

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

**LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MOLECULAIRE
(FACULTE DES SCIENCES)**

**DIRECTEURS DU TRAVAIL : R. COLIN
M. HERMAN
P. SIMON**

**DETECTION DE POLLUANTS MINEURS DANS L'ATMOSPHERE
A L'AIDE D'UN SPECTROMETRE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER**

**TRAVAIL DE FIN D'ETUDES
PRESENTE EN VUE DE
L'OBTENTION DU GRADE
D'INGENIEUR CIVIL PHYSICIEN**

ANNEE ACADEMIQUE 1989-1990

VANDAELE ANN CARINE

Remerciements

Je voudrais remercier le professeur R. COLIN pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et m'avoir ainsi permis d'aborder différents aspects de la spectroscopie.

Ma reconnaissance va à M. HERMAN qui, par ses idées, ses conseils et sa gentillesse, a activement participé à l'aboutissement de ce travail.

Que P. SIMON trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Je remercie les projets JETLAG et EUROTRAC pour l'aide financière qu'ils nous ont accordée.

Mes remerciements vont également à Y. KABBADJ qui par son assistance et sa bonne humeur m'a apporté une aide précieuse tout au long de cette année.

J'exprime ma gratitude à M. CARLEER et R. PETRISSE pour leur assistance technique sans laquelle la phase expérimentale de ce travail n'aurait pu être réalisée.

J'adresse enfin mes remerciements à l'ensemble des membres du service de Chimie Physique Moléculaire pour leur accueil et la sympathie qu'ils m'ont témoignés.

Table des matières.

Introduction

Chapitre 1 : Simulation de spectres.

- 1.1 Symétrie de la molécule CH_2O dans son état électronique fondamental
- 1.2 Etude théorique de la structure des niveaux d'énergie de la molécule CH_2O
 - 1.2.1 Fonction d'onde électronique - Orbitales moléculaires
 - 1.2.2 Fonction d'onde rovibronique
 - 1.2.3 Energie vibrationnelle
 - 1.2.4 Fonction rotationnelle
- 1.3 Règles de sélection
- 1.4 Structure des spectres rovibrationnels
- 1.5 Intensités relatives de raie
- 1.6 Profils de raie
 - 1.6.1 Introduction :
 - a. Largeur naturelle
 - b. Largeur Doppler
 - c. Elargissement par pression
 - d. Profil de Voigt
 - 1.6.2 Calcul de l'intégrale de Voigt
 - 1.6.3 Comparaison des deux méthodes de calcul de l'intégrale de Voigt
- 1.7 Description des programmes élaborés dans le cadre de ce travail
 - 1.7.1 Routines graphiques du programme ASYROT
 - 1.7.2 Programme PROFIL
 - 1.7.3 Programme ALTIT
- 1.8 Simulation des spectres des molécules CH_2O et C_2H_2
 - 1.8.1 Profils normalisés
 - 1.8.2 Spectres simulés du formaldéhyde
 - 1.8.3 Spectres simulés de l'acétylène
 - a. Influence de la pression
 - b. Modifications du spectre en fonction de l'altitude
 - c. Mélange avec H_2O

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.1 Principes de la mesure

2.1.1 Absorption différentielle

2.1.2 Spectroscopie à transformée de Fourier

2.2 Description de l'appareillage

2.3 Spectres atmosphériques relevés - Mesure des concentrations du SO₂ et de O₃

Conclusion

Annexes

A. Mode d'emploi des programmes écrits pour ce travail

B. Unités

Bibliographie

Introduction.

Bien que présents en concentration très faible, les constituants mineurs de l'atmosphère jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique. Ils interviennent, par exemple, comme catalyseurs dans des réactions de destruction d'ozone stratosphérique et en cela peuvent contribuer fortement à modifier l'environnement de la terre. Il est donc fondamental de les détecter et de quantifier leur présence. Plusieurs méthodes ont été développées à cette fin. Elles concernent des mesures faites à partir du sol, à bord d'avions, de ballons ou de satellites. Ces méthodes doivent être à même non seulement de détecter et mesurer un constituant donné en un endroit et un temps précis, mais également de fournir des informations permettant d'établir des variations temporelles et spatiales du niveau de pollution global. On distingue deux types d'appareils de mesure suivant qu'ils utilisent une source extérieure comme le soleil, une étoile ou l'atmosphère elle-même - on parle alors de capteurs passifs - ou une source dont le manipulateur peut modifier les caractéristiques - capteurs actifs.

Une grande variété de techniques et d'instruments sont utilisés lors de mesures spectroscopiques passives. La nature de leur source font qu'elles sont surtout appliquées à l'étude de la stratosphère. Dans cette catégorie, on retrouve les spectromètres classiques à réseaux de diffraction et les interféromètres de Fabry-Perot.

