

# Le rayonnement THz et ses applications civiles et militaires

## Détection et quantification de gaz

**Gaël MOURET\***

**R. Bocquet, F. Hindle, A. Cuisset**

**\*Email: [mouret@univ-littoral.fr](mailto:mouret@univ-littoral.fr)**

**Université du Littoral Côte d'Opale**

**Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère**

**59140 Dunkerque, France**



Les ondes THz: effets biologiques, applications industrielles et médicales,  
Paris, 25 Janvier 2011

# LPCA: Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère



## THz facilities:

- THz time domain spectrometer (100 - 1500 GHz)
- High resolution photomixing spectrometer (100 - 3000 GHz)
- Amplifier - multiplier chains based onto harmonic generation (100 - 900 GHz)

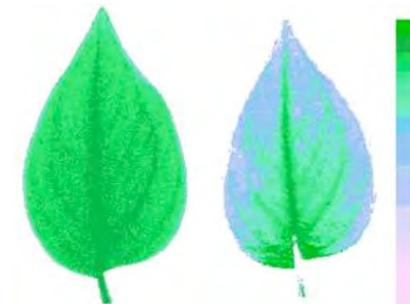
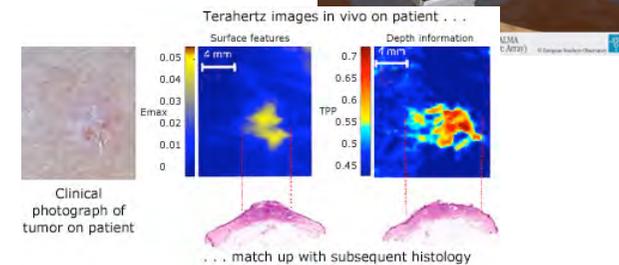
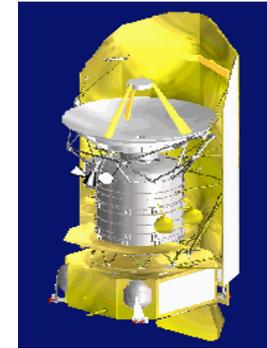


Les ondes THz: effets biologiques, applications industrielles et médicales,  
Paris, 25 Janvier 2011



# Pourquoi les « ondes THz » ??

- D'un point de vue fondamental
  - Spectroscopie moléculaire (rotation - vibration)
  - Etude de phonons
  - Etude de composants à des fréquences ultimes
- Applications
  - Radioastronomie
  - Identification, détection et quantification d'espèces d'intérêt atmosphérique
  - Imagerie en ondes THz
  - Télécommunication Haut Débit
  - Détection d'armes
  - Détection de cancer du derme
  - ....



# Le contexte des ondes THz

## Avantages:

- Les ondes THz peuvent se propager dans un environnement fortement diffusif (brouillard, fumée, poussière...)
- En régime « Doppler », les largeurs de raies évitent en principe toutes interférences entre raies, ce qui permet l'identification d'un mélange complexe. Ce domaine spectrale offre une excellente sélectivité
- Accès aux transitions rotationnelles (molécules légères) et vibrationnelles de molécules beaucoup plus lourdes (mouvements de grande amplitude).
- De nombreuses molécules possèdent des transitions d'intensité suffisante pour une détection de trace.

## Inconvénients:

- A pression atmosphérique, l'élargissement par pression devient important. La sélectivité et la sensibilité sont alors moindres
- Très forte atténuation atmosphérique au-dessus de 1 THz (faible altitude), qui permet malgré tout la propagation du rayonnement THz sur plusieurs mètres voir plusieurs dizaines mètres
- Pas ou peu de source disponibles (à mitiger du fait des récents progrès des sources optoélectroniques et des sources « tout électronique » développées pour l'aérospatiale)



# Quel potentiel du rayonnement THz pour les quelques composés cibles ?

## Gaz militaires (Chemical warfare - CAW)

Phosgène  $\text{CCl}_2\text{O}$   
Chlorure de cyanogène  $\text{CNCl}$   
Cyanure d'hydrogène  $\text{HCN}$   
Tabun  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$   
Sarin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$   
Soman  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{FO}_2\text{P}$

## Toxiques industriels (Toxic industrial chemicals - TIC)

Chlore d'hydrogène  $\text{HCl}$   
~~Trifluorure de bore  $\text{BF}_3$~~   
Ammoniac  $\text{NH}_3$   
Formaldéhyde  $\text{H}_2\text{CO}$   
Fluorure d'hydrogène  $\text{HF}$   
~~Chlore  $\text{Cl}_2$~~

## Composés d'intérêts environnementaux

Eau  $\text{H}_2\text{O}$   
~~Dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$~~   
Radicaux  $\text{OH}$ ,  $\text{ClO}$



