140**

Tableau 3.5 Colonnes totales de SO_2 obtenues par IASI, GOME-2 et OMI. _____ **P147**

<u>Tableau 3.6</u> Colonne totale de SO ₂ co-localisées au-dessus de Torshavn le 13 Mai, obtenues par les instruments (OMI, GOME-2 et IASI). _____	P149
<u>Tableau 4.1</u> Paramètres de Stokes pour des états de polarisations usuelles. _____	P165
<u>Tableau 4.2</u> Densité et indices de réfraction utilisés par le modèle. _____	P171
<u>Tableau 4.3</u> Valeurs moyennes des paramètres déterminés pour le 06 mai 2010. _____	P172
<u>Tableau 4.4</u> Incertitudes (en %) sur les paramètres déterminés en fonction de l'instrument et de la source d'erreur. _____	P174
<u>Tableau 4.5</u> Valeurs moyennes des paramètres déterminés pour la matinée du 06 mai 2010 en fonction des cas de figures considérés. _____	P175
<u>Tableau 4.6</u> Répartition (en %) bande par bande du contenu en information pour des aérosols de poussière désertique au-dessus d'une surface brillante. _____	P182

Bibliographie générale.

Aker, P. M., et J. J. Sloan, "The initial product vibrational energy distribution in the reaction between $O(^1D_2)$ and H_2 ", J. Chem. Phys., 85, 1412-1417, 1986.

Alexander, D.: Volcanic Ash in the Atmosphere and Risks for Civil Aviation: A Study in European Crisis Management, Int. J. Disaster Risk Sci., 4, 9–19, 2013.

Allard, F., P. H. Hauschildt et D. Schwenke, "TiO and H_2O absorption lines in cool stellar atmospheres", Astrophys. J., 540, 1005-1015, 2000.

Allen, M. D., B. Z. Li et L. M. Ziurys, "A millimetre/sub-millimeter-wave study of the FeCl radical ($X^6\Delta_i$)", Chem. Phys. Lett., 270, 517-526, 1997.

Amiot, C., et G. Guelachvili, "Vibration-rotation bands of $^{14}N_2^{16}O$: 1.2 micron-3.3 micron region", J. Mol. Spectrosc., 51, 475-491, 1974.

Amiot, C., "Vibration-rotation bands of $^{14}N^{15}N^{16}O$ - $^{15}N^{14}N^{16}O$: 1.6-5.7 μm region", J. Mol. Spectrosc., 59, 191-208, 1976a.

Amiot, C., "Vibration-rotation bands of $^{15}N_2^{16}O$ - $^{14}N_2^{18}O$ ", J. Mol. Spectrosc., 59, 380-395, 1976b.

Amiot, C., et J. Vergès, "Fine structure of the $C^2\Pi$ - $A^2\Sigma^+$ and $D^2\Sigma^+$ - $A^2\Sigma^+$ band systems of the NO molecule : Homogeneous and heterogeneous perturbations", Physica Scripta, 25, 302-311, 1982a.

Amiot, C., et J. Vergès, "Fourier transform spectrometry of the $D^2\Sigma^+$ - $A^2\Sigma^+$, $E^2\Sigma^+$ - $D^2\Sigma^+$ and $E^2\Sigma^+$ - $A^2\Sigma^+$ band systems of the nitric oxide", Physica Scripta, 26, 422-438, 1982b.

Andreae, M. O. and Merlet, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, G. Biogeochem. Cycles, 15, 955–966, 2001.

Andreev, B. A., A. V. Burenin, E. N. Karyakin, A. F. Krupnov et S. M. Shapin, "Submillimeter wave spectrum and molecular constants of N_2O ", J. Mol. Spectrosc., 62, 125-148, 1976.

Arason, P., Petersen, G. N., and Bjornsson, H.: Observations of the altitude of the volcanic plume during the eruption of Eyjafjallajökull, April-May 2010, Earth Syst. Sci. Data, 3, 9-17, 2011.

- Baev, V. M., V. P. Dubov; A. N. Kireev, E. A. Sviridenkov, D. D. Toptygin et O. I. Yushchuk, "Application of lasers with $F_a(II)$ color centers in KCl:Li crystals in intracavity laser spectroscopy", *Sov. J. Quant. Electron.*, 16, 1121-1123, 1986.
- Baev, V. M., T. Latz et P.E. Toschek, "Laser intracavity absorption spectroscopy", *Applied Phys. B*, 69, 171-202, 1999.
- Balkanski, Y., Schulz, M., Claquin, T., and Guibert, S.: Reevaluation of Mineral aerosol radiative forcings suggests a better agreement with satellite and AERONET data, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 81–95, 2007.
- Ball, S. M., I. M. Povey, E. G. Norton et R. L. Jones, "Broadband cavity ringdown spectroscopy of the NO_3 radical", *Chem. Phys. Lett.*, 342, 113-120, 2001.
- Ballard, J., K. Strong, J. J. Remedios, M. Page et W. B. Johnston, "A coolable long path absorption cell for laboratory spectroscopic studies of gases", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 52, 677-691, 1994.
- Barber P. W., S. C. Hill, *Light Scattering by Particles: Computational Methods*, World Scientific Publishing, 1990.
- Barnes, M., P. G. Hajigeorgiou et A. J. Merer, "Rotational analysis of the $A'^5\Delta - X^5\Pi$ Transition of CrO ", *J. Mol. Spectrosc.*, 160, 289-310, 1993.
- Bauer, B-H., V. Wulfmeyer, T. Schwitalla, F. Zus, and M. Grzeschik, *Tellus A*, 63, 263-282, 2011.
- Bechtel, C. and Zahn, A.: The isotopologue composition of water vapour: A powerful tool to study transport and chemistry of middle atmospheric water vapour, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 3991–4036, 2003.
- Bednarska, V., A. Ekers, W. Jastrzebski et P. Kowalczyk, "Doppler-free spectroscopy of KLi ", *J. Chem. Phys.*, 106, 6332-6337, 1997.
- Benidar, A., G. Guelachvili et P. A. Martin, "Selective detection of OH radical in emission by concentration-modulation infrared FTS", *Chem. Phys. Lett.*, 177, 563-567, 1991.
- Berden, G., R. Peeters et G. Meijer, "Cavity ring-down spectroscopy : Experimental schemes and applications", *Int. Reviews Phys. Chem.*, 19, 564-607, 2000.
- Bernath, P. F., et al., *Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview*, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15S01, 2005.
- Bhartia, P. K., and C. W. Wellemeyer, "OMI TOMS-V8 Total O3 Algorithm", Algorithm Theoretical Baseline Document: OMI Ozone Products, P. K. Bhartia (ed.), vol. II, ATBD-OMI-02, version 2.0, Aug. 2002.
- Bierwirth, E., Wendisch, M., Ehlich, A., Heese, B., Tesche, M., Althausen, D., Schladitz, A., Müller, D., Otto, S., Trautmann, T., Dinter, T., Von Hoyningen-Huene, W., and Kahn, R.:

Spectral surface albedo over Morocco and its impact on radiative forcing of Saharan dust, *Tellus B*, 61, 252–269, 2009.

Blake, N. J., et al., NMHCs and halocarbons in Asian continental outflow during the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) field campaign: Comparison with PEM-West B, *J. Geophys. Res.*, 108, 8806, 2003.

Bonadonna, C., Genco, R., Gouhier, M., Pistolesi, M., Cioni, R., Alfano, F., Hoskuldsson, A., and Ripepe, M.: Tephra sedimentation during the 2010 Eyjafjallajökull eruption (Iceland) from deposit, radar, and satellite observations, *J. Geophys. Res.*, 116, B12202, 2011.

Bowen, G. J., and Revenaugh, J.: Interpolating the isotopologic composition of modern meteoric precipitation, *Water Resour. Res.*, 39, 1299, 2003.