L'avènement des sources laser a permis le développement de nouvelles techniques actives applicables aux observations atmosphériques. Les lasers présentent en effet de nombreux avantages tels que leur pureté spectrale qui implique des raies laser de très faible largeur ou la possibilité d'accorder aisément leur longueur d'onde. Différentes méthodes ont ainsi été développées. La fluorescence induite par laser, par exemple, consiste à exciter le polluant dans un état électronique excité et de mesurer l'intensité lumineuse émise lorsque ce polluant retourne à l'état fondamental. Cette méthode est notamment utilisée pour la détection du radical OH. La technique d'absorption laser différentielle est souvent exploitée pour observer les constituants mineurs de la troposphère et de la stratosphère. Cette méthode est basée sur la différence d'absorption subie par deux rayons laser pulsés à des fréquences différentes. La fréquence du premier rayon laser est choisie pour correspondre à un maximum d'absorption alors que la seconde est une fréquence non absorbée par le constituant étudié.

Le laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, en collaboration avec l'Institut d'Aéronomie Spatiale, a entrepris l'élaboration d'un montage

expérimental destiné à détecter et mesurer des constituants mineurs de l'atmosphère urbaine. Le système de mesure est basé sur un spectromètre par transformée de Fourier dont le fonctionnement sera décrit au chapitre 2. Cette technique offre les avantages sur les méthodes citées précédemment, d'une plus grande sensibilité, d'une vitesse de mesure accrue et de moyens informatiques de traitement des données plus performants. Vu la faible concentration des polluants atmosphériques, il est indispensable d'augmenter le chemin optique sur lequel s'effectue la mesure de manière à obtenir des absorptions mesurables. La solution choisie consiste à placer la source et le détecteur dans le même local et à disposer un miroir intermédiaire de renvoi de la lumière suffisamment éloigné. Le chemin optique ainsi réalisé vaut 788 m.

Le but initial de notre travail était de contribuer à la réalisation du montage et d'analyser les spectres atmosphériques observés afin d'en déduire des résultats qualitatifs et quantitatifs concernant le niveau de pollution régnant au dessus du campus du Solbosh. La description du montage et des expériences réalisées ainsi que les résultats auxquels nous sommes arrivés sont décrits au chapitre 2.

Il importait également de développer l'aspect concernant les simulations de spectres aux conditions expérimentales rencontrées lors des observations atmosphériques. Ce point a nécessité une étude approfondie des intensités des raies d'un spectre. Nous avons ainsi tenu compte de la largeur finie des raies et de l'évolution du profil d'intensité en fonction de paramètres tels que la pression et la température. Cette approche est développée au chapitre 1. Les molécules auxquelles nous nous sommes intéressés au cours de ce travail sont le formaldéhyde (CH_2O) et l'acétylène (C_2H_2). Ces deux molécules ont été choisies pour l'intérêt atmosphérique qu'elles présentent. Le formaldéhyde est un produit intermédiaire dans l'oxydation du méthane et d'autres hydrocarbures dont le produit final est le monoxyde de carbone. Aucune source naturelle n'en a encore été découverte. Sa grande réactivité et sa photodissociation importante en font une source non négligeable de radicaux et d'ozone troposphérique. Les concentrations habituellement rencontrées varient de 0,5 ppb dans une atmosphère maritime "propre" à 75 ppb dans des zones urbaines polluées (Finlayson-Pitts, 1986). L'acétylène, quant à lui, réagit très rapidement avec le radical OH et représente ainsi une source importante de monoxyde de carbone. Au chapitre 1, figurent également les simulations de spectres du formaldéhyde et de l'acétylène que nous avons effectués.

Chapitre 1 : Simulation de spectres.

Ce chapitre a comme objectif d'établir le fondement mathématique sur lequel reposent les simulations de spectres effectuées au cours de ce travail. Pour ce faire, le rappel de quelques éléments de spectroscopie est nécessaire. Ils permettront d'établir les conditions à satisfaire pour qu'une transition entre deux niveaux d'énergie soit autorisée. Une étude approfondie des intensités et des profils de raie est ensuite développée. Ces considérations ont permis l'élaboration de programmes ordinateur destinés à simuler l'évolution des spectres des molécules CH_2O et C_2H_2 en fonction de paramètres tels que la pression ou la température. L'influence de l'altitude a également été envisagée.

1.1 Symétrie de la molécule CH_2O dans son état électronique fondamental.

Toute molécule possède une symétrie qui peut être décrite par un ensemble d'opérations géométriques (rotation, réflexion, inversion). Ces opérations forment un groupe dénommé groupe ponctuel de symétrie pour la molécule considérée.

