LIEN ENTRE LES PROPRIETES CHIMIQUES ET OPTIQUES DES PARTICULES DESERTIQUES

L. Deschutter*[1,2], H. Herbin[2] et D. Petitprez[1]

[1]Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France
[2]Laboratoire d'Optique Atmosphérique, Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France
*Courriel de l'orateur : lise.deschutter@univ-lille.fr

TITLE

Link between the Chemical and Optical Properties of Aersols and applied to Desert Dust Particles.

ABSTRACT

An innovative numerical methodology for retrieving the Complex Refractive Index (CRI) has been developed at Lille University based on laboratory measurements of suspended particle extinction spectra and on a new algorithm, which associates the Mie theory, the single subtractive Kramers-Kronig relations and the optimal estimation method. Our main goal is to highlight the link between the optical properties and the chemical composition. This method has been applied to silica test particles and natural samples as volcanic ashes and dust particles.

RESUME

Une méthodologie numérique innovante de restitution des Indices Complexes de Réfraction (ICR) a été développée à l'Université de Lille. Cette méthode met en place une technique de mesure de spectres d'extinction de particules en suspension et d'un algorithme associant la théorie de Mie, les relations de Kramers-Kronig et une méthode d'estimation optimale. Notre objectif principal est de valider le lien entre les propriétés optiques et la composition chimique. Nos premiers résultats concernent les particules de silice et de carbonate de calcium, puis nous avons poursuivit sur des échantillons naturels de poussières désertiques.

KEYWORDS: Aerosols, Complex Refractive Index, Infrared and UV-Visible Spectrometer / **MOTS-CLÉS :** Aérosols, Indices Complexes de Réfraction, Spectromètres Infrarouge (IRTF) et UV-Visible

1. INTRODUCTION

1.1. Contexte

En fonction de leurs propriétés optiques, physico-chimiques et de leurs concentrations, les aérosols peuvent avoir un impact sur le réchauffement climatique en fonction de leur contribution positive ou négative sur le bilan radiatif de la Terre. Pour quantifier l'activité des aérosols, différentes techniques sont utilisées comme des appareils de détection basés au sol ou embarqués pour une observation à l'échelle globale. La télédétection permet de sonder l'atmosphère de manière quotidienne, continue et à haute résolution spatiale et spectrale. Les signaux infrarouges enregistrés par les spectromètres embarqués peuvent être utilisés pour détecter les aérosols, mais ils restent cependant peu exploités et principalement appliqués à la phase gazeuse. Cela s'explique par le manque de connaissances sur les propriétés optiques des aérosols. En effet afin de relier les données enregistrées par satellite à la composition chimique, la taille et la concentration des aérosols il est nécessaire d'utiliser l'Indice Complexe de Réfraction (ICR). Actuellement de nombreuses limitations sur la restitution de ces indices restent à prendre en compte dû à des mesures sur des matériaux massifs ainsi que sur une gamme spectrale limitée.

1.2. Objectifs

Pour interpréter les spectres infrarouges enregistrés par télédétection, notre objectif principal est de restituer l'indice de réfraction des aérosols à partir d'une méthodologie développée à l'Université de Lille par Herbin et al (2017) et Hubert et al (2017). Celle-ci est basée sur des mesures en laboratoire et une procédure numérique associant la théorie de Mie, les relations de Kramers-Kronig et une méthode d'estimation optimale. Après validation sur des particules de composition chimique pure : silice (SiO_2 amorphe et quartz) et carbonate de calcium ($CaCO_3$), la méthode est appliquée aux particules naturelles provenant de différents déserts.
En effet ces espèces chimiques sont les composés principaux des poussières désertiques qui est une famille de particules qui représente environ 35% en masse des émissions naturelles par an.

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2020-19759 Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

2. METHODE

Le montage expérimental est divisé en 3 blocs (Figure 1) : la génération d'aérosols, les spectromètres et la distribution granulométrique. Toutes les expériences sont effectuées à la température ambiante (T ≈ 293 K) et à la pression atmosphérique (p ≈ 1 013 hPa).