Bowman, K.W., C.D. Rodgers, S.S. Kulawik, J. Worden, E. Sarkissian, G. Osterman, T. Steck, Ming Lou, A. Eldering, M. Shephard, H. Worden, M. Lampel, S. Clough, P. Brown, C. Rinsland, M. Gunson and R. Beer, Tropospheric Emission Spectrometer: Retrieval Method and Error Analysis. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 44, 1297–1307, 2006.

Brown, J. M., et A. J. Merer, “ Λ -type doubling parameters for molecules in Π electronic states of triplet and higher multiplicity”, *J. Mol. Spectrosc.*, 74, 488-494, 1979.

Castillo, M., V. J. Herrero et I. Tanarro, “Characterization and modelling of the steady state and transients of modulated hollow cathode discharges of nitric oxide”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 11, 368-376, 2002.

Cernicharo, J., et M. Guelin, “Metals in IRC+10216: detection of NaCl, AlCl, and KCl, and tentative detection of AlF”, *Astron. Astrophys.*, 183, L10-12, 1987.

Chandrasekhar, S., Radiative transfer, Dover publications, 1960.

Chen, J., Gottlieb, E., and Wofsy, S.: Compact FTIR Spectrometer for total column measurement in urban environments, in: IRWG/TCCON Meeting, Wengen, Switzerland, 11–15 June 2012.

Ciais, P., and Jouzel, J.: Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Isotopologic model, including mixed cloud processes, *J. Geophys. Res.*, 99, 16793, 1994.

Claquin, T., Schulz, M., Balkanski, Y. J., and Boucher, O.: Uncertainties in assessing radiative forcing by mineral dust, *Tellus B*, 50, 491–505, 1998.

Clarisse, L., D. Hurtmans; A.J. Prata; F. Karagulian; C. Clerbaux; M. De Maziere & P.-F. Coheur. Retrieving radius, concentration, optical depth, and mass of different types of aerosols from high-resolution infrared nadir spectra. *Appl. Opt.*, July, Volume 49, Number 19, Pages 3713-3722, 2010.

Clarisse, L., Prata, F., Lacour, J.-L., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Coheur, P.-F.: A correlation method for volcanic ash detection using hyperspectral infrared measurements, *Geophysical Research Letters*, 37, L19806, 2010a.

Clarisse, L., Hurtmans, D., Prata, A. J., Karagulian, F., Clerbaux, C., De Mazière, M., Coheur, P.-F.: Retrieving radius, concentration, optical depth, and mass of different types of aerosols from high-resolution infrared nadir spectra, *Applied Optics*, 49, 3713-3722, 2010b.

Clarisse, L., P.-F. Coheur; F. Prata; J. Hadji-Lazaro; D. Hurtmans & C. Clerbaux. A unified approach to infrared aerosol remote sensing and type specification. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2195-2221, 2013.

Clerbaux, C., J. Hadji-Lazaro, S. Turquety, M. George, P.-F. Coheur, D. Hurtmans, C. Wespes, H. Herbin, D. Blumstein, B. Tournier et T. Phulpin, "The IASI/MetOp mission: first observations and highlight of its potential contribution to the GMES Earth observation component", *Space Research Today*, 168, 19-24, 2007.

Clerbaux, C., A. Boynard, L. Clarisse, M. George, J. Hadji-Lazaro, H. Herbin, D. Hurtmans, M. Pommier, A. Razavi, S. Turquety, C. Wespes, and P.-F. Coheur, "Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/MetOp sounder", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6041-6054, 2009.

Coheur, P.-F., H. Herbin, C. Clerbaux, D. Hurtmans, C. Wespes, M. Carleer, S. Turquety, C. P. Rinsland, J. Remedios, C. D. Boone et P. F. Bernath, "Observation of a young biomass burning plume by the ACE-FTS: First reported measurements of C₂H₄, C₃H₆O, H₂CO and PAN by infrared occultation from space", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 7907-7932, 2007.

Connes, J., H. Delouis, P. Connes, G. Guelachvili, J. P. Maillard et G. Michel, "Spectroscopie de Fourier avec transformation d'un million de points", *Nouvelle Revue d'Optique Appliquée* 1, 3-22, 1970.

Connor, B. J., D. E. Siskind, J. J. Tsou, A. Parrish, E. E. Remsberg, Ground-based microwave observations of ozone in the upper stratosphere and mesosphere. – *J. Geophys. Res.*, 99, 16757–16770, 1994.

Cooper, S. and Garrett, T.: Identification of small ice crystals using passive radiometric observations, *J. Appl. Meteorol.*, 49, 2334– 2347, 2010.

Corradini, S., Merucci, L., Prata, F., Silvestri, M., Musacchio, M., Spinetti, C., Piscini, A., and Buongiorno, M. F.: SO₂ and ash plume retrievals using MSG-SEVIRI measurements. Test case: 24 November 2006 Mt. Etna eruption, *IEEE USEREST Workshop*, Naples 11–14 November, 2008.

Corradini, S., Merucci, L., and Arnau, F.: Volcanic ash cloud properties: comparison between MODIS satellite retrievals and FALL3D transport model, *IEEE Geosci. Remote S.*, 8, 248–252, 2011.

Crevoisier, C., B. Barret, C. Camy-Peyret, H. Herbin, L. C-Labonnote, et al., "Towards IASI-New Generation: impact of improved spectral resolution and radiometric noise on the

retrieval of thermodynamics, chemistry and climate variables" *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 6, 11279-11307, 2014.

Date, L., K. Radouane, B. Despax, M. Yousfi, H Caquineau et A. Hennad, "Analysis of the N_2O dissociation in a RF discharge reactor", *J. Phys.*, D 32, 1478-1488, 1999a.

Date, L., K. Radouane, H Caquineau, B. Despax, J. P. Couderc et M. Yousfi, "Analysis of the N_2O dissociation by r. f. discharges in a plasma reactor", *Surface and Coatings Technol.*, 116, 1042-1048, 1999b.

de Los Arcos, T., C. Domingo, V. J. Herrero, M. M. Schulz et I. Tanarro, "Diagnostics and kinetic modelling hollow cathode N_2O discharge", *J. Phys. Chem. A*, 102, 6282-6291, 1998.

de Los Arcos, T., C. Domingo, V. J. Herrero, M. M. Sanz et I. Tanarro, "Diagnostics and kinetic modelling of the ignition and the extinction transients of a hollow cathode N_2O discharge", *J. Phys. Chem. A*, 104, 3974-3983, 2000.

Domingo, C., T. de-los-Arcos, I. Tanarro et M. M. Sanz, "Time-resolved FTIR absorption and emission spectroscopy of species produced in hollow cathode molecular discharges", *Proceedings of the SPIE The International Society for Optical Engineering*, 3090, 308-313, 1997.

Dubuisson, P., Giraud, V., Pelon, J., Cadet, B., Yang, P.: Sensitivity of thermal infrared radiation at the top of the atmosphere and the surface to ice cloud microphysics, *J. Appl. Meteor. Clim.*, doi: 10.1175/2008JAMC1805.1, 2545-2560, 2008.

Dubuisson, P., H. Herbin, F. Minvielle, M. Compiègne, F. Thieuleux, F. Parol et J. Pelon, "Remote sensing of volcanic ash plumes from thermal infrared: case study analysis from SEVIRI, MODIS and IASI instruments", *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 359-371, 2014.

Durry, G., et G. Guelachvili, " N_2 (B-A) Time-resolved Fourier transform emission spectra from a pulsed microwave discharge", *J. Mol. Spectrosc.*, 168, 82-91, 1994.

Edwards, D. P., Emmons, L. K., Gille, J. C., Chu, A., Attie, J. L., Giglio, L., Wood, S. W., Haywood, J., Deeter, M. N., Massie, S. T., Ziskin, D. C., and Drummond, J. R.: Satellite-observed pollution from Southern Hemisphere biomass burning, *J. Geophys. Res.*, 111, D14312, 2006.