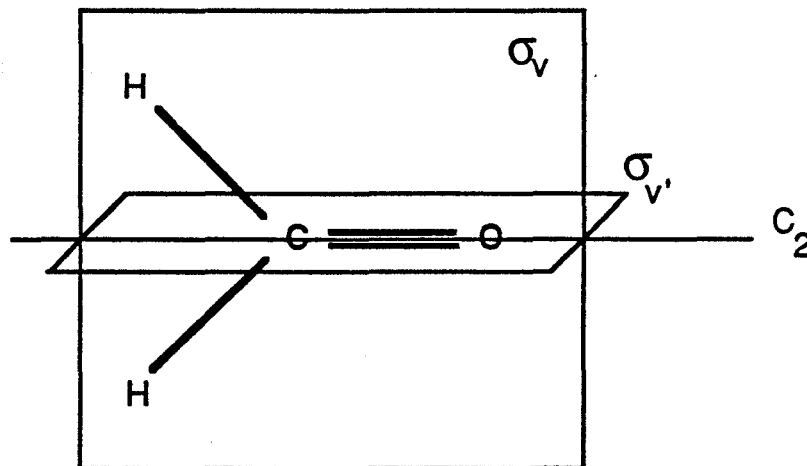


Fig. 1.1

Éléments de symétrie de la molécule CH_2O .

L'état électronique fondamental du formaldéhyde appartient au groupe ponctuel $C_{2v}(M)$, comprenant un axe et deux plans de symétrie (voir figure

1.1). En fait, le groupe ponctuel $C_{2v}(M)$ n'est qu'une des trois représentations du groupe générique C_{2v} . On parle du groupe $C_{2v}(MS)$ lorsque l'on veut désigner la symétrie des fonctions rovibroniques du système (voir §1.2.2) et du groupe $C_{2v}(R)$ pour caractériser la symétrie des fonctions propres de rotation de la molécule.

On trouvera dans les tableaux 1.1 et 1.2, les tables de multiplication et de caractères du groupe C_{2v} . On remarque que chacun des éléments du groupe forme sa propre classe et que chacune des représentations irréductibles est d'ordre 1. Les opérations de translation (x,y,z) et de rotation (R_x,R_y,R_z) suivant les axes (a,b,c) définis à la figure 1.2, sont reportées dans le tableau 1.1 vis-à-vis des représentations irréductibles auxquelles elles correspondent.

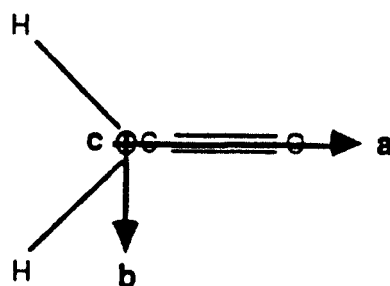


Fig. 1.2 : Référentiel lié à la molécule

$C_{2v}(MS)$	E	(12)	E^*	$(12)^*$	
$C_{2v}(M)$	E	C_{2a}	σ_{ab}	σ_{ac}	
$C_{2v}(R)$	E	R_a^π	R_c^π	R_b^π	
A_1	1	1	1	1	a
A_2	1	1	-1	-1	R_a
B_1	1	-1	-1	1	c R_b
B_2	1	-1	1	-1	b R_c

Tableau 1.1

Table des caractères du groupe C_{2v} .

	E	C_{2a}	σ_{ab}	σ_{ac}
E	E	C_{2a}	σ_{ab}	σ_{ac}
C_{2a}	C_{2a}	E	σ_{ac}	σ_{ab}
σ_{ab}	σ_{ab}	σ_{ac}	E	C_{2a}
σ_{ac}	σ_{ac}	σ_{ab}	C_{2a}	E

Tableau 1.2

Table de multiplication du groupe C_{2v} .

1.2 Etude théorique de la structure des niveaux d'énergie de la molécule CH₂O.

La structure des niveaux d'énergie d'une molécule découle de la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

Ψ est la fonction d'onde totale, E est l'énergie totale de la molécule.

L'Hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} H &= T + V \\ &= T_e + T_n + V_{ne} + V_{nn} + V_{ee} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

relation dans laquelle Δ_A est le Laplacien par rapport aux coordonnées du noyau A et Δ_i par rapport aux coordonnées de l'électron i ; m_e , M_A sont les masses respectivement de l'électron et du noyau; Z_A est la charge du noyau A.

1.2.1. Fonction d'onde électronique - orbitales moléculaires

L'approximation de Born-Oppenheimer suppose que le mouvement de l'électron peut s'étudier en considérant les noyaux fixes. Elle permet de séparer la fonction d'onde :

$$\Psi = \Psi_e \Psi_N \quad (1.3)$$

On peut alors décomposer le problème :

$$\begin{cases} H_e \Psi_e = [T_e - V_{ne} + V_{ee}] \Psi_e = E_e \Psi_e \\ H_N \Psi_N = [E_e + T_n + V_{nn}] \Psi_N = E_{tot} \Psi_N \end{cases} \quad (1.4)$$

et ne considérer, tout d'abord, que l'équation relative à la fonction d'onde électronique

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

La fonction Ψ_e est le produit antisymétrique des différentes fonctions à un électron φ_i

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= A \varphi_1(r_1) \cdot \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \\ &= |\varphi_1 \dots \varphi_n|\end{aligned}\quad (1.5)$$

avec A l'opérateur antisymétriseur.