Pas de moment dipolaire permanent = pas de spectre rotationnelle



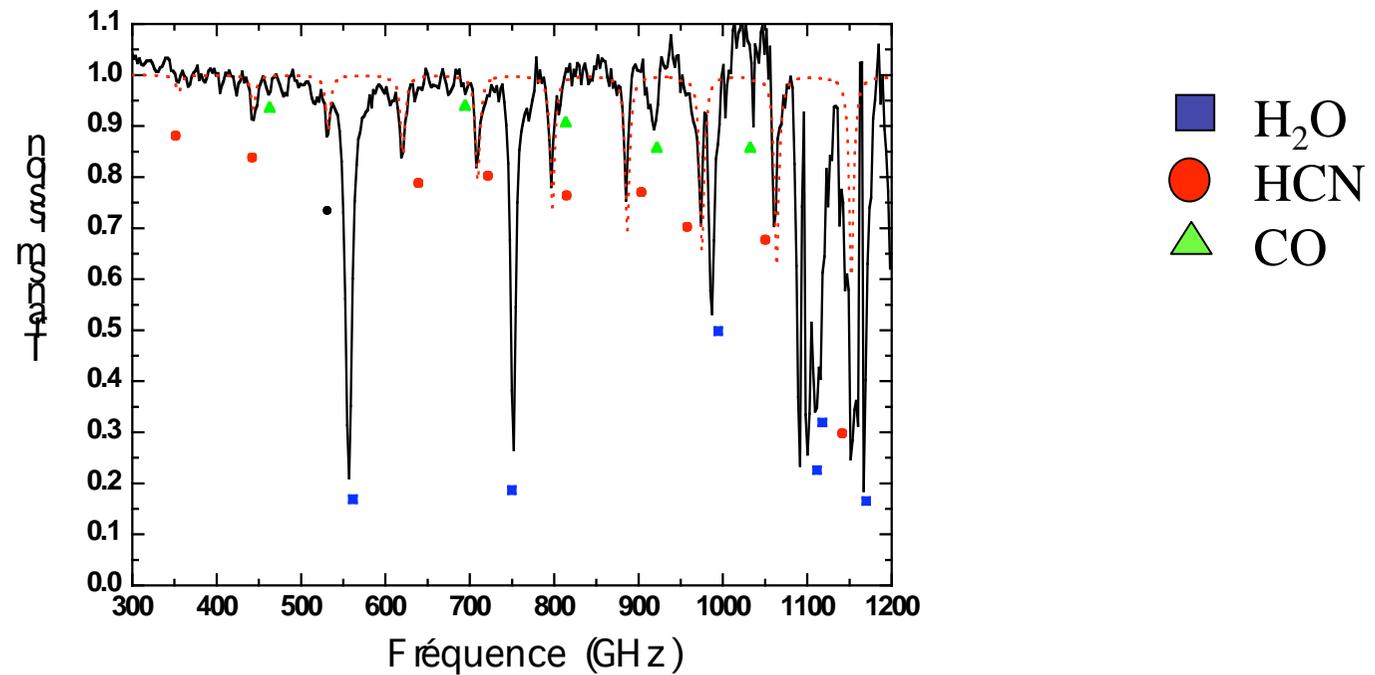
# Les molécules en phase gaz qui présentent un spectre intense dans le domaine THz

Molécules	Moment dipolaire (Debye)
HCN	2.984
H <sub>2</sub> CO	2.331
NH <sub>3</sub>	1.4719
HF	1.8265
H <sub>2</sub> S	0.974
HCl	1.109
Phosgène COCl <sub>2</sub>	1.17
H <sub>2</sub> O	1.8546
OCS	0.715