Eremenko, M., Dufour, G., Foret, G., Keim, C., Orphal, J., Beekmann, M., Bergametti, G., and Flaud, J.-M., Tropospheric ozone distributions over Europe during the heat wave in July 2007 observed from infrared Nadir spectra measured by IASI. *Geophys. Res. Lett.*, doi:10.1029/2008GL034803, 2008.

Evans, K. F., The spherical harmonic discrete ordinate method for three-dimensional atmospheric radiative transfer. *J. Atmos. Sci.*, 55, 429-446, 1998.

Farley, J. W., "Theory of the resonance line shape in velocity-modulation spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, 95, 5590-5602, 1991.

- Fletcher, T., et S. Leone, "Rotationally resolved product state of polyatomic photofragmentation by time resolved FTIR emission: HF elimination from 1,1 CH₂CClF at 193nm", *J. Chem. Phys.*, 88, 4720-4731, 1988.
- Focsa, C., B. Pinchemel, J.-L. Féménias et T. R. Huet, "Laser velocity spectroscopy of TiCl⁺", *J. Chem. Phys.*, 107, 10365-10372, 1997.
- Focsa, C., M. Bencheikh et L. G. M. Petterson, "The electronic structure of TiCl: ligand field versus density functional calculations", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31, 2857-2869, 1998.
- Focsa, C., et B. Pinchemel, "Dispersed laser-induced fluorescence of molecular ions. Identification of new low-lying electronic states of TiCl⁺ and TiF⁺", *Chem. Phys.*, 247, 395-405, 1999.
- Folberth, G. A., D. A. Hauglustaine, J. Lathière, et F. Brocheton, Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Model description and impact analysis of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2273– 2319, 2006.
- Francis, P. N., Cooke, M. C., and Saunders, R.: Retrieval of physical properties of volcanic ash using Meteosat: A case study from the 2010 Eyjafjallajökull eruption, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2011JD016788, 2012.
- Fromm, M., Tupper, A., Rosenfeld, D., Servranckx, R., and McRae, R.: Violent pyroconvective storm devastates Australia's capital and pollutes the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L05815, 2006.
- Gangale, G., A. J. Prata & L. Clarisse. The infrared spectral signature of volcanic ash determined from high-spectral resolution satellite measurements. *Rem. Sens. Environ.*, 114, 414-425, 2010.
- Gedzelman, S., Hindman, E., Zhang, X., Lawrence, J., Gamache, J., Black, M., Black, R., Dunion, J., and Willoughby, H.: Probing Hurricanes with stable isotopologues of rain and water vapour, *Mon. Weather Rev.*, 131, 1112–1127, 2003.
- Goode, J. G., Yokelson, R. J., Ward, D. E., Susott, R. A., Babbitt, R. E., Davies, M. A., and Hao, W. M.: Measurements of excess O₃, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, HCN, NO, NH₃, HCOOH, CH₃COOH, HCHO, and CH₃OH in 1997 Alaskan biomass burning plumes by airborne fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR), *J. Geophys. Res.*, 105, 22 147–22 166, 2000.
- Goody, R., Principles of atmospheric Physics and Chemistry, Oxford University press, 1995.
- Gritli, H., Z. B. Lakhdar, G. Chambaud et P. Rosmus, "Ro-vibronic spectrum of the N₂O⁺ ion in the X²I⁺", *Chem. Phys.*, 178, 223-233, 1993.
- Hakola, H., H. Hellen, and T. Laurila, Ten years of light hydrocarbons (C₂–C₆) concentration measurements in background air in Finland, *Atmos. Environ.*, 40, 3621– 3630, 2006.

Hartland, G., D. Qin et H. Dai, "State-to-state rotational energy transfer and reaction with ketene of highly vibrationally excited b^1B_1 CH_2 by time-resolved Fourier transform emission spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, 98, 6906-6916, 1993.

Haywood, J. M., Allan, R. P., Slingo, T., Milton, S., Edwards, J., and Clerbaux, N.: Can desert dust explain the outgoing longwave radiation anomaly over the Sahara during July 2003, *J. Geophys. Res.*, 110, D05105, 2005.

Herbin, H., R. Farrenq, G. Guelachvili, N. Picqué et B. Pinchemel, "Perturbation analysis in the $C^4\Delta - X^4\Phi$ rovibronic transitions of $^{48}Ti^{35}Cl$ at 3 μm ", *Journal of Molecular Spectroscopy*, 226, 103-111, 2004.

Herbin, H., R. Farrenq, G. Guelachvili et N. Picqué, "Cation-like Doppler shifts from a neutral molecule in an electrical discharge", *Chemical Physics Letters*, 409, 310-314, 2005.

Herbin, H., N. Picqué, G. Guelachvili, E. Sorokin et I.T. Sorokina, " N_2O weak lines between 3900 and 4050 cm^{-1} from long path absorption spectra", *Journal of Molecular Spectroscopy*, 238, 256-259, 2006.

Herbin, H., D. Hurtmans, C. Wespes, S. Turquety, J. Hadji-Lazaro, C. Clerbaux et P.-F. Coheur, "Global distributions of stable water vapour isotopologues", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3957-3968, 2007.

Herbin, H., D. Hurtmans, S. Turquety, C. Clerbaux, C. P. Rinsland, C. Boone, P. F. Bernath et P.-F. Coheur, "Distributions and seasonal variations of tropospheric ethene from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE-FTS) solar occultation spectra", *Geophysical Research Letters*, 36, L04801, 2009a.

Herbin, H., D. Hurtmans, C. Clerbaux et P.-F. Coheur, " $H_2^{16}O$ and HDO measurements with IASI/MetOp", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 9433-9447, 2009b.

Herbin, H., C.-Labonnote, L., et Dubuisson, P.: Multispectral information from TANSO-FTS instrument – Part 1 : Applications to greenhouse gases (CO_2 and CH_4) in clear sky conditions, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 3301-3311, 2013a.

Herbin, H., C.-Labonnote, L., et Dubuisson, P.: Multispectral information from TANSO-FTS instrument – Part 2 : Applications to aerosol effect on greenhouse gas retrievals, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 3313-3323, 2013b.

Herman, M., J. Lievin, J. Vander Auwera et A. Campargue, "Global and accurate vibration Hamiltonians from high resolution molecular spectroscopy", *Advances in Chemical Physics*, 108, 1-431, 1999.

Herzberg, G., "Spectra of diatomic molecules", Van Nostrand Reinhold Company, 2^{ème} édition (1950).

Highwood, E. J., Haywood, J. M., Silverstone, M. D., Newman, S. M., and Taylor, J. P.: Radiative properties and direct effect of Saharan dust measured by the C-130 aircraft during

Saharan Dust Experiment (SHADE): 2. Terrestrial spectrum, *J. Geophys. Res.*, 108, 8578, 2003.

Hillger, D. W. and Clark, J. D.: Principal component image analysis of MODIS for volcanic ash. Part I: Most Important Bands and Implications for Future GOES Imagers, *J. Appl. Meteorol.*, 41, 985–1001, 2002.

Hobbs, P. V., Sinha, P., Yokelson, R. J., Christian, T. J., Blake, D. R., Gao, S., Kirchstetter, T.W., Novakov, T., and Pilewskie, P.: Evolution of gases and particles from a savanna fire in South Africa, *J. Geophys. Res.*, 108, 8487, 2003.

Hong, X., et T. A. Miller, “Velocity modulated Fourier transform emission as a plasma diagnostic and a spectroscopic tool”, *J. Chem. Phys.*, 101, 4572-4577, 1994.