L'énergie et la forme des orbitales moléculaires sont obtenues en minimisant la quantité :

$$E = \int \Psi_{el}^* H \Psi_{el} d\tau \quad (1.6)$$

Puisque le principe variationnel impose que

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_i} = 0 \quad (1.7)$$

quelque soit l'électron i considéré, on en déduit un système d'équations à un électron

$$H_{HF}(i) \varphi_i(r_i) = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad (1.8)$$

L'Hamiltonien H_{HF} tient compte de la présence des autres électrons de la molécule par l'intermédiaire du champ moyen d'interaction.

Dans le cas d'une molécule, ce système n'est pas résoluble numériquement et on développe les orbitales moléculaires en série d'orbitales atomiques Ψ_q centrées sur les différents noyaux de la molécule.

$$\varphi_i = \sum_{q=1}^n c_{iq} \Psi_q \quad (1.9)$$

Un premier type d'orbitales utilisées sont les orbitales de Slater, déduites des orbitales hydrogéoïdes

$$\psi_p = N r^{n-1} e^{-zr} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.10)$$

Il est cependant plus pratique de considérer que les orbitales atomiques sont approchées par une somme de gaussiennes

$$\psi_p = \sum_{\lambda}^n d_{\lambda} \cdot e^{-\alpha_{\lambda} r^2} \quad (1.11)$$

Dans une base STO-3G, n vaut 3 et les paramètres d_λ et α_λ sont calculés par optimisation de la somme sur une orbitale de type Slater.

Le calcul numérique des orbitales moléculaires consiste donc à déterminer, à partir de la géométrie de la molécule et de l'expression des orbitales atomiques, la valeur des intégrales

$$\int \varphi_i^* \cdot H \cdot \varphi_i \cdot d\tau \quad (1.12)$$

et à résoudre le problème $(H - E \delta) = 0$ pour en déduire la valeur des coefficients c_{iq} .

La configuration électronique correspondant à l'état fondamental du CH_2O , calculée dans la base STO-3G est donnée par :

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^2 (4a_1)^2 (1b_1)^2 (5a_1)^2 (2b_2)^2$$

où

$$\begin{aligned} 1a_1 &= 1s_O \\ 2a_1 &= 1s_C \\ 3a_1 &= 2s_O \\ 1b_2 &= 2p_{yO} + 2p_{yC} \\ 4a_1 &= 2s_C - 2s_O \\ 1b_1 &= 2p_{xC} + 2p_{xO} \\ 5a_1 &= 2p_{zO} - 2p_{zC} + 2s_C \\ 2b_2 &= 2p_{yO} - 2p_{yC} \end{aligned}$$

Le calcul fournit également la composition atomique des orbitales excitées :

$$\begin{aligned} 2b_1 &= 2p_{xC} - 2p_{xO} \\ 6a_1 &= 1s_{H1} + 1s_{H2} \\ 3b_2 &= 2p_{yO} + 2p_{yC} - 1s_{H1} + 1s_{H2} \\ 7a_1 &= 2s_C - 2s_O + 2p_{zC} + 2p_{zO} \end{aligned}$$

Ces considérations permettent d'écrire la succession d'états électroniques suivants (Herzberg, 1966) :

$$X^1A_1, a^3A''(A_2), A^1A''(A_2), B^1A''(A_2), \dots$$

1.2.2 Fonction d'onde rovibronique

La fonction peut à son tour être décomposée en ses parties vibrationnelle et rotationnelle :

$$\Psi_N = \Psi_v \Psi_r \quad (1.13)$$

L'équation (1.4) devient alors :

$$\begin{cases} T_r \Psi_r = E_r \Psi_r \\ [E_e + T_v + V_{nm}] \Psi_v = E_v \Psi_v \end{cases} \quad (1.14)$$

1.2.3 Energies vibrationnelles

La résolution du système (1.14) nécessite la décomposition de l'équation relative à la vibration en $3N-6$ équations d'oscillateurs harmoniques à une dimension, où N est le nombre d'atomes constituant la molécule. Nous avons utilisé une méthode basée sur les propriétés de symétrie de la molécule.

La théorie des groupes montre que si une représentation irréductible $\Gamma^{(\gamma)}$ apparaît $n^{(\gamma)}$ fois dans l'expression d'une représentation réductible $\Gamma^{(j)}$, $n^{(\gamma)}$ est donné par :

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_R \chi_R^{(\gamma)} \chi_R^{(j)} \quad (1.15)$$

avec g l'ordre du groupe,

χ_R le caractère de la représentation,

la sommation portant sur toutes les opérations R de symétrie.

Tenant compte que les caractères d'éléments appartenant à une même classe sont identiques, on peut simplifier l'équation précédente.

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_i g_i \chi_i^{(\gamma)} \chi_i^{(j)} \quad (1.16)$$

la sommation portant cette fois-ci sur les classes de la représentation.