# Etude d'un milieu fortement diffusif: la fumée de cigarette

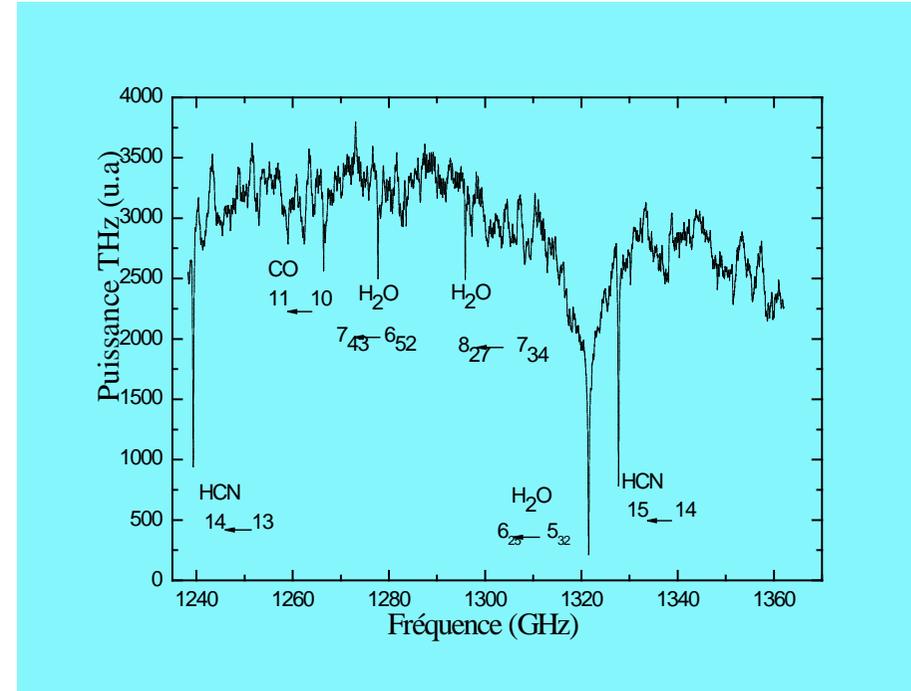
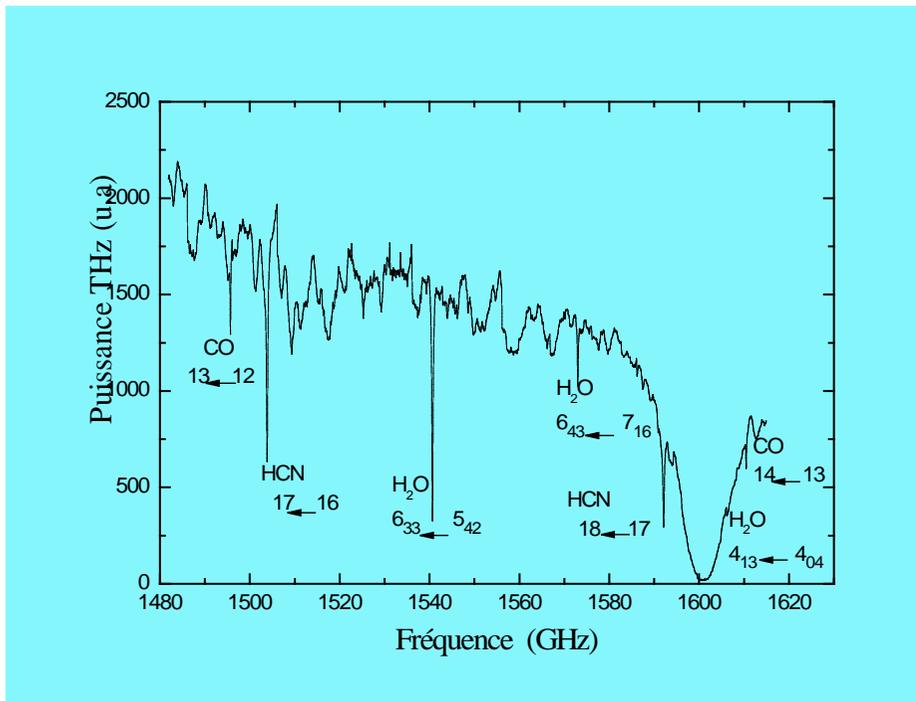
Détection et identification par spectroscopie dans le domaine temporel



Spectre de 938 mbar de fumée de cigarette dans une cellule de 58 cm

# Etude d'un milieu fortement diffusif: la fumée de cigarette

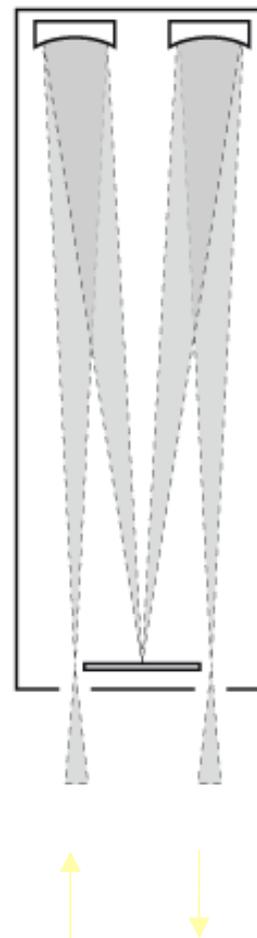
Etude à haute résolution par photomélangage  
Longueur d'interaction 128 cm, pression 20 mbar



# Les molécules en phase gaz qui présentent un spectre intense dans le domaine THz

Molécule	Concentration	Detection limit
HCN	73 ppm	0.2 ppm
HCOOH	29 ppm	2 ppm
H <sub>2</sub> CO	37 ppm	3 ppm
CO	1030 ppm	14 ppm
NO	43 ppm	1.9 ppm

Concentrations de différentes molécules mesurées dans de la fumée de cigarette associées à une limite de détection (Sensors 2009, 9(11), 9039-9057; doi:10.3390/s91109039)