Hong, X., et T.A. Miller, “Observation of characteristic, polarity-dependent, Doppler shifts from neutral species in the positive column of a discharge plasma”, *J. Chem. Phys.*, 103, 8821-8827, 1995.

Horowitz, L. W., et al., A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2, *J. Geophys. Res.*, 108, 4784, 2003.

Huber, K. P., et M. Vervloet, “The $b^3\Pi_r - a^3\Sigma^+$ transition of NO^+ near 6000 cm^{-1} ”, *J. Mol. Spectrosc.*, 146, 188-199, 1991.

Inoue, T.: On the temperature and effective emissivity determination of semi-transparent cirrus clouds by bi-spectral measurements in the window region, *J. Meteor. Soc. Japan*, 63, 88–98, 1985.

Inoue, T.: A cloud type classification with NOAA 7 split-window measurements, *J. Geophys. Res.*, 92, 3991–4000, 1987.

Isotov, Y. I., D. Schaerer et C. Charbonnel, “On ionisation effects and abundance ratios in DLA systems”, *Astrophys. J.*, 549, 878-890, 2001.

Jones, N., Griffith, D., Velazco, V., Macatangay, R., O’Brien, D., Clark, A., and Rayner, P.: SolarFTS-lite down under, in: IRWG/TCCON Meeting, Wengen, Switzerland, 11–15 June 2012.

Jost, C., Trentmann, J., Sprung, D., Andreae, M. O., McQuaid, J. B., and Barjat, H.: Trace gas chemistry in a young biomass burning plume over Namibia: Observations and model simulations, *J. Geophys. Res.*, 108, 8482, 2003.

Jouzel, J., Alley, R. B., Cuffey, K. M., Dansgaard, W., Grootes, P., Hoffmann, G., Johnsen, S. J., Koster, R. D., Peel, D., Shuman, C. A., Stievenard, M., Stuiver, M., and White, J.: Validity of the temperature reconstruction from water isotopologues in ice cores, *J. Geophys. Res.*, 102, 26471, 1997.

Karl, T. G., T. J. Christian, R. J. Yokelson, P. Artaxo, W. M. Hao, and A. Guenther, The tropical forest and fire emissions experiment: Method evaluation of volatile organic

compound emissions measured by PTR-MS, FTIR and GC from tropical biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5883–5897, 2007.

Kasahara, S., H. Ikoma et H. Katô, “Optical-optical double resonance polarization spectroscopy of highly excited states of NaK”, *J. Chem. Phys.*, 100, 63-69, 1994.

Keim, C., G.Y. Liu, C.E. Blom, H. Fischer, T. Gulde, M. Höpfner, C. Piesch, F. Ravegnani, A. Roiger, H. Schlager and N. Sitnikov, Vertical profile of peroxyacetyl nitrate (PAN) from MIPAS-STR measurements over Brazil in February 2005 and its contribution to tropical UT NO_y partitioning. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4891–4902, 2008.

Kobayashi, H., Shimota, A., Kondo, K., Okumura, E., Kameda, Y., Shimoda, H., and Ogawa, T.: Development and evaluation of the interferometric monitor for greenhouse gases: A highthroughput Fourier-transform infrared radiometer for nadir Earth observation, *Appl. Optics*, 38, 6801–6807, 1999.

Kobayashi, N., Inoue, G., Kawasaki, M., Yoshioka, H., Minomura, M., Murata, I., Nagahama, T., Matsumi, Y., Tanaka, T., Morino, I., and Ibuki, T.: Remotely operable compact instruments for measuring atmospheric CO₂ and CH₄ column densities at surface monitoring sites, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 1103–1112, 2010.

Kuang, Z. M., Toon, G. C., Wennberg, P. O., and Yung, Y. L.: Measured HDO/H₂O ratios across the tropical tropopause, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1372, 2003.

Kulawik, S.S., G. Osterman and D. Jones, Calculation of altitude-dependent Tikhonov constraints for TES nadir retrievals. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 44, 1334–1342, 2006.

Kuze, A., Suto, H., Nakajima, M., and Hamazaki, T.: Thermal and near infrared sensor for carbon observation Fourier-transform spectrometer on the Greenhouse Gases Observing Satellite for greenhouse gases monitoring, *Appl. Optics*, 48, 6716–6733, 2009.

Labazuy, P., Gouhier, M., Harris, A., Guéhenneux, Y., Hervo, M., Bergès, J-C., Cacault, P., Rivet, S.: Near real-time monitoring of the April-May 2010 Eyjafjallajökull ash cloud: an example of a web-based, satellite data-driven, reporting system. *Int. J. of Environment and Pollution*, 48, 262 - 272, 2012.

Lapinski, A., J. Spanget-Larsen, J. Waluk et J. G. Radziszewski, “Vibrations of nitrous oxide : Matrix isolation Fourier transform infrared spectroscopy of twelve N₂O isotopomers”, *J. Chem. Phys.*, 115, 1757-1764, 2001.

Lawrence, J. R. and Gedzelman, S. D.: Low stable isotope ratios of tropical cyclone rains, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 527–530, 1996.

Lawrence, J. R., Gedzelman, S. D., Zhang, X., and Arnold, R.: Stable isotope ratios of rain and vapor in 1995 hurricanes, *J. Geophys. Res.*, 103, 11381–11400, 1998.

Lawrence, J. R., Gedzelman, S. D., Gamache, J., and Black, M.: Stable isotopologue ratios: Hurricane Olivia, *J. Atmos. Chem.*, 41, 67–82, 2002.

Lawrence, J. R., and Gedzelman, S. D.: Tropical ice core isotopes: Do they reflect changes in storm activity, *Geophys. Res. Lett.*, 30, doi:10.1029/2002GL015906, 2003.

Le Treut, H., Somerville, R., Cubasch, U., Ding, Y., Mauritzen, C., Mokssit, A., Peterson, T., and Prather, M.: Historical Overview of Climate Change, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., and Miller, H. L., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

Lefebvre-Brion, H., et R. W. Field, "Perturbations in the spectra of diatomic molecules", Academic Press, San Diego (1986).

Lenoble, J., *Atmospheric radiative transfer*, A. Deepak publications, 1993.

Levin, Z. and Lindberg, J. D.: Size distribution, chemical composition and optical properties of urban and desert aerosols in Israel, *J. Geophys. Res.*, 8, 6941–6950, 1979.

Linder, J., R. A. Loomis, J. J. Klassen et S. R. Leone, "A laser photolysis time resolved Fourier transform infrared emission study of OH($X^2\Pi, v$) produced in the reaction of alkyl radicals with O(3P)", *J. Chem. Phys.*, 108, 1944-1952, 1998.

Liou, K. N., *An introduction to atmospheric radiation*, International Geophysics series, Academic press, 2002.

Longtin, D. R., Shettle, E. P., Hummel, J. R., and Pryce, J. D.: *A Wind Dependent Desert Aerosol Model: Radiative Properties*, AFGL-TR-88- 0112, Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom AFB, MA, 1988.

Lopez, J., V. Tarnovsky, M. Gutkin et K. Becker, "Electron-impact ionisation of NO, NO₂ and N₂O", *International J. of Mass Spectrometry*, 225, 25-37, 2002.

Lucarini, V., J.J. Saarinen, K.-E. Peiponen E.M. Vartiainen, *Kramers–Kronig Relations in Optical Materials Research*, Springer Series in Optical Sciences (2004).

Maeda, A., T. Hirao, P. F. Bernath, et T. Amano, "Submillimeter-Wave spectroscopy of TiCl in the ground electronic state", *J. Mol. Spectrosc.*, 210, 250-257, 2001.

Marchuk, G. I., G. A. Mikhailov, M. A. Nazaraliev, R. A. Darbinjan, B. A. Kargin, B. S. Elepov, *the Monte Carlo methods in atmospheric optics*, Springer Series in optical sciences, 12, 1980.