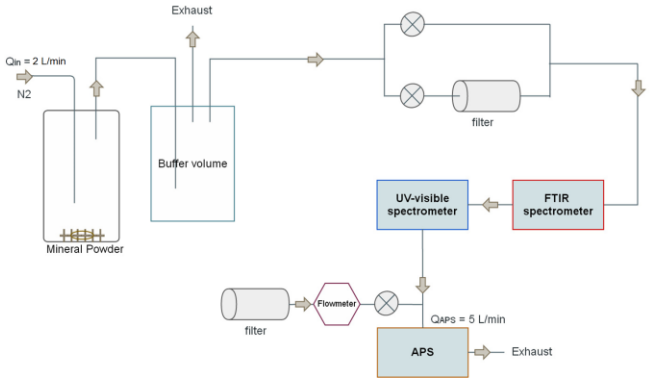

Figure 1. Dispositif expérimental composé d'un système de génération d'aérosol, d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), d'un spectromètre UV-visible et d'un Aerodynamic Particle Sizer (APS).

2.1. Génération des aérosols

Afin de générer des aérosols, les particules sous forme de poudre sont remises en suspension dans un récipient en verre. Une agitation continue de la poudre (entre 1g et 5g) est maintenue à l'aide d'un agitateur magnétique. Un flux total d'azote gazeux pur de 2L.min^{-1} est utilisé pour transporter les aérosols à travers l'ensemble du montage expérimental. Un volume tampon est placé à la sortie du récipient en verre afin de permettre un écoulement d'aérosol bien mélangé et homogène et d'éviter toute surpression dans l'installation. Afin de minimiser les pertes de particules, la longueur des tubes est la plus courte possible.

2.2. Caractérisation des aérosols

L'enregistrement des spectres d'extinction est réalisé par spectroscopie infrarouge et UV-visible. Après être générés les aérosols sont envoyés dans les cellules des spectromètres où l'intensité transmise est mesurée afin de calculer l'extinction :

$$I_{Extinction} = Log\ (I_0/I_{trans}) \qquad \text{Eq.1}$$

I_0 est l'intensité initiale du faisceau incident qui correspond à la mesure sans aérosols. I_{trans} est l'intensité mesurée par les spectromètres lorsque la concentration en aérosols est stable.

Un spectromètre UV-visible-NIR (UV-visible) (MAYA 2000 PRO, Ocean Optics), équipé d'un dispositif CCD (dispositif à couplage de charge) de 2068 x 70 pixels, est utilisé pour mesurer l'extinction dans la plage spectrale de 300 nm à 1 µm (environ de 9000 à 32500 cm^{-1}). Le faisceau, provenant de sources halogènes et de deutérium, est dirigé par des fibres optiques au travers des fenêtres de quartz vers une cellule à passage unique de 1 m avec des lentilles collimatées adaptées. Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF,Nicolet iS50 Thermo Scientific), équipé d'un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré) ou MCT (Tellurure de mercure-cadmium), est utilisé pour mesurer les spectres d'extinction infrarouge dans la région spectrale de 2500nn à 15000nm (650 à 4000 cm^{-1}). Le faisceau infrarouge, provenant d'une source Globar, est dirigé à travers des fenêtres en ZnSe (séléniure de zinc) dans une cellule multi passage de 10 m.
L'analyse granulométrique est effectuée à l'aide d'un granulomètre (APS) pour des tailles de particules comprises entre 0,523 et 20 µm de diamètre.

3. RESULTATS

Les spectres expérimentaux d'extinction de particules de quartz sont présentés dans la Figure 2 dans les régions 650 – 3800 cm^{-1} (IR) et 9000 – 45000 cm^{-1} (UV-Vis) avec pour résolution spectrale respectivement de 1 cm^{-1} et 1nm.
Dans la région de IR, les bandes peuvent être assignées à des modes de vibrations. A 1100 cm^{-1}, la bande intense d'absorption correspond à l'élongation asymétrique de la liaison silice-oxygène (Si-O). Cette bande correspond au maximum d'absorption et est liée de manière proportionnelle à la concentration en masse des aérosols présents dans la cellule, Hubert et al (2017). Les bandes moins intenses avant 900 cm^{-1} proviennent de l'élongation symétrique Si-O et du mode de vibration de Si-OH.

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2020-19759 Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

Le spectre UV-Visible ne montre qu'une seule oscillation principale, sans bande d'absorption marquée on peut supposer qu'elle est due à la diffusion des particules.

