

Titre du projet : Mesure du continuum de la vapeur d'eau dans le proche infrarouge pour les applications atmosphériques

Volet : Recherche

Porteur du projet : D. Mondelain

Laboratoires impliqués : **LIPhy** (UMR 5588, UJF–CNRS)
LMD (UMR 8539, Polytechnique–CNRS)

Bilan du projet pour l'année/la période

Bilan d'activité (1 page max)

En plus des raies ro-vibrationnelles, le spectre d'absorption de la vapeur d'eau possède une composante dont l'absorption varie lentement avec la longueur d'onde et qui s'étend du domaine des micro-ondes jusqu'au visible : c'est ce que l'on nomme le continuum de la vapeur d'eau dont l'origine physique est sujette à débat depuis plusieurs décennies¹. Ce continuum est caractérisé par une dépendance quadratique en pression et une dépendance en température négative. Dans l'atmosphère, le continuum de la vapeur d'eau provient (i) de l'interaction entre deux molécules d'eau, c'est le « self-continuum » et (ii) de l'interaction d'une molécule d'eau avec une autre molécule (principalement N₂), c'est le « foreign-continuum ».

Récemment nous avons pu étendre les mesures de la section efficace du « self-continuum » de la vapeur d'eau dans la fenêtre de transparence à 2.1 μm et étudier sa dépendance en température. Pour cela nous avons utilisé deux spectromètres à haute sensibilité : (i) un instrument utilisant la technique CRDS récemment développé et fonctionnant avec une diode laser DFB émettant vers 2353 nm (soit 4250 cm^{-1}), (ii) un instrument fondé sur la technique OF-CEAS, mise au point dans notre équipe et brevetée. Dans ce dernier instrument, deux diodes laser DFB, émettant respectivement autour de 2117 nm (soit 4725 cm^{-1}) et 2325 nm (soit 4300 cm^{-1}), ont été installées successivement. Dans ce spectromètre OF-CEAS la température de la cellule d'absorption haute finesse peut être stabilisée à n'importe quelle température entre la température ambiante et 50°C ce qui nous a permis d'étudier la dépendance en température de la section efficace du « self-continuum ». L'absorption du « self-continuum » variant quadratiquement avec la pression de vapeur d'eau, la mesure de la section efficace du « self-continuum » a consisté à tracer la variation du fond continu de chaque spectre enregistré pour différentes pressions de vapeur d'eau, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Figure 1). Comme attendu, une dépendance purement quadratique de l'absorption avec $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est observée. La section efficace est ensuite obtenue à partir de la valeur du coefficient quadratique ajusté (Figure 2) avec une incertitude de seulement quelques pourcents, bien meilleure que les quelques mesures existantes.

Nos résultats (Figure 3) montrent que le modèle semi-empirique MT_CKD V2.5, très répandu dans les calculs de transfert radiatif, sous-estime d'environ 40% la section efficace dans le centre de la fenêtre et confirment également la très grande surestimation de la section efficace mesurée par spectrométrie à transformée de Fourier à température ambiante, déjà observée lors de notre travail précédent dans la fenêtre de transparence à 1.6 μm . La dépendance en température que nous avons obtenue (Figure 4) est très similaire à celle obtenue à plus haute température, entre 350 K et 472 K

¹ Shine KP, Ptashnik IV, Rädcl G., Surveys in Geophysics 2012;33:535–55.

par FTS et ce aux trois longueurs d'onde que nous avons étudiées. Cette dépendance suit une loi de la forme $\exp(-D_0/kT)$ sur toute la gamme de température soit sur plus de 170 K. Ceci peut être considéré comme une indication de l'importance du dimère stable de la vapeur d'eau dans l'absorption du continuum de la fenêtre à 2.1 μm , mais la connaissance insuffisante de la spectroscopie du dimère dans cette région du spectre ne nous permet pas d'établir une conclusion définitive.

Enfin nous avons également mesuré pour la première fois la section efficace du « foreign-continuum » de la vapeur d'eau à température ambiante vers 2353 nm. Cette mesure montre une sous-estimation du « foreign-continuum » d'un facteur 4.5 par le modèle MT_CKD (Figure 5). Cette mesure est cohérente avec les valeurs mesurées par FTS à des températures plus élevées pour lesquelles aucune dépendance en température n'a été observée.