Martin, P. A., et G. Guelachvili, "Modulation and selective detection of transient species in high resolution FTS", *Spectrochimica Acta A*, 51, 1117-1125, 1995.

Masiello, G., C. Serio, T. Deleporte, H. Herbin, P. Di Girolamo, C. Champollion, A. Behrendt, V. Wulfmeyer et C. Flamant, "Comparison of IASI water vapor products over complex terrain COPS campaign data", *Meteorologische Zeitschrift*, 22, 471-487, 2013.

- Mason, S. A., Trentmann, J., Winterrath, T., Yokelson, R. J., Christian, T. J., Carlson, L. J., Warner, T. R., Wolfe, L. C., and Andreae, M. O.: Intercomparison of two box models of the chemical evolution in biomass-burning smoke plumes, *J. Atmos. Chem.*, 55, 273–297, 2006.
- Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Landais, A., Stievenard, M., Johnsen, S. J., White, J. W. C., Werner, M., Sveinbjornsdottir, A., and Fuhrer, K.: GRIP Deuterium excess reveals rapid and orbital-scale changes in Greenland moisture origin, *Science*, 309, 118–121, 2005.
- Mauzerall, D. L., Logan, J. A., Jacob, D. J., Anderson, B. E., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., Heikes, B., Sachse, G. W., Singh, H., and Talbot, B.: Photochemistry in biomass burning plumes and implications for tropospheric ozone over the tropical South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 103, 19 281–19 282, 1998.
- Mei, L., L. Yang, D. Wang, B. Yin, J. Hu et S. Yin, “Nitrous oxide production and consumption in serially diluted soil suspensions as related to in situ N₂O emission in submerged soils”, *Soil Biology and Biochemistry*, 36, 1057-1066, 2004.
- Millington, S. C., Saunders, R. W., Francis, P. N., and Webster, H. N.: Simulated volcanic ash imagery: a method to compare NAME ash concentration forecasts with SEVIRI imagery for the Eyjafjallajökull eruption in 2010, *J. Geophys. Res.*, 117, D00U17, 2012.
- Mishchenko, M. I., L. D. Travis, et D.W. Mackowski, T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfert*, 55, 535-575, 1996.
- Mishchenko, M. I., J. W. Hovenier and L. D. Travis, *Light Scattering by Nonspherical Particles : Theory, Measurements, and Applications*, Academic Press, 2000.
- Mooney, T. and Knacke, R. F.: Optical constants of chlorite and serpentine between 2.5 and 50 μm , *Icarus*, 64, 493–502, 1985.
- Moran, T. F., et W. H. Hamill, “Cross sections for ion-permanent dipole reactions by mass spectrometry”, *J. Chem. Phys.*, 39, 1413-1422, 1963.
- Moyer, E. J., Irion, R. W., Yung, Y. L., and Gunson, M. R.: ATMOS stratospheric deuterated water vapour and implications for troposphere-stratosphere transport, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2385, 1996.
- Namiki, K., S. Saito, J. S. Robinson et T. C. Steimle, “The pure rotational spectra of TiO($X^3\Delta$) and TiN($X^2\Sigma^+$)”, *J. Mol. Spectrosc.*, 191, 176-182, 1998.
- Nielsen, H. H., “The Vibration-Rotation energies of molecules”, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 90-136, 1951.
- Parol, F., Buriez J. C., Brogniez G., Fouquart, Y.: Information Content of AVHRR Channels 4 and 5 with Respect to the Effective Radius of Cirrus Cloud Particles. *J. Appl. Meteor.*, 30, 973–984, 1991.

- Pearson, R., T. Sullivan et L. Frenkel, "Microwave spectrum and molecular parameters for $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ ", *J. Mol. Spectrosc.*, 34, 440-449, 1970.
- Petri, C., Warneke, T., Jones, N., Ridder, T., Messerschmidt, J., Weinzierl, T., Geibel, M., and Notholt, J.: Remote sensing of CO₂ and CH₄ using solar absorption spectrometry with a low resolution spectrometer, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 1627–1635, 2012
- Peyridieu, S., Chédin A., Tanré D., Capelle V., Pierangelo C., Lamquin N. and Armante R. Saharan dust infrared optical depth and altitude retrieved from AIRS : a focus over North Atlantic - Comparison to MODIS and CALIPSO. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1953-1967, 2010.
- Pibel, C. D., E. Sirota, J. Brenner et H. L. Dai, "Nanosecond time-resolved FTIR emission spectroscopy: monitoring the energy distribution of highly vibrational excited molecules during collisional deactivation", *J. Chem. Phys.*, 108, 1297-1300, 1998.
- Pickering, K. E., et al., Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A, *J. Geophys. Res.*, 101, 23993–24012, 1996.
- Picqué, N., "Wide-band spectroscopic investigation of the state-to-state dependence of the ArH^+ ion average mobility in Ar/He plasma", *Chem. Phys. Lett.*, 310, 183-188, 1999.
- Picqué, N., et G. Guelachvili, "High-information time-resolved Fourier transform spectroscopy at work", *Appl. Opt.*, 39, 3984-3990, 2000.
- Poisson, N., M. Kanakidou, and P. J. Crutzen, Impact of nonmethane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modeling results, *J. Atmos. Chem.*, 36, 157– 230, 2000.
- Pollack, J. B., Toon, O. B., and Khare, B. N.: Optical properties of some terrestrial rocks and glasses, *Icarus*, 19, 372–389, 1973.
- Pollock, C. R., F. R. Petersen, D. A. Jennings, J. S. Wells et A. G. Maki, "Absolute frequency measurements of the $00^0_2-00^0_0$, $20^0_1-00^0_0$ et $12^0_1-00^0_0$ bands of N_2O heterodyne spectroscopy", *J. Mol. Spectrosc.*, 107, 62-71, 1984.
- Pozzer, A., P. Jöckel, H. Trost, R. Sander, L. Ganzeveld, A. Kerkweg, and J. Lelieveld, Simulating organic species with the global atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESSy1: A comparison of model results with observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2527– 2550, 2007.
- Prata, A. J.: Infrared radiative transfer calculations for volcanic ash clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 16, 1293–1296, 1989a.
- Prata, A. J.: Observation of volcanic ash clouds using AVHRR-2 radiances, *Int. J. Remote Sens.*, 10, 751–761, 1989b.
- Prata, A. J., and Grant, I. F.: Retrieval of microphysical and morphological properties of volcanic ash plumes from satellite data: Application to Mt. Ruapehu, New Zealand., *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 127, 2153 – 2179, 2001.