Comme le caractère d'une classe est indépendant de la représentation choisie, on résout le problème dans un système à $3N$ coordonnées. Cette

description tient compte à la fois des mouvements de translation, de rotation et de vibration. Pour obtenir le nombre de modes de vibrations associé à chaque symétrie, il faut donc retrancher de $n^{(v)}$ les rotations et les translations.

Dans le cas du formaldéhyde, on peut montrer à partir de la table des caractères 1.1 que

$$n_{\text{vib}}(A_1) = 3$$

$$n_{\text{vib}}(A_2) = 0$$

$$n_{\text{vib}}(B_1) = 2$$

$$n_{\text{vib}}(B_2) = 1$$

de sorte que :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3 A_1 \oplus 2 B_1 \oplus B_2$$

Les six modes de vibration sont représentés dans la figure 1.3.

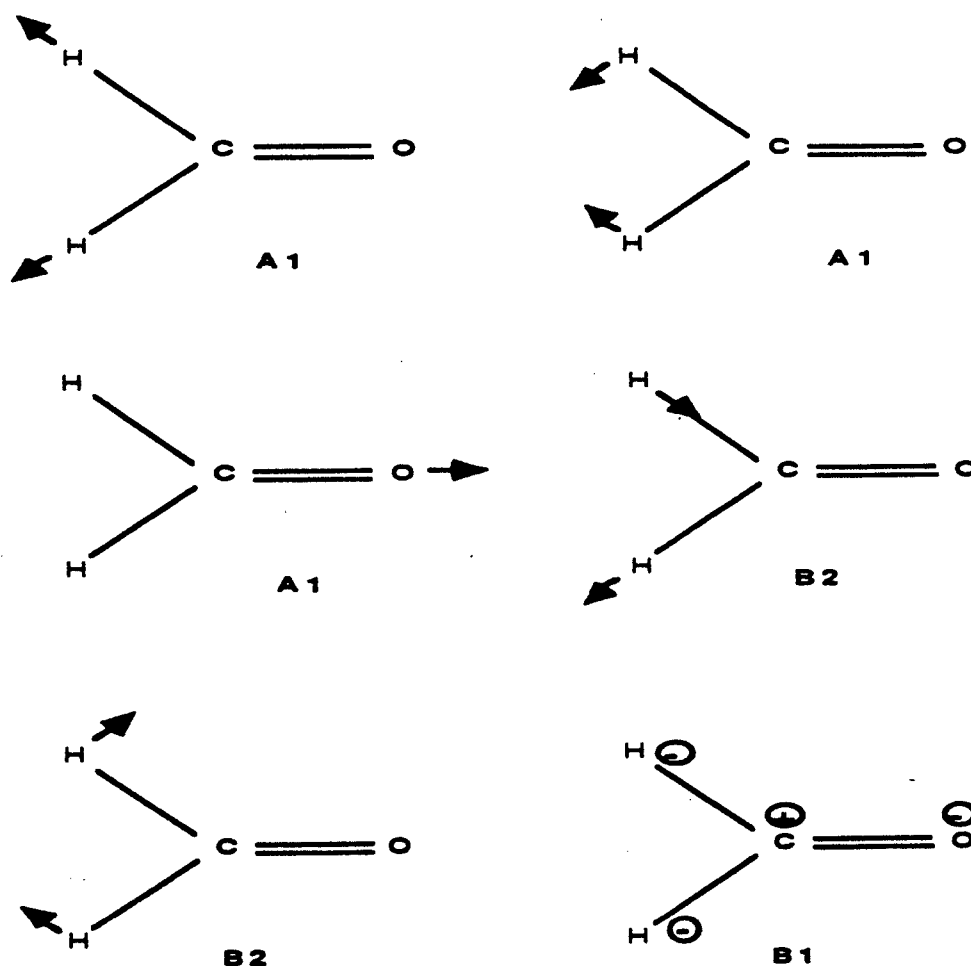


Fig 1.3 : Représentation schématique des modes de vibration de CH_2O .

On peut montrer que l'énergie des niveaux de vibration s'exprime sous la forme :

$$G(v_1, v_2, \dots) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_i x_{ii} \left(v_i + \frac{1}{2}\right)^2 + \sum_{i,j \neq i} x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \left(v_j + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (1.17)$$

où x_{ii} et x_{ij} sont des coefficients de couplage entre modes normaux.

Les fréquences fondamentales ν_i sont reliées aux constantes ω_i , x_{ii} et x_{ij} par la relation

$$\nu_i = \omega_i + x_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} x_{ij} + \dots \quad (1.18)$$

Elles sont données pour la molécule H_2CO dans le tableau 1.3.

mode	symétrie	description	ν_0 (cm^{-1})
ν_1	A_1	C-H stretching sym.	2766,4
ν_2	A_1	C=O stretching	1746,1
ν_3	A_1	CH_2 scissoring	1500,6
ν_4	B_1	\perp wagging	1167,3
ν_5	B_2	C-H stretching antisym.	2843,4
ν_6	B_2	// wagging	1251,2

Tableau 1.3
Modes normaux de vibration de CH_2O .