# Potentialité d'une mesure à distance et à pression atmosphérique

Peu de démonstrations expérimentales

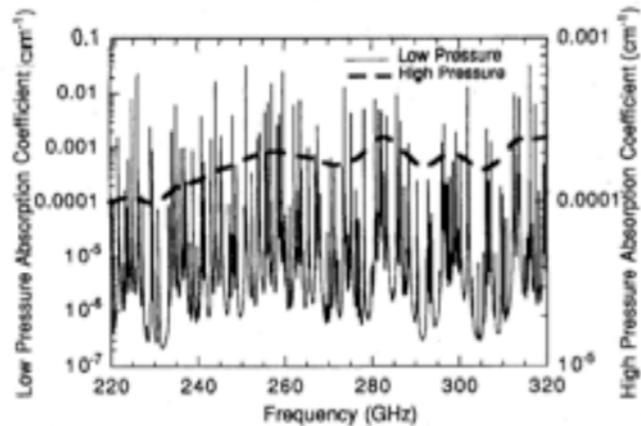
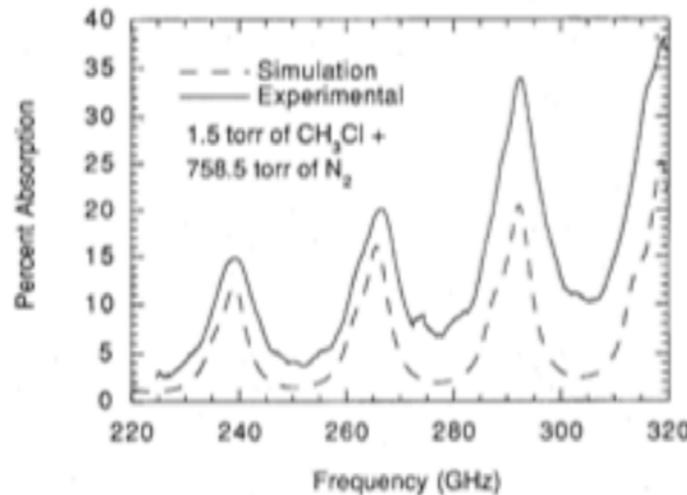
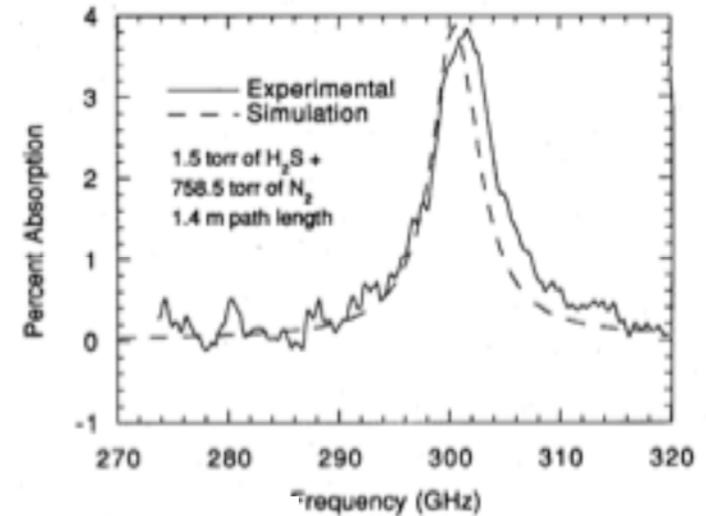


Fig. 2. Effect of pressure broadening shown with simulated  $\text{SO}_2$  spectra. Solid lines are low-pressure spectra of  $\text{SO}_2$  at 1 torr; dashed line is the composite pressure-broadened spectrum when 1 torr of  $\text{SO}_2$  is mixed with a foreign gas to 1 atm.



Gopalsami et al. Millimeter-Wave measurements of molecular spectra with Application to environmental monitoring. IEEE Transactions of instrumentation and measurement Vol.45, 225 (1996)



Les ondes THz: effets biologiques, applications industrielles et médicales,  
Paris, 25 Janvier 2011

# Vers une analyse vibrationnelle pour les composés les plus « lourd »

**Exemple de composés toxique liquide dans les conditions standard de pression et de température**

## Lewiste

**Liquide** huileux, utilisé comme agent toxique de guerre lors de la Première Guerre mondiale et la guerre sino-japonaise (1937-1945).

**Pression de vapeur saturante : 527 Pa (20 °C)**

## Isocyanate de méthyle

L'isocyanate de méthyle est un composé organique de formule développée  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ .

C'est un produit dangereux en raison de sa toxicité et de son pouvoir irritant. Il a été à l'origine de la catastrophe de Bhopal qui a causé la mort de plusieurs milliers de personnes.

**Pression de vapeur saturante à 20 °C : 54 kPa**

## Sarin (neurotoxiques organophosphorés)

Composé le plus volatil des organo phosphorés à usage militaire.

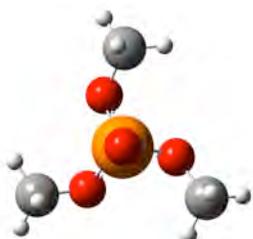


# Potentialités du domaine FIR/THz pour la détection en phase gaz d'agents neurotoxiques déterminées à partir des signatures vibrationnelles de leurs simili

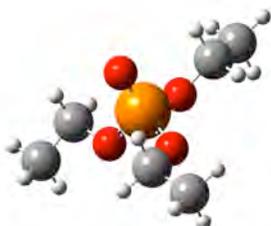
## Composés organophosphorés

Alkyl Phosphates:  $(RO)_3P(O)$

TMP



TEP



TBP

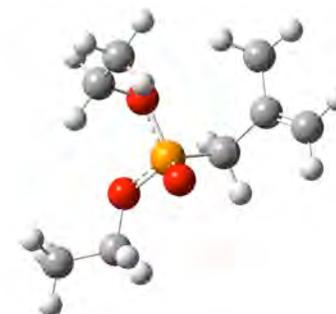


Alkyl Phosphonates:  $(RO)_2P(O)R'$

DMMP



DEMaP



## Composés organosoufrés

☞ Composés relativement non-toxiques présentant des des groupes fonctionnels communs avec les gaz de combat