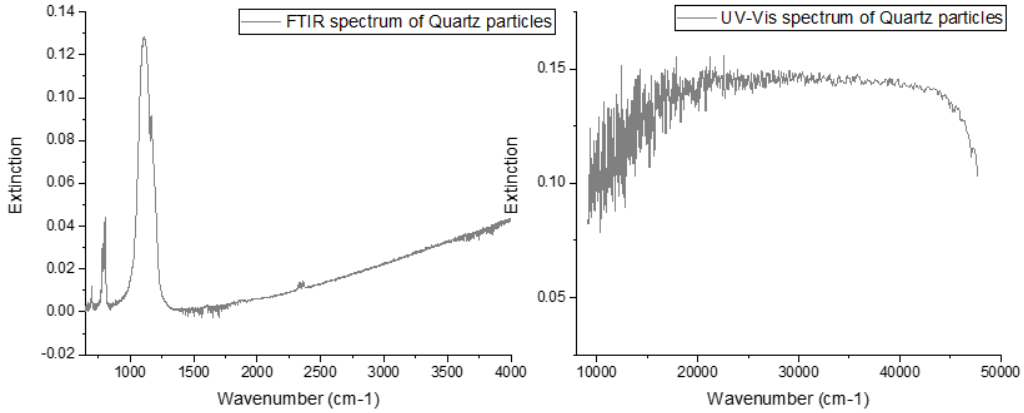

Figure 2. Spectres d'Extinction expérimentaux de particules de quartz obtenus par spectrométrie infrarouge et UV-Visible.

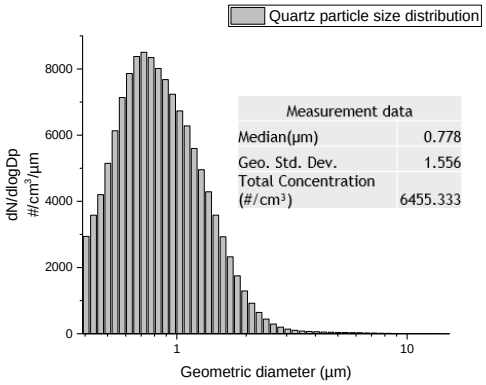

Figure 3. Distribution en taille de particules de quartz mesurée avec l'Aerodynamic Particle Sizer

La distribution granulométrique est présentée en Figure 3, on peut observer une distribution polydisperse de particules centrées à 0,77µm.

Les caractéristiques des bandes d'absorption (forme et fréquence) dépendent de la nature chimique des aérosols. La Figure 4 met clairement en avant cette différence entre la silice amorphe (Si monodisperse de diamètre 1µm, AngstromSphere) et cristalline (Si polydisperse, quartz, Sigma Aldrich). La position spectrale de la bande du $CaCO_3$ est également comparée à celle de la silice, la fréquence de la bande est différente et forme un pic plus large. Les spectres d'extinction dans l'IR sont donc spécifiques à la nature de l'aérosol ce qui donne accès à la composition chimique des composés.

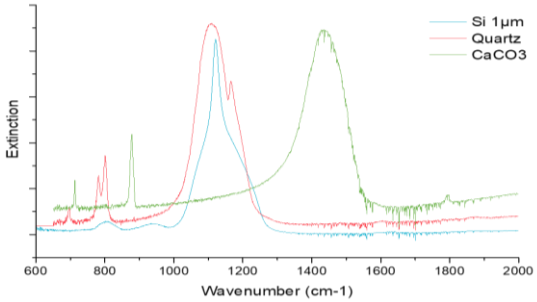

Figure 4. Comparaison des bandes infrarouges pour différents aérosols (l'extinction a été normalisée sur la bande la plus intense).

A la suite de l'enregistrement des spectres et de la distribution en taille avec des particules remise en suspension, un traitement mathématique est réalisé afin notamment de préparer les données pour l'inversion des spectres et la restitution des ICR. Les spectres d'extinction de l'IR et de l'UV-Vis sont interpolés sur le domaine de longueur d'onde non couvert par les spectromètres ce qui rend possible l'application de la relation de Kramers-Kroning nécessaire à la restitution des indices. L'ICR dépend de la longueur d'onde et est exprimé par une partie réelle n et imaginaire k (Eq.2).