Symétrie des niveaux d'énergie de vibration.

La symétrie des niveaux vibrationnels correspondant à l'excitation d'un seul mode normal non dégénéré est donnée par $(\Gamma_\nu)^n$, où Γ_ν désigne la représentation du mode et n est le degré d'excitation.

La symétrie des niveaux vibrationnels provenant de l'excitation de plusieurs modes normaux non dégénérés différents s'obtient en effectuant le produit direct des représentations irréductibles associées à chaque mode normal.

1.2.4 Fonction rotationnelle

a) Niveaux d'énergie

Soient un repère d'axes X,Y,Z lié au laboratoire et un second x,y,z construit de sorte que l'axe z soit un axe d'inertie principal de la molécule.

Si \vec{P} est le moment angulaire,

$$P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2 \quad (1.19)$$

où

$$\begin{aligned} P_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ P_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ P_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (1.20)$$

On aura $[P^2, P_z] = [P_x^2, P_z] = 0$

et la fonction d'onde $|JKM\rangle$ vérifiera :

$$\begin{aligned} P^2 |JKM\rangle &= k_J |JKM\rangle \\ P_z |JKM\rangle &= k_K |JKM\rangle \\ P_z |JKM\rangle &= k_z |JKM\rangle \end{aligned} \quad (1.21)$$

avec

$$k_J = \hbar^2 J(J+1)$$

$$k_K = \hbar M$$

$$k_z = \hbar K \quad (K \text{ est la projection de } \vec{P} \text{ sur } P_z)$$

L'Hamiltonien de rotation est donné par :

$$H_r = \frac{1}{2} \left(\frac{P_x^2}{I_x} + \frac{P_y^2}{I_y} + \frac{P_z^2}{I_z} \right) \quad (1.22)$$

où I_α sont les composantes du moment d'inertie de la molécule.

Si l'Hamiltonien commute avec les opérateurs moments angulaires, il sera diagonal dans la représentation dans laquelle ces mêmes opérateurs moments angulaires sont diagonaux. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien seront immédiatement déduits des éléments diagonaux des opérateurs moments angulaires.

a.1 la toupie sphérique

Dans ce cas, $I_x = I_y = I_z$ et l'équation (1.22) se réduit à :

$$H_r = \frac{P^2}{2I} \quad (1.23)$$

De plus, si I est constant, $[H_r, P^2] = 0$.

Dès lors les niveaux d'énergie sont donnés par la relation suivante :

$$\begin{aligned} E_J &= \langle JMI H_r LJM \rangle \\ &= \frac{1}{2I} \langle JMI P^2 LJM \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \end{aligned} \quad (1.24)$$

a.2 la toupie symétrique

La toupie symétrique est caractérisée par l'égalité de deux des moments d'inertie. Par convention, on suppose que $I_x < I_y < I_z$. On distingue la toupie symétrique prolata ($I_y = I_z$) et la toupie symétrique oblate ($I_x = I_y$).

Considérons le cas où $I_x = I_y$.

$$H_r = \frac{P^2}{2I_y} + \frac{P_z^2}{2} \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y} \right) \quad (1.25)$$

Les commutateurs $[H_r, P_x]$, $[H_r, P_y]$ et $[H_r, P_z]$ sont nuls et H_r est diagonal dans la représentation JKM.

$$\begin{aligned} E_{JK} &= \langle JKMI H_r LJKM \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{J(J+1)}{I_y} + \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y} \right) K^2 \right] \\ &= B J(J+1) + (C-B) K^2 \end{aligned} \quad (1.26)$$

où A, B et C sont les constantes rotationnelles principales

$$A = \frac{\hbar^2}{2 I_x} \quad B = \frac{\hbar^2}{2 I_y} \quad C = \frac{\hbar^2}{2 I_z} \quad (1.27)$$

Dans le cas de la toupie symétrique prolata, on trouve le résultat analogue suivant :

$$E_{JK} = B J(J+1) + (A - B) K^2 \quad (1.28)$$

a.3 la toupie asymétrique

Dans ce cas $I_x \neq I_y \neq I_z$

Etant donné que les commutateurs $[H_r, P_z]$, $[H_r, P_x]$ et $[H_r, P_y]$ sont non nuls, H_r n'est pas diagonal dans la représentation JKM. Cependant H_r est toujours diagonal dans la représentation JM puisqu'il commute avec P^2 et P_z .