- Prata, A. J., G. Bluth, W. Rose, D. Schneider, and A. Tupper : Comments on “Failures in detecting volcanic ash from a satellite-based technique,” *Remote Sens. Environ.*, 78, 341–346, 2001.
- Prata, A. J., and C. Bernardo, Retrieval of volcanic SO₂ column abundance from Atmospheric Infrared Sounder data, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D20, 2007
- Prata, A. J., and Kerkmann, J.: Simultaneous retrieval of volcanic ash and SO₂ using MSG-SEVIRI measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L05813, 2007.
- Prata, A. J. and Tupper, A. T.: Aviation hazards from volcanoes: the state of the science, *Nat. Hazards*, 51, 239–244, 2009.
- Prata, F. J. and Prata, A. T.: Eyjafjallajökull volcanic ash concentrations determined using SEVIRI measurements, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2011JD016800, 2012.
- Ram, R. S., et P. F. Bernath, “Fourier transform infrared emission spectroscopy of the C⁴Δ-X⁴Φ, G⁴Φ-X⁴Φ, and G⁴Φ-C⁴Δ systems of TiCl”, *J. Mol. Spectrosc.*, 186, 113-130, 1997.
- Ram, R. S., A. G. Adam, W. Sha, A. Tsouli, J. Liévin et P. F. Bernath, “The electronic structure of ZrCl”, *J. Chem. Phys.*, 114, 3977-3987, 2001.
- Ram, R. S., P. F. Bernath et S. P. Davis, “Infrared emission spectroscopy of the [10.5]⁵Δ-X⁵Δ system of VF”, *J. Chem. Phys.*, 116, 7035-7039, 2002.
- Remer, L. A., Y. J. Kaufman, D. Tanré, S. Mattoo, D. A. Chu, J. V. Martins, R.-R. Li, C. Ichoku, R. C. Levy, R. G. Kleidman, T. F. Eck, E. Vermote, and B. N. Holben, The MODIS Aerosol Algorithm, Products, and Validation., *J. Atmos. Sci.*, 62, 947–973, 2005.
- Richard, E., et al., in *Proceedings of 14th AMS Conference on Mountain Meteorology*, Lake Tahoe, USA, 2010.
- Rinsland, C. P., G. Dufour, C. D. Boone, P. F. Bernath, L. Chiou, P.-F. Coheur, S. Turquety, and C. Clerbaux, Satellite boreal measurements over Alaska and Canada during June– July 2004: Simultaneous measurements of upper tropospheric CO, C₂H₆, HCN, CH₃Cl, CH₄, C₂H₂, CH₃OH, HCOOH, OCS, and SF₆ mixing ratios, *Global Biogeochem. Cycles*, 21, GB3008, 2007a.
- Rinsland, C. P., P.-F. Coheur, H. Herbin, C. Clerbaux, C. Boone, P. Bernath et L. S. Chiou, "Detection of elevated middle and upper tropospheric H₂O₂ mixing ratios in ACE subtropical infrared solar occultation spectra", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 107, 340-348, 2007b.
- Rinsland, C. P., E. Mahieu, L. Chiou et H. Herbin, "First ground-based infrared solar absorption measurements of free tropospheric methanol (CH₃OH): Multidecade infrared time series from Kitt Peak : Trend, seasonal cycle, and comparison with previous measurements", *Journal of Geophysical Research*, 114, D04309, 2009.

- Rodgers, C. D.: Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice, World Sci., Hackensack, N. J., 2000.
- Romanini, D., et K. K. Lehman, "Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta", *J. Chem. Phys.*, 99, 6287-6301, 1993.
- Rothman, L. S., D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, J. K. Chance et al., "The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 96, 139-204, 2005.
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, A., Chris Benner, D., Bernath, P. F., Birk, M., et al.: The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, *J. Quantitative Spectrosc. Rad. Transfer*, 110, 533-572, 2009.
- Roush, T., Pollack, J., and Orenberg, J.: Derivation of midinfrared (5-25 μm) optical constants of some silicates and palagonite, *Icarus*, 94, 191-208, 1991.
- Roux, F., D. Cerny et J. Vergès, "High resolution Fourier spectroscopy of $^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$ infrared emission spectrum : Analysis of the $\text{B}^{\prime} \ ^3\Sigma_u^- - \text{B} \ ^3\Pi_g$ system", *J. Mol. Spectrosc.*, 94, 302-308, 1982.
- Roux, F., F. Michaud et J. Vergès, "High resolution Fourier spectrometry of $^{14}\text{N}_2$ infrared emission spectrum : Extensive analysis of the $\text{B}^3\Pi_g - \text{A}^3\Sigma_u^+$ system", *J. Mol. Spectrosc.*, 97, 253-265, 1983.
- Sahu, L. K., and S. Lal, Characterization of C2-C4 NMHCs distributions at a high altitude tropical site in India, *J. Atmos. Chem.*, 54, 161-175, 2006.
- Sakai, Y., K. Mogi et E. Miyoshi, "Theoretical study of low-lying electronic states of TiCl and ZrCl ", *J. Chem. Phys.*, 111, 3989-3994, 1999.
- Sawada, S., and T. Totsuka, Natural and anthropogenic sources and fate of atmospheric ethene, *Atmos. Environ.*, 20, 821-832, 1986.
- Schermaul, R., R. C. M. Learner, D. A. Newnham, R. G. Williams, J. Ballard, N. F. Zobov, D. Belmiloud et J. Tennyson, "The water vapor spectrum in the region 8 600-15 000 cm^{-1} : Experimental and theoretical studies for a new spectral line database: I. Laboratory Measurements", *J. Mol. Spectrosc.*, 208, 32-42, 2001.
- Schlüssel, P., Hultberg, T.H., Phillips, P.L., T. August, T. & Calbet, X., The operational IASI Level 2 processor. *Adv. Space Res.*, 36, 982, 2005.
- Schmetz, J., Pili, P., Tjemkes, S., Just, D., Kerkmann, J., Rota, S., Ratier, A., An introduction to Meteosat Second Generation (MSG), *B. Am. Meteorol. Soc.*, 977-992, 2002.
- Schneider, D. J., Rose, W. I., and Kelley, L. : Tracking of 1992 eruption clouds from Crater Peak vent of Mount Spurr Volcano, Alaska, using AVHRR: in Keith, T. E. C., (ed.), *The*

1992 eruptions of Crater Peak vent, Mount Spurr Volcano, Alaska, U.S. Geological Survey Bulletin B, 2139, 27-36, 1995.

Shang, J., J. Qi, L. Li et A. M. Lyyra, "The Perturbation between the $G^1\Pi_g$ and $2^1\Delta_g$ States of $^7\text{Li}_2$ ", *J. Mol. Spectrosc.*, 203, 255-263, 2000.

Shen, J., X. Cai, Algorithm of numerical calculation on Lorentz Mie theory, *Progress in Electromagnetics Research Symposium* 2005.

Shengfu, Y., M. R Canagaratna, S. K. Witosky, S. L. Coy, J. I. Steinfeld, R. W. Field et A. A. Kachanov, "Intensity measurements and collision-broadening coefficients for the oxygen A band measured by intracavity laser absorption spectroscopy", *J. Mol. Spectrosc.*, 201, 188–197, 2000.

Shettle, E. P. and Fenn, R. W.: Models for the aerosols of the lower atmosphere and the effects of humidity variations on their optical properties, AFGL-TR-79-0214, 1979.

Sigmarsson, O., Óskarsson, N., Þórðarson P., Larsen G., and Höskuldsson, A., Preliminary interpretations of chemical analysis of tephra from Eyjafjallajökull volcano, Institute of Earth Sciences - Nordic Volcanological Institute, 2, avril 2010.

Silvester, P.P., et R.L. Ferrari, *Finite Elements for Electrical Engineers*, Cambridge Univ. Press, New York, 1996.

Smith, R.B.: Deuterium in North Atlantic storm tops, *J. Atmos. Sci.*, 49, 2041–2057, 1992.

Sokolik, I. N., Andronova, A., and Johnson, T. C.: Complex refractive index of atmospheric dust aerosols, *Atmos. Environ.*, 27, 2495–2502, 1993.

Solberg, S., C. Dye, N. Schmidbauer, A. Herzog, and R. Gehrig, Carbonyls and nonmethane hydrocarbons at rural European sites from Mediterranean to the Arctic, *J. Atmos. Chem.*, 25, 33– 66, 1996.

Sorokin, E., et I. T. Sorokina, "Tunable diode-pumped continuous-wave $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ laser", *Applied Phys. Lett.*, 80, 3289-3291, 2002.

Sorokina, I. T., " Cr^{2+} -doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics", *Opt. Materials*, 26, 395, 2004.

Sorokina, I. T., E. Sorokin, A. Di Lieto, M. Tonelli, R. H. Page et K. I. Schaffers, "Efficient broadly tunable continuous-wave $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ laser", *J. Opt. Soc. Am. B*, 18, 926-930, 2001.

Spurr, R. J. D., VLIDORT: A linearized pseudo-spherical vector discrete ordinate radiative transfer code for forward model and retrieval studies in multilayer multiple scattering media, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 102, 316-342, 2006.