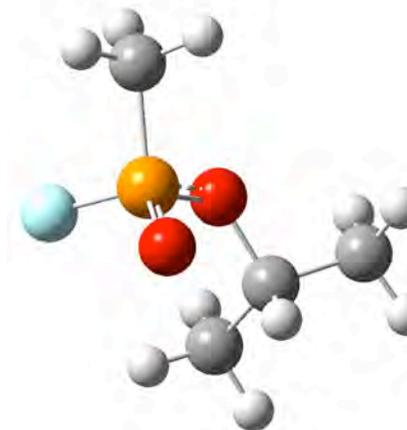
DMSO



Yperite (gaz moutarde)



Sarin (neuro-toxique)



# Résultats Spectroscopiques: Etude de faisabilité sur la ligne IR/THz de SOLEIL

➤ Les spectres FTIR basse résolution dans les IR proche et moyen de la plupart de ces composés sont référencés dans des bases de données du type NIST

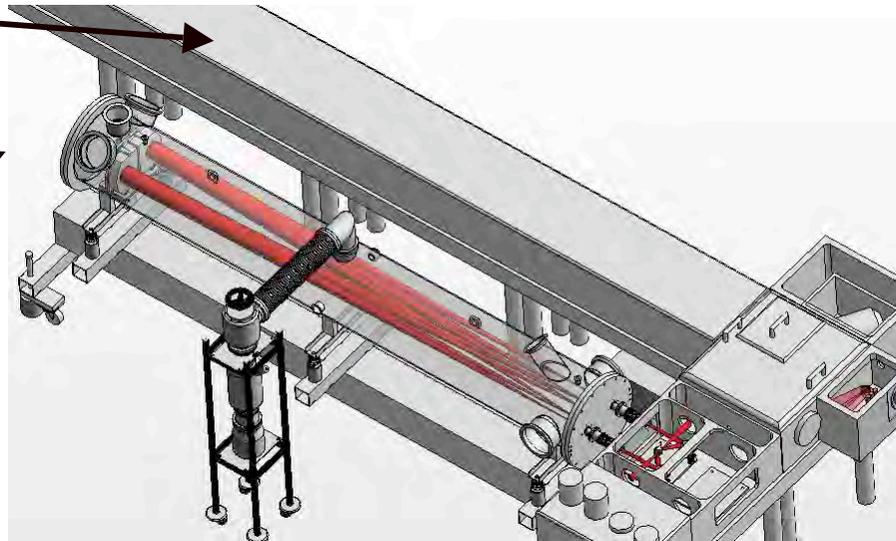
➤ Partant de cette idée, nous nous sommes fixés 3 objectifs:

- Etendre la caractérisation vibrationnelle phase gazeuse aux domaines FIR/THz
- Détecter les tensions de vapeur des composés à température ambiante
- Juger de la capacité à résoudre et à discriminer les signatures observées

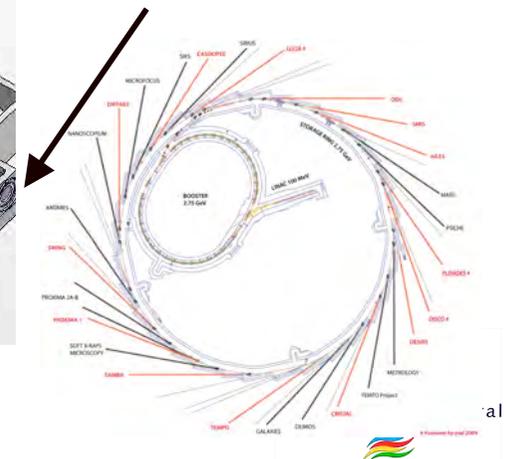
➤ Pour atteindre ces objectifs, nous avons eu recours à des moyens expérimentaux conséquents:

Résolution Max:  
 $10^{-3} \text{ cm}^{-1} = 30 \text{ MHz}$

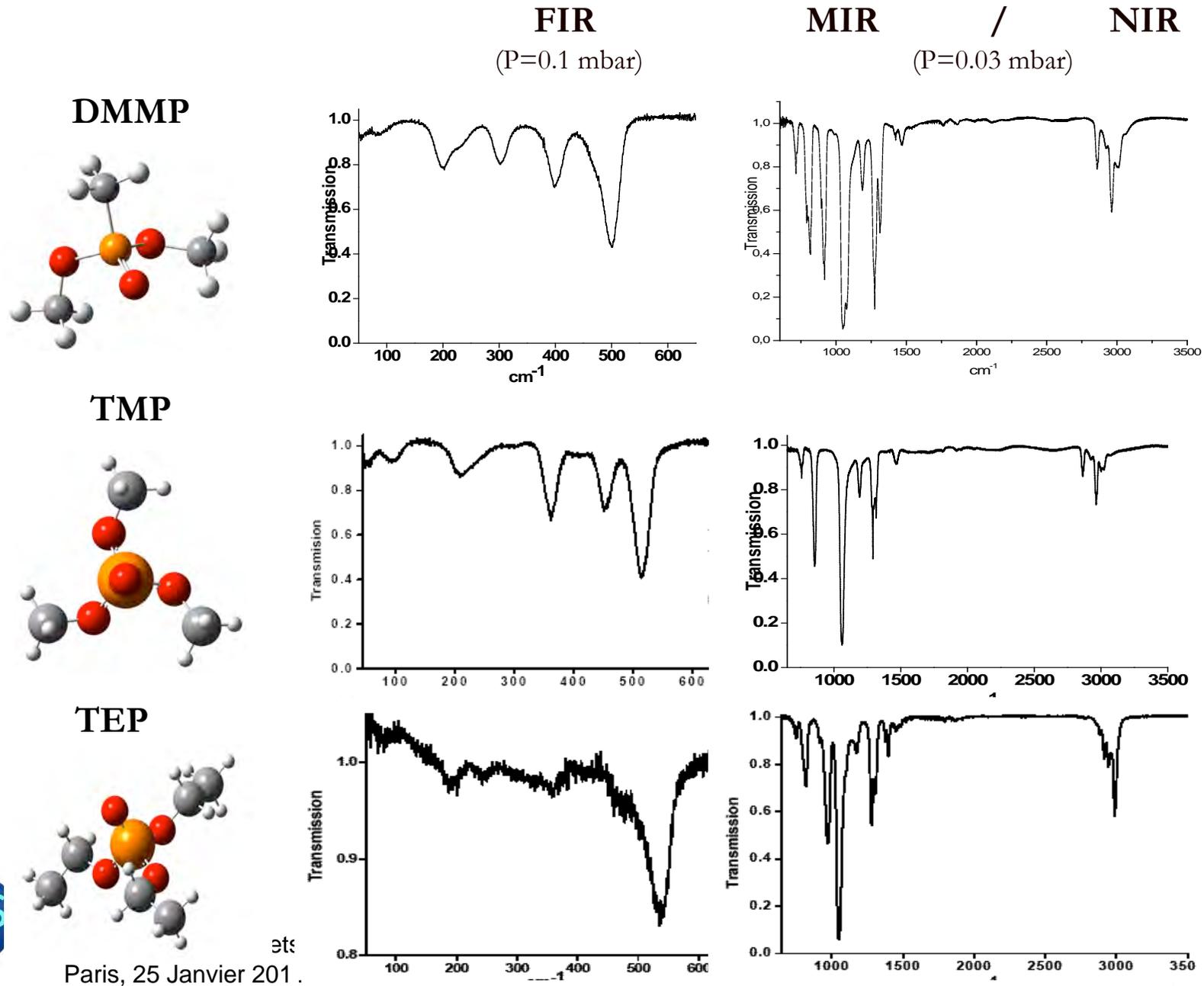
Cellules  
multipassages  
Max = 200m



Utilisation de  
sources  
classiques et du  
rayonnement  
Synchrotron



# Résultats Spectroscopiques: Spectres FTIR des simili organophosphorés

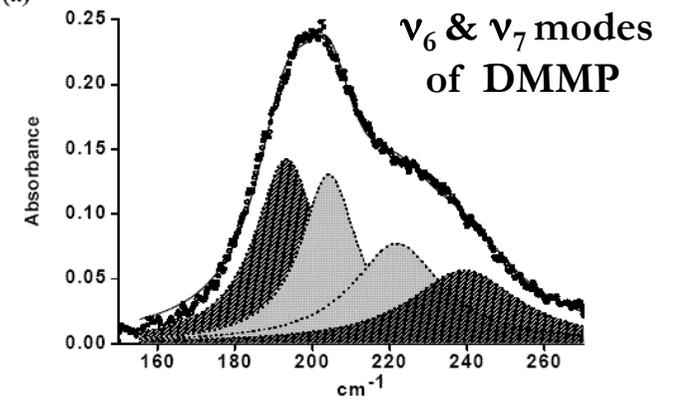
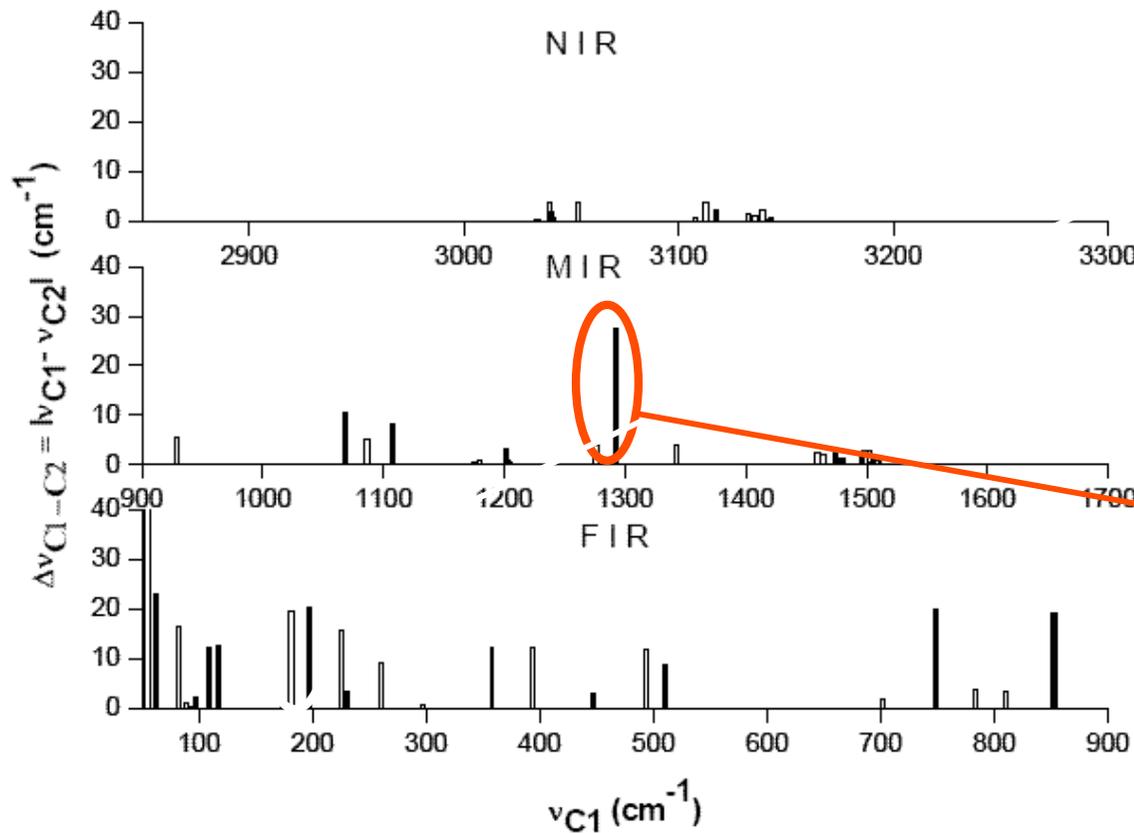