On peut montrer facilement que :

$$\begin{aligned}
 \langle JKM | P_z^2 | JKM \rangle &= \hbar^2 K^2 \\
 \langle JKM | P_x^2 | JKM \rangle &= \frac{1}{2} \hbar^2 [J(J+1) - K^2] \\
 \langle JKM | P_y^2 | JKM \rangle &= \frac{1}{2} \hbar^2 [J(J+1) - K^2] \\
 \langle JKM | P_y^2 | JK \pm 2M \rangle &= \frac{1}{4} \hbar^2 [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{(1/2)} \cdot [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{(1/2)} \\
 &= - \langle JKM | P_x^2 | JK \pm 2M \rangle
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

Dès lors,

$$\begin{aligned}
 \langle JKM | H_r | JKM \rangle &= \frac{1}{2 I_x} \langle JKM | P_x^2 | JKM \rangle + \frac{1}{2 I_y} \langle JKM | P_y^2 | JKM \rangle \\
 &\quad + \frac{1}{2 I_z} \langle JKM | P_z^2 | JKM \rangle \\
 &= \frac{1}{2} [J(J+1) (A+B) + K^2 (2C-A-B)]
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

De même,

$$\langle JKM | H_r | JK \pm 2M \rangle = \frac{1}{4} (B-A) [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \tag{1.31}$$

C'est donc une matrice qui représente l'énergie puisque H_r n'est pas diagonal dans la représentation JKM.

L'équation de Schrödinger : $H_r \psi = E \psi$ conduit à l'équation séculaire :

$$| (m | H_r | n) - E \delta_{n,m} | = 0 \tag{1.32}$$

pour laquelle on a posé $(m | H_r | n) = \int \varphi_m^* H_r \varphi_n dt$ et $\psi = \sum c_n \varphi_n$, où les fonctions φ_n forment un ensemble de fonctions orthogonales.

Si on peut calculer les éléments $(m | H_r | n)$, on pourra en déduire les valeurs propres de l'Hamiltonien.

Appliquons ceci à la toupie asymétrique dans le cas où $J=1$.
Les valeurs permises de K sont $-1,0,+1$.

a. calcul des éléments de matrice

$$\langle 1, -1 | H_r | 1, -1 \rangle = \frac{1}{2} [2(A+B) + (2C-A-B)] = \frac{1}{2} (A + B + 2C)$$

$$\langle 1, 0 | H_r | 1, 0 \rangle = \frac{1}{2} [2(A+B) - 0] = A + B$$

$$\langle 1, 1 | H_r | 1, 1 \rangle = \frac{1}{2} [2(A+B) + (2C-A-B)] = \frac{1}{2} (A + B + 2C)$$

$$\langle 1, -1 | H_r | 1, 1 \rangle = \frac{1}{2} [2+0]^{\frac{1}{2}} \cdot [2-0]^{\frac{1}{2}} (B-A) = \frac{1}{2} (B-A)$$

$$\langle 1, 1 | H_r | 1, -1 \rangle = \frac{1}{2} (B-A)$$

b. équation séculaire

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{A+B}{2} + C\right) - E & 0 & \frac{B-A}{2} \\ 0 & (A+B) - E & 0 \\ \frac{B-A}{2} & 0 & \left(\frac{A+B}{2} + C\right) - E \end{vmatrix} = 0$$

On en déduit $E_1 = A + B$

$$E_2 = B + C$$

$$E_3 = A + C$$

Ce calcul devient vite compliqué si J est grand et une autre méthode est alors utilisée.

On peut décrire l'asymétrie de la toupie à l'aide du paramètre de Ray

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.33)$$

Ce paramètre évolue entre les deux valeurs limites -1 et $+1$, correspondant respectivement à la toupie symétrique prolata ($B=C$) et à la toupie symétrique oblate ($B=A$). La toupie la plus asymétrique est caractérisée par la valeur $\kappa=0$.

Lorsque l'asymétrie augmente, chaque niveau JK se dédouble ("K splitting") Chaque niveau rotationnel, caractérisé par le nombre quantique J est composé de $2J+1$ sous-niveaux, chacun de ceux-ci étant dédoublés si K est non nul. La figure 1.4 montre l'évolution de ce dédoublement en fonction du paramètre de Ray. On décrit chacun de ces sous-niveaux par la notation

$J_{K_a K_c}$, où l'indice K_a est la valeur de K dans le cas d'une toupie symétrique prolate et l'indice K_c la valeur de K pour une toupie symétrique oblate. On introduit également le pseudonombre quantique $\tau = K_a - K_c$ qui varie de $-J$ à $+J$.