Nous venons d'acquérir deux nouvelles diodes laser DFB émettant à 2210 et 2257 nm qui, couplées à notre spectromètre CRDS, vont permettre de compléter nos mesures du self-continuum. Grâce à un humidificateur d'air permettant de réguler précisément le taux d'humidité dans un flux d'air nous allons également étendre nos mesures du foreign-continuum dans la fenêtre de transparence à 2.1 μm . Toutes nos mesures effectuées dans les fenêtres de transparence à 1.6 μm et 2.1 μm seront ensuite intégrées dans la nouvelle version du code de transfert radiatif 4A/Op développé au LMD dont une nouvelle version est prévue dans les mois qui viennent. La forme sous laquelle nos résultats seront implémentés dans ce code reste encore à définir précisément avec R. Armante du LMD, responsable de 4AOp, avec qui nous collaborons.

Illustrations - avec légende et crédit (à envoyer également séparément)

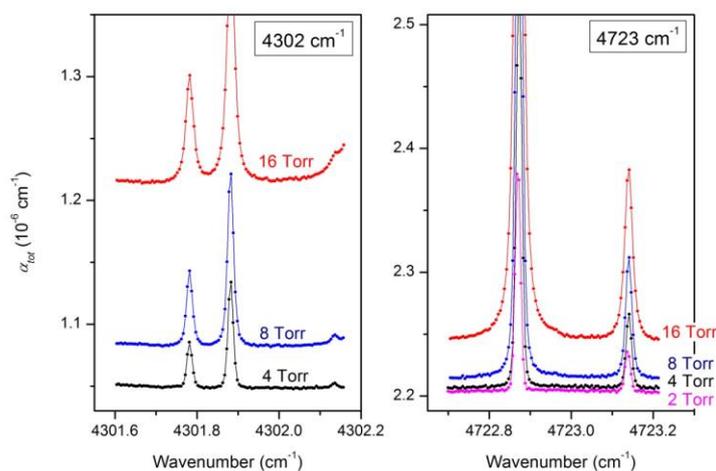


Figure 1. Dépendance en pression des spectres de vapeur d'eau pure enregistrés avec le spectromètre OF-CEAS autour de 4302 and 4723 cm^{-1} , montrant l'augmentation quadratique de la ligne de base due au « self-continuum » de la vapeur d'eau. La température des enregistrements était de 313.2 K.

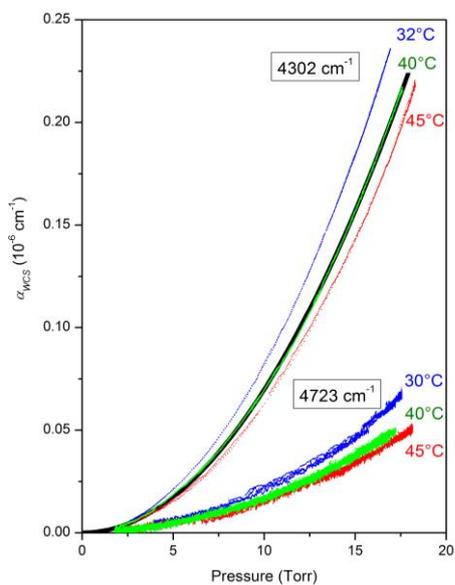


Figure 2. Dépendance en pression de l'absorption du "self-continuum" de la vapeur d'eau à 4302 and 4723 cm^{-1} pour différentes températures entre 303 et 318 K.