Stamnes, K., and Henri Dale, A New Look at the Discrete Ordinate Method for Radiative Transfer Calculations in Anisotropically Scattering Atmospheres. II: Intensity Computations. *J. Atmos. Sci.*, 38, 2696–2706, 1981.

Stohl, A., Characteristics of atmospheric transport into the Arctic troposphere, *J. Geophys. Res.*, 111, D11306, 2006.

Straub, H. C., P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith et R. F. Stebbings, “Absolute partial cross sections for electron impact ionisation of H₂, N₂ and O₂ from threshold to 1000 eV”, *Phys. Rev. A*, 54, 2146-2153, 1996.

Strong, M., Scharp, Z. D., and Gutzler, D. S.: Diagnosing moisture transport using D/H ratios of water vapor, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L03404, 2007.

Thomas, G. E., Bass, S. F., Grainger, R. G., and Lambert, A.: Retrieval of aerosol refractive index from extinction spectra with a damped harmonic-oscillator band model, *Appl. Optics*, 44, 1332–1341, 2005.

Thomas, H. E. and Watson, I.M. : Observations of volcanic emissions from space: current and future perspectives, *Natural Hazards*, 54, 323-354, 2010.

Toth, R. A., “Frequencies of N₂O in the 1100 to 1440 region”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 3, 1263-1281, 1986.

Toth, R. A. , “N₂O vibration-rotation parameters derived from measurements in the 900-1090 and 1580-2380 cm⁻¹ region”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 4, 357-374, 1987.

Toth, R. A., “Line-frequency measurements and analysis of N₂O between 900 and 4700 cm⁻¹”, *Applied Opt.*, 30, 5289-5315, 1991.

Toth, R. A., “ ν_1 - ν_2 , ν_3 - ν_2 , ν_1 , and ν_3 bands of H₂¹⁶O : line positions and strengths”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 10, 2006-2029, 1993.

Toth, R. A., “Line positions and strengths of N₂O between 3515 and 7800 cm⁻¹”, *J. Mol. Spectrosc.*, 197, 158-187, 1999.

Trentmann, J., Yokelson, R. J., Hobbs, P. V., Winterrath, T., Christian, T. J., Andreae, M. O., and Mason, S. A.: An analysis of the chemical processes in the smoke plume from a savanna fire, *J. Geophys. Res.*, 110, D12301, 2005.

Trogler, W. C., “Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide”, *Coord. Chem. Rev.*, 187, 303-327, 1999.

Tupper, A., Carn, S., Davey, J., Kamada, Y., Potts, R., and Prata, F.: An evaluation of volcanic cloud detection techniques during recent significant eruption in the western Ring of Fire, *Remote Sens. Environ.*, 91, 27–46, 2004.

Ubachs, W., G. Meyer, J. J. Ter Meulen et A. Dymanus, “High-resolution spectroscopy on the c¹Π-a¹Δ transition in NH”, *J. Mol. Spectrosc.*, 115, 88-104, 1986.

Uppala, S., et al.: The ERA-40 re-analysis, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 131, 2961–3012, 2005.

- Valks, P., G. Pinardi, A. Richter, J.-C. Lambert, N. Hao, D. Loyola, M. Van Roozendaal, and S. Emmadi, Operational total and tropospheric NO₂ column retrieval for GOME-2, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 1491–1514, 2011.
- Van Damme, M., L. Clarisse, C. L. Heald, D. Hurtmans, Y. Ngadi, C. Clerbaux, A. J. Dolman, J. W. Erisman, and P. F. Coheur, Global distributions, time series and error characterization of atmospheric ammonia (NH₃) from IASI satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2905–2922, 2014.
- Van de Hulst, H. C., *Light Scattering by Small Particles*. Dover Books on Physics, 1957.
- Vrakking, M. J. J., et Y. T. Lee, “Lifetimes of Rydberg states in zero-kinetic-energy experiments. I. Electric field induced and collisional enhancement of NO predissociation lifetimes”, *J. Chem. Phys.*, 102, 8818-8832, 1995.
- Vrakking, M. J. J., “Lifetimes of Rydberg states in PFI-ZEKE experiments”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 355, 1693-1696, 1997.
- Walch, S. P., et W. A. Goddard, “Dipole moments and electric field gradients for correlated wave functions of NO : the X²Π, A²Σ⁺ and D²Σ⁺ states”, *Chem. Phys. Lett.*, 33, 18-24, 1975.
- Wang, H., Shi, G., Li, S., Li, W., Wang, B., and Huang, Y.: The impact of optical properties on radiative forcing due to dust aerosols, *Adv. Atmos. Sci.*, 23, 431–441, 2006.
- Watson, I. M., Realmuto, V. J., Rose, W. I., Prata, A. J., Bluth, G. J. S., Gu, Y., Bader, C. E., and Yu, T.: Thermal infrared remote sensing of volcanic emissions using the moderate resolution imaging spectroradiometer, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 135, 75–89, 2004.
- Webley, P. W., Steensen, T., Stuefer, M., Grell, G., Freitas, S., and Pavolonis, M.: Analyzing the Eyjafjallajökull 2010 eruption using satellite remote sensing, lidar and WRF-Chem dispersion and tracking model, *J. Geophys. Res.*, 117, D00U26, 2012.
- Webster, C. R. and Heymsfield, A. J.: Water isotopologue ratios D/H, 18O/16O, 17O/16O in and out of clouds map dehydration pathways, *Science*, 302, 1742–1745, 2003.
- Wen, S., and Rose, W. I.: Retrieval of sizes and total masses of particles in volcanic clouds using AVHRR channels 4 and 5, *J. Geophys. Res.*, 99, 5421–5431, 1994.
- Wespes, C., D. Hurtmans, H. Herbin, B. Barret, S. Turquety, J. Hadji-Lazaro, C. Clerbaux et P.-F. Coheur, "Satellite measurements of nitric acid global distributions in the troposphere and the stratosphere", *Journal of Geophysical Research*, 112, D13311, 2007.
- Whitford, B. G., K. J. Siemsen, H. D. Riccius et G. R. Hanes, “Absolute frequency measurements of N₂O laser transitions”, *Opt. Commun.*, 14, 70-74, 1975.
- Wittrock, F., Richter, A., Oetjen, H., Burrows, J. P., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Volkamer, R., Beirle, S., Platt, U., and Wagner, T.: Simultaneous global observations of glyoxal and formaldehyde from space, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L16804, 2006.

Worden, J., Bowman, K., Noone, D., Beer, R., Clough, S., Eldering, A., Fisher, B., Goldman, A., Gunson, M., Herman, R., Kulawik, S. S., Lampel, M., Luo, M., Osterman, G., Rinsland, C., Rodgers, C., Sander, S., Shephard, M., and Worden, H.: Tropospheric Emission Spectrometer observations of the tropospheric HDO/H₂O ratio: Estimation approach and characterization, *J. Geophys. Res.*, 111, doi:10.1029/2005JD006606, 2006.

Worden, H.M., Logan, J.A., Worden, J.R., Beer, R., Bowman, K., Clough, S.A., Eldering, A., Fisher, B.M., Gunson, M.R., Herman, R.L., Kulawik, S.S., Lampel, M.C., Luo, M., Megretskaia, I.A., Osterman, G.B., Shephard, M.W., Comparisons of Tropospheric Emission Spectrometer (TES) ozone profiles to ozonesondes: Methods and initial results. *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD007258, 2007a.

Worden, J., Noone, D., Bowman, K., Beer, R., Clough, S., Eldering, A., Fisher, B., Gunson, M., Goldman, A., Herman, R., Kulawik, S. S., Lampel, M., Osterman, G., Rinsland, C., Rodgers, C., Sander, S., Shephard, M., Webster, C. R. and Worden, H.: Importance of rain evaporation and terrestrial sources in the tropical water cycle, *Nature*, 445, 528–532, 2007b.