etc  
Paris, 25 Janvier 2011.

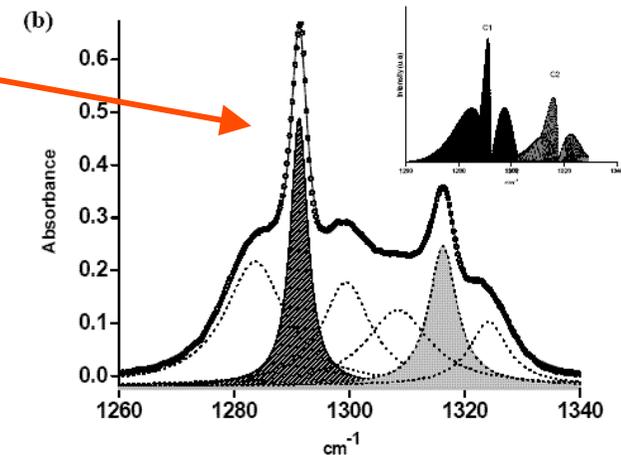


# Résultats Spectroscopiques: Discrimination conformationnelle dans le THz

Les fréquences des mouvements de grande amplitude observées<sup>(a)</sup> dans le domaine THz permettent de discriminer les conformères les plus stables



Strong c-type  $\nu_{27}$  bands of TMP



Expérimentalement, les 2 conformations de plus basse énergie du DMMP et du TMP peuvent être observées:

→ Dans le MIR avec l'élongation P=O du TMP

→ Dans le THz avec la plupart des modes actifs



Les ondes THz: effets biologiques, applications industrielles et médicales,  
Paris, 25 Janvier 2011

# Résultats / Bilan spectroscopiques:

## Analyse rotationnelle

Possibilité de **détecter et de quantifier** de petites molécules polaires au sein d'un mélange  
Les limites de sensibilités sont de l'ordre du **ppbv** suivant les solutions techniques envisagées

### **Gaz militaires (CAW):**

Phosgène ( $\text{COCl}_2$ ) - 1 ppm suffit pour provoquer des liaisons pulmonaires sévères,  
Chlorure d'hydrogène ( $\text{CNCl}$ )

### **Toxiques industriels (TIC) (liste non exhaustive)**

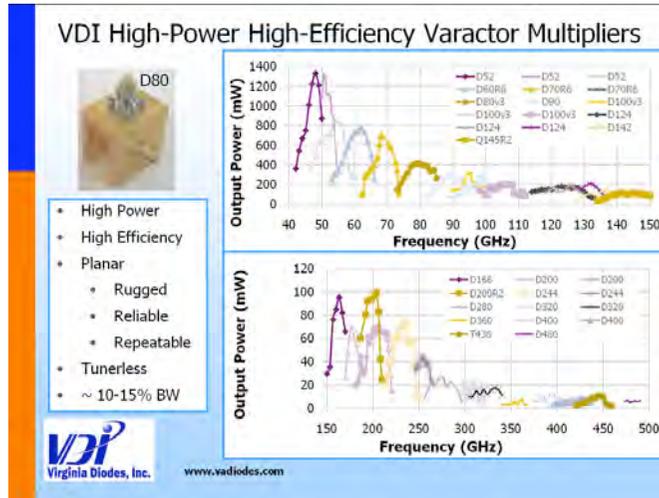
$\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  (problème d'interférence avec l'eau),  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ...  
Sous réserve: Oxyde d'éthylène, IsoCyanate de méthyl