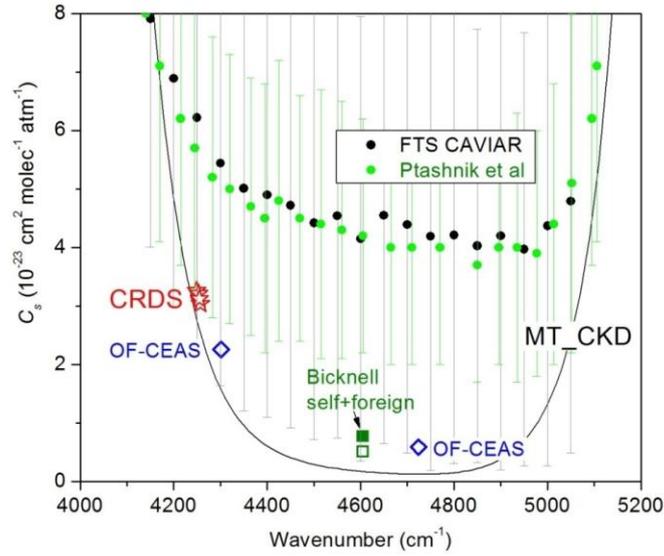


Figure 3. Dépendance spectrale de la section efficace du “self-continuum”, C_s , à température ambiante, dérivée du modèle MT_CKD V2.5, des mesures obtenues par FTS (CAVIAR + Ptashnik), par un interféromètre calorimétrique (Bicknell) et par CRDS et OF-CEAS (notre travail).

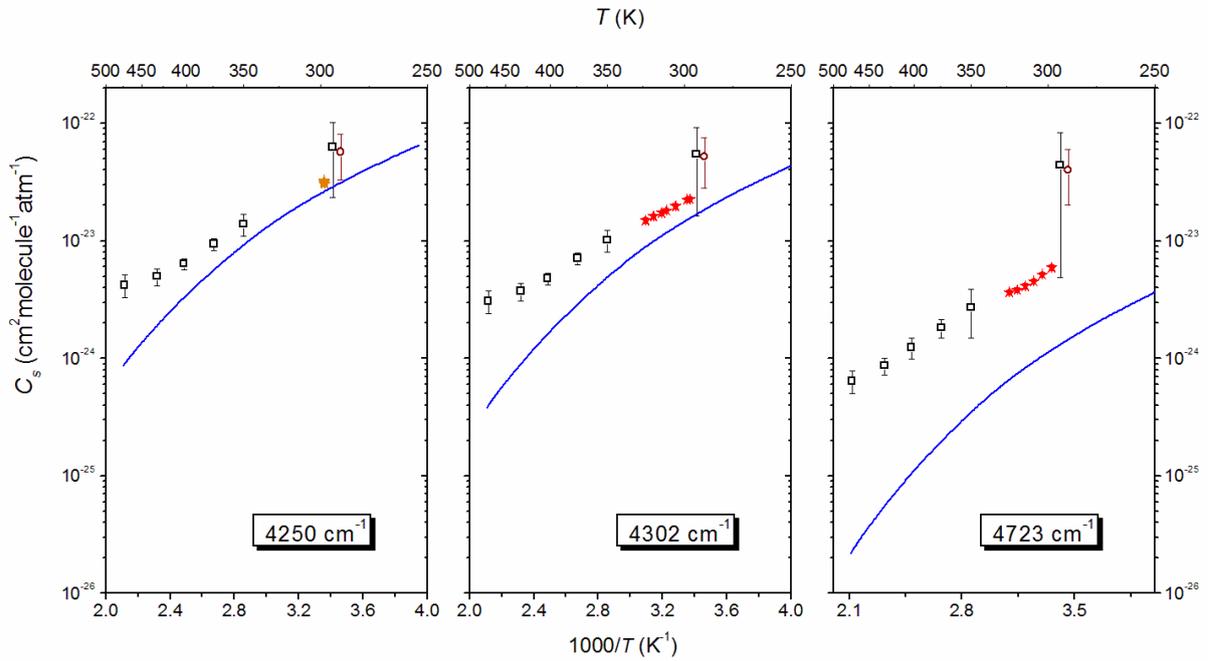


Figure 4. Dépendance en température des sections efficaces du “self-continuum” de la vapeur d'eau obtenues par CRDS et OF-CEAS (étoiles orange et rouges), par FTS (carrés noirs), par le modèle MT_CKD V2.5 (ligne bleue) à 4250, 4302 and 4723 cm^{-1} .