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2020-19759 Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

$$\underline{m}(\lambda) = n(\lambda) + i\,k(\lambda) \qquad \text{Eq.2}$$

$\underline{m}$ l'indice complexe de réfraction à une longueur d'onde λ donnée

Le développement de l'algorithme a été réalisé par Herbin et *al* (2017), quelques étapes en sont détaillées ci-après (Figure 5). Dans un premier temps grâce aux spectres d'extinction enregistrés sur une large bande spectrale il est possible de faire une première estimation de k par la théorie de Rayleigh puis d'exprimer n en fonction de k par la relation de Kramers-Kronig. Dans un second temps, il est possible de calculer un spectre extinction à partir de la théorie de Mie, des indices estimés et de la distribution en taille obtenue lors des expériences. Finalement la différence entre ce spectre d'extinction calculé et celui obtenu expérimentalement est minimisée pour chaque longueur d'onde par une méthode d'estimation optimale faisant varier les ICR. Lorsque la boucle de minimisation se termine les ICR sont donc obtenus sur la gamme spectrale 650 cm^{-1} - 32500 cm^{-1}.

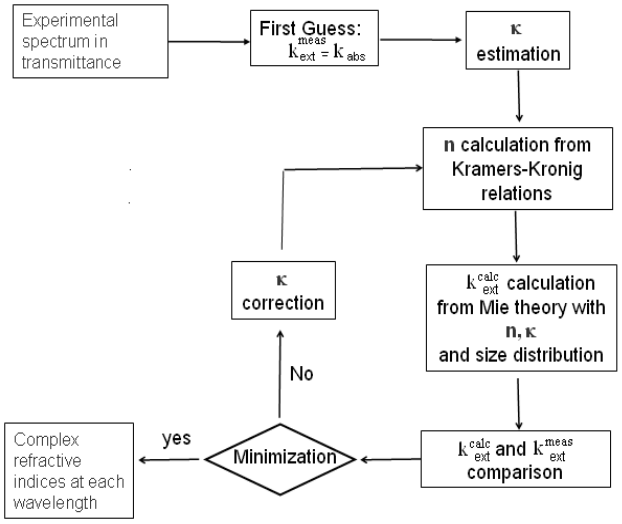

Figure 5. Algorithme d'inversion des spectres expérimentaux afin d'obtenir les indices complexes de réfraction. Herbin et *al* (2017)

4. CONCLUSION

Grâce à cette méthodologie, les indices complexes de réfraction d'aérosols de différentes compositions chimiques et/ou de différentes sources peuvent être restitués en laboratoire sur une large bande spectrale et peuvent alimenter les bases de données. Celles-ci pourront par la suite être utilisées lors de l'interprétation des spectres enregistrés par télédétection. Il sera possible d'avoir accès aux propriétés physico-chimiques des aérosols et d'en déduire leurs sources ainsi que leur mode de transport et leur impact sur le bilan radiatif de notre planète.

The authors thank the Région Hauts-de-France, and the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (CPER Climibio), and the European Fund for Regional Economic Development for their financial support and the CaPPA project (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) which is funded by the French National Research Agency (ANR) though the Programme d'Investissement d'Avenir and by the Region Council Hauts-de-France and the European Fund for Regional Economic Development.

Boucher O, Randall D, Artaxo P, Bretherton C, Feingold G, Forster P, et al. Clouds and aerosols. In: Stocker T, Qin D, Plattner G-K, Tignor M, Allen S, Boschung J, et al., editors. Climate change 2013: the physical science basis. book section. Cambridge, United King- dom and New York, NY, USA: Cambridge University Press; 2013. p. 571–658

Herbin, H., Pujol, O., Hubert, P., & Petitprez, D. (2017). New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part I: Theoretical bases and numerical methodology. JQSRT. Volume 200, p. 311-319.

Hubert, P., Herbin, H., Visez, N., Pujol, O., & Petitprez, D. (2017). New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part II: Experimental set-up and application to amorphous silica particles. JQSRT. Volume 200, p. 320-327.

Reed, B. E., Peters, D. M., McPheat, R., Smith, A. J. A., & Grainger, R. G. (2017). Mass extinction spectra and size distribution measurements of quartz and amorphous silica aerosol at 0.33–19 µm compared to modelled extinction using Mie, CDE, and T-matrix theories. JQSRT. Volume 199, p.52–65.