**Une étude à pression réduite doit permettre d'identifier et de quantifier un mélange même complexe**  
**Une détection à distance est même envisageable (et à l'intérieur de nuages fortement diffusant)**  
**Les outils possibles: le photomélangé, la multiplication de fréquence (robuste), le BWO, le QCL**

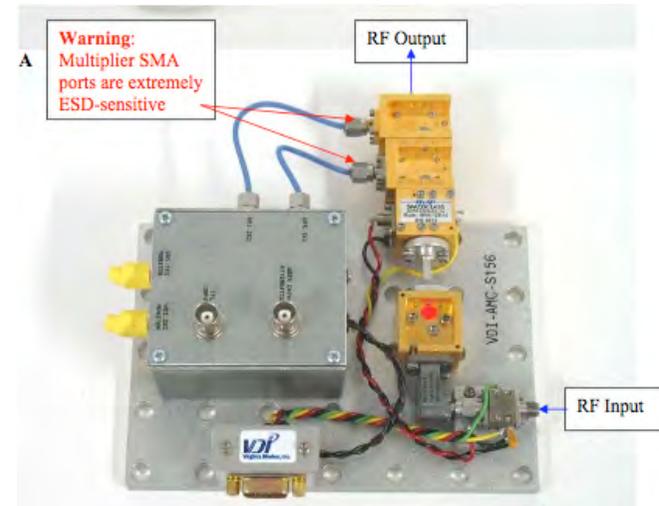


# Les outils disponibles pour une étude haute résolution:

La génération d'harmoniques pour la détection d'un composé cible pour une analyse < 1000 GHz



<http://www.virginiadiodes.com/>



**THZ Quantum Cascade laser pour une analyse haute fréquence très ciblée**



LN2 dewar



<http://www.radiometer-physics.de/rpg/html/Home>



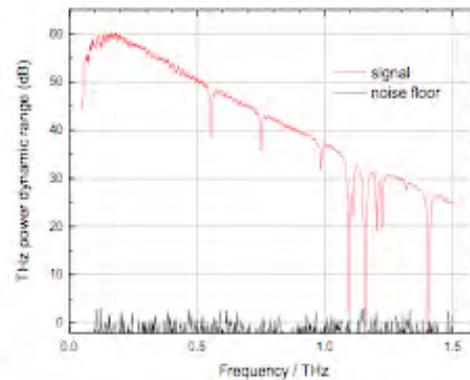
Les ondes THz: effets biologiques, applications industrielles et médicales,  
Paris, 25 Janvier 2011

# Les outils disponibles pour une étude haute résolution:

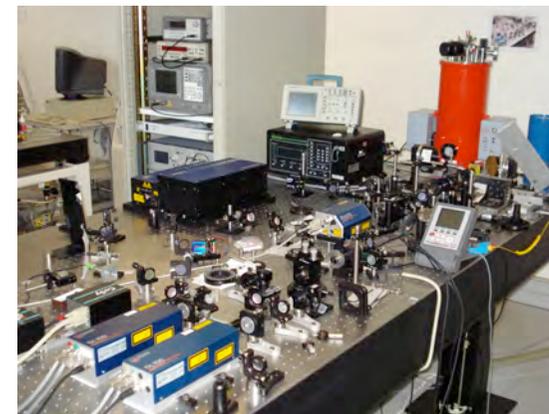
Le photomélangé pour une analyse large bande entre 100 - 1500 GHz

## CW Spectra 400

Continuous Wave (CW) terahertz spectrometer with imaging capability



## THz laboratory photomixing spectrometer



Les ondes THz: effets biologiques, applications industrielles et médicales,  
Paris, 25 Janvier 2011

# Résultats / Bilan spectroscopiques:

## Analyse vibrationnelle

### Grosses difficultés expérimentales

Volatilités limitées  
à température  
ambiante

Complexité spectrale: grande variété de  
modes normaux, structures  
rotationnelles non résolues, paysage  
conformationnelle complexe.  
**Analyse large bande nécessaire:** TF,  
THz TDS

**Attention:** une technique de prélèvement associée une étude à pression réduite offrent la possibilité d'identifier clairement des composés d'une même famille et même les conformères d'une même molécule

Les outils possibles:

- Spectromètre à Transformée de Fourier (commercial)
- THz Time domain spectroscopy (la preuve de son efficacité pour leur détection est encore à prouver)



# Les outils disponibles pour une analyse large bande et basse résolution

## Fourier transform spectrometer



**> 1000 GHz**

<http://www.brukeroptics.com/uploads/pics/IFS125M.jpg>

## THz time domain spectrometer



<http://www.teraview.com/>

**Laboratory prototype**  
**100 GHz < < 10 000 GHz**



Les ondes THz: effets biologiques, applications industrielles et médicales,  
Paris, 25 Janvier 2011

# Conclusions

- Très grande sélectivité du domaine THz
  - Possibilité d'identifier et de quantifier un mélange même complexe
  - Identification de conformère d'une même molécule
- Des démonstrations de détection de gaz à l'état de trace ont été réalisées en laboratoire. Certains gaz ont des signatures plus intenses dans le THz (radical OH)
- Il existe des solutions commerciales pour atteindre le domaine THz
- Peu de solution pour travailler au-delà de 2000 GHz