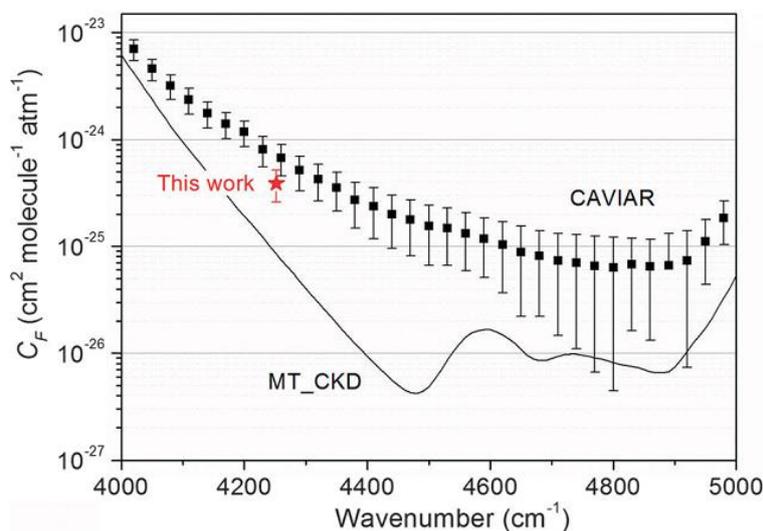


Figure 5. Dépendance spectrale du "foreign-continuum" de la vapeur d'eau, C_F , dérivé du modèle MT_CKD V2.5, à 296 K, mesuré par CRDS (étoile) à température ambiante et par FTS (carrés noirs) à 402 K.

Production scientifique (articles scientifiques, actes de congrès...)

- D. Mondelain, S. Vasilchenko, P. Cermak, S. Kassi, A. Campargue, *The self- and foreign-absorption continua of water vapor by cavity ring-down spectroscopy near 2.35 μm* , Phys. Chem. Chem. Phys. (2015) 17, 17762.
- I. Ventrillard, D. Romanini, D. Mondelain, A. Campargue, *Accurate measurements and temperature dependence of the water vapor self-continuum absorption in the 2.1 μm atmospheric window*, J. Chem. Phys. (2015) 143, 134304.
- D. Mondelain, Conférence invitée, XXth International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy (2015, Moscou, Russie). *The near IR water vapor absorption by CRDS: empirical line list and continuum*.
- D. Mondelain, S.S. Vasilchenko, S. Kassi, D. Romanini, I. Ventrillard, A. Campargue, Poster, The XVIIIth Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy, (2015, Tomsk, Russie). *The water self- and foreign- continua in the 2.3 and 1.6 μm atmospheric windows*.
- D. Mondelain, S. Vasilchenko, S. Kassi, D. Romanini, I. Ventrillard, A. Campargue, poster, The 24th Colloquium on High resolution Molecular Spectroscopy, (2015, Dijon, France). *The water self- and foreign-continua in the 2.3 and 1.6 μm atmospheric windows*.

Bilan financier succinct (avec suivant les cas : co-financements éventuels, équipements achetés, missions, recrutements divers, fonctionnements divers...)

En plus du financement OSUG de 15.5 keuros, nous avons obtenu un financement de la part du programme LEFE-ChAt sur deux ans pour un montant de 20 keuros. Grâce à ces financements nous avons acheté :

- 2 diodes laser DFB (9.7 keuros) qui vont permettre de compléter nos mesures de la section efficace du « self- et du foreign-continuum » (cf partie *Bilan d'activité*),
- du matériel (8.5 keuros) (régulateurs de débit, de pression, vannes, éléments Swagelok...) pour construire un humidificateur d'air pour la mesure de la section efficace du « foreign-continuum »,
- un modulateur acousto-optique (2 keuros) avec un traitement antireflet adapté à nos longueurs d'onde afin d'améliorer les caractéristiques de notre spectromètre CRDS,
- éléments optiques (2 keuros) (fibres, coupleurs, lentilles, montures...) pour coupler les différents sources laser à notre disposition (diodes laser DFB, VECSEL) au spectromètre CRDS.

Annexes si besoin ou lien sur des sites existants et pérennes jusqu'à la fin du Labex (2020)