X. Yan et al., *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 135, 1788-1800, 2009.

Yang, P., et K. N. Liou, An efficient algorithm for truncating spatial domain in modeling light scattering by finite-difference technique, *J. Comput. Phys.*, 140, 346-369, 1998.

Ye, J., L.-S. Ma et J. L. Hall, “Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 15, 6-15, 1998.

Yerle, R., “TiH in M-type stars and sunspots”, *Astron. Astrophys.*, 73, 346-351, 1979.

Yokelson, R. J., Bertschi, I. T., Christian, T. J., Hobbs, P. V., Ward, D. E., and Hao, W. M.: Trace gas measurements in nascent, aged, and cloud-processed smoke from African savanna fires by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR), *J. Geophys. Res.*, 108, 8478, 2003.

Yu, T., Rose, W. I., and Prata, A. J.: Atmospheric correction for satellite-based volcanic ash mapping and retrievals using split window IR data from GOES and AVHRR, *J. Geoph. Res.*, 107, 4311, 2002.

Zahn, A., Franz, P., Bechtel, C., Groo, J.-U., and Röckmann, T.: Modelling the budget of middle atmospheric water vapour isotopologues, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2073–2090, 2006.

Zakharov, V. I., Imasu, R., Gribanov, K. G., Hoffmann, G., and Jouzel, J.: Latitudinal distribution of the deuterium to hydrogen ratio in the atmospheric water vapour retrieved from IMG/ADEOS data, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L12104, 2004.

Zehner C., Monitoring Volcanic Ash from Space, Proceedings of the ESA-EUMETSAT workshop on the 14 April to 23 May 2010 eruption at the Eyjafjoll volcano, South Iceland. Frascati, Italy, 26-27 May 2010. ESA-Publication STM-280. doi:10.5270/atmch-10-01, 2010.

Zhang, Z., P. Yang, G. Kattawar, H.-L. Huang, T. Greenwald, J. Li, B. A. Baum, D. K. Zhou, Y. Hu, A fast infrared radiative transfer model based on the adding–doubling method for hyperspectral remote-sensing applications, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 105, 243-263, 2007.

Ziurys, L. M., A. J. Apponi et T. G. Phillips, “Exotic fluoride molecules in IRC +10216: Confirmation of AlF and searches for MgF and CaF”, *Astrophys. J.*, 433, 729-732, 1994.

Zobov, N. F., D. Belmiloud, O. L. Polyansky, J. Tennyson, S. V. Shirin, M. Carleer, A. Jenouvrier, A.-C. Vandaele, P. F. Bernath, M. F. Mérienne et R. Colin, “The near ultraviolet rotation-vibration spectrum of water”, *J. Chem. Phys.*, 113, 1546-1552, 2000.

Résumé :

De par ses nombreuses implications sur le climat, la météorologie ou la santé, l'étude de la composition de l'atmosphère terrestre est désormais un domaine de recherche d'envergure, qui la place au cœur des enjeux sociétaux. En effet, l'impact de l'activité humaine est avéré et se traduit notamment à l'échelle locale par l'émission de polluants gazeux et particulaires qui détériorent la qualité de l'air, et de façon globale par l'augmentation des concentrations des gaz à effet de serre. La surveillance de l'atmosphère et de son évolution requiert la combinaison d'observations *in-situ*, ou à distance que ce soit par avions, ballons ou satellites. Ces dernières reposent sur la compréhension, la modélisation et l'analyse de l'interaction rayonnement-matière. Ainsi, la présentation de mes activités sur ce thème sera l'occasion de parcourir différents domaines de recherche théoriques ou expérimentaux, ayant tous en commun la spectroscopie Infrarouge à Haute Résolution Spectrale (SIHRS). Largement utilisée comme technique d'analyse dans diverses expériences de physique, de chimie ou de biologie, cette dernière apparaît également comme un puissant outil de diagnostic de l'atmosphère. D'abord cantonnée aux études de laboratoire, la SIHRS a connu depuis une vingtaine d'année un essor considérable en télédétection aussi bien depuis le sol que depuis l'espace. Aussi, nous aborderons ici trois aspects différents, mais complémentaires de l'exploitation des mesures infrarouges. Au laboratoire, tout d'abord, nous présenterons, la mise en œuvre de méthodes expérimentales de détection sélective et ultrasensible, ainsi que l'analyse de spectres afin de déterminer les paramètres moléculaires (positions, largeurs de raies et constantes ro-vibrationnelles) d'espèces gazeuse de courte durée de vie. D'autre part, nous proposerons le développement d'une méthode de détermination des propriétés optiques des aérosols. Dans une seconde partie, nous détaillerons les travaux réalisés en modélisation du transfert radiatif et en particulier les algorithmes sophistiqués qui ont été mis au point pour l'exploitation des mesures satellitaires (IMG, ACE-fts, IASI, TANSO-fts, IASI-NG), dans le but de restituer la composition gazeuse et particulaire de l'atmosphère, ainsi que leurs applications à l'étude des gaz traces (e.g. CH_3OH , C_2H_4 , HCOOH , PAN, SO_2), des aérosols d'origines désertique et volcanique ou encore de la vapeur d'eau. Enfin, nous présenterons un prototype instrumental destiné aux campagnes de mesures, dont les caractéristiques devraient permettre d'étendre l'utilisation de la SIHRS aux études locales dans les basses couches atmosphériques.

D'une manière générale, les travaux qui font l'objet de cette présentation ont participé à la démonstration de l'intérêt de la SIHRS pour les mesures atmosphériques et les observations satellitaires en particulier, dont la quantité et la qualité sont en progrès constant et qui serviront de base à mes projets de recherches futures.

Abstract :

Because of its many implications on climate, weather or human health, the study of the Earth's atmosphere composition is now a major field of research, which places it at the heart of societal issues. Indeed, the impact of human activity has been proven and results, at the local scale, in the emission of gaseous and particulate pollutants that deteriorate air quality, and globally by increasing the greenhouse gases concentrations. The monitoring of the atmosphere and its evolution requires the combination of *in-situ* measurements and remote sensing from aircraft, balloons or satellites. The latter are based on understanding, modelling and analysis of the radiation-matter interaction. Thus, the presentation of my work on this topic will be an opportunity to browse various experimental and theoretical research fields, all united by the High Spectral Resolution Infrared Spectroscopy (HSRIS). Widely used as an analytical technique in physics, chemistry or biology experiments, it also appears as a powerful diagnostic tool of the atmosphere. Initially confined to laboratory studies, the HSRIS has experienced over the last twenty years a considerable expansion in remote sensing. Also, we will discuss here, three different but complementary aspects of the infrared measurements. In the laboratory, firstly, we present the implementation of experimental methods for selective and sensitive detection, and spectral analysis to determine the molecular parameters (wavenumbers, linewidths, or ro-vibrational constants) of short-lived species. Then, we propose the development of a new method for determining the aerosols optical properties. In a second part, we will detail the works achieved in radiative transfer modelling and particularly the sophisticated algorithm that have been developed for the exploitation of satellite measurements (IMG, ACE-fts, IASI, TANSO-fts, IASI-NG), in order to retrieve the gaseous and particulate composition of the atmosphere, and their applications to the trace gases study (e.g. CH₃OH, C₂H₄, HCOOH, PAN, SO₂), desert dust, volcanic ash, or yet water vapour. Finally, we present an instrumental prototype designed for ground-based and field campaigns measurements, whose characteristics are expected to extend the use of HSRIS to the local scale and lower troposphere studies.

In general, the works that are presented here, have demonstrated the HSRIS capabilities for atmospheric measurements and especially from satellite observations. The quantity and quality of the latters are continually improving and will be the basis of my future research.