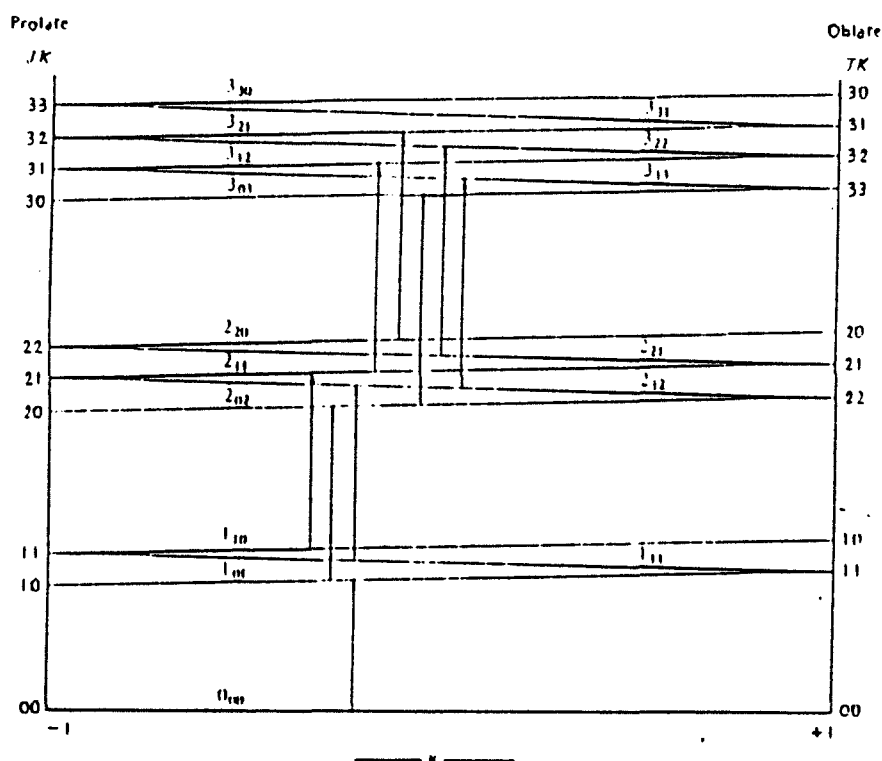


Fig. 1.4

Niveaux d'énergie pour $J = 0, 1, 2$ et 3 d'une toupie asymétrique. Sont aussi indiquées les transitions de type A autorisées (voir §1.3.3)

On distingue six représentations différentes suivant les positions relatives des axes d'inertie principaux de la molécule abc vis-à-vis des axes de référence xyz . Le tableau 1.4 reprend les dénominations de ces représentations. Dans le cas d'une toupie asymétrique, on utilise la représentation I^R lorsqu'elle est presque prolate ($\kappa \cong -1$) et la représentation III^R lorsqu'elle est presque oblate ($\kappa \cong 1$).

	I ^R	I ^L	II ^R	II ^L	III ^R	III ^L
x	b	c	c	a	a	b
y	c	b	a	c	b	a
z	a	a	b	b	c	c

Tableau 1.4

Dénomination des représentations en fonction des positions relatives des axes d'inertie principaux abc vis-à-vis des axes de référence xyz.

On préfère écrire l'Hamiltonien sous la forme :

$$H_{\pm} = \frac{1}{2}(X+Y) J_{\pm}^2 + [Z - \frac{1}{2}(X+Y)] J_z^2 + \frac{1}{4}(X-Y)(J_{+}^2 + J_{-}^2) \quad (1.34)$$

où les opérateurs J_{\pm} et J_z sont les opérateurs de création et destruction, les valeurs de X, Y et Z dépendent de la représentation choisie.

Le choix de la base (I^R ou III^R) n'influence pas les valeurs propres du problème obtenues après diagonalisation de l'Hamiltonien, mais il conditionne la valeur des constantes de rotation et la composition des vecteurs propres.

Etant donné que les éléments de matrice $\langle J' K' M' | H_{\pm} | J'' K'' M'' \rangle$ ne sont non nuls que si $J' = J''$ et $K' = K''$ ou $K' = K'' \pm 2$, la matrice résultante est formée de blocs, un pour chaque valeur de J. Chacun de ceux-ci est composé de $2J+1$ sous-blocs correspondant à la dégénérescence en M. En l'absence de champ extérieur, la dégénérescence en M n'affecte que les intensités. On ne considérera que la valeur $M=0$ dans ce chapitre. Chaque bloc J peut être bloc-diagonalisé en quatre sous-blocs dénommés E⁺, E⁻, O⁺ et O⁻ selon que K est pair (E) ou impair (O) et que l'on considère les combinaisons ($|J K\rangle + |J -K\rangle$) ou ($|J K\rangle - |J -K\rangle$).

Il suffit de diagonaliser chaque sous-matrice pour obtenir les énergies de rotation.

Comme exemple, considérons le cas où $J=2$.

$$|2 2 E^+ \rangle = (1/\sqrt{2}) [|2 2\rangle + |2 -2\rangle]$$

$$|2 2 E^- \rangle = (1/\sqrt{2}) [|2 2\rangle - |2 -2\rangle]$$

$$|2\ 1\ 0^+ \rangle = (1/\sqrt{2}) [|2\ 1 \rangle + |2\ -1 \rangle]$$

$$|2\ 1\ 0^- \rangle = (1/\sqrt{2}) [|2\ 1 \rangle - |2\ -1 \rangle]$$

$$|2\ 0\ E^+ \rangle = |2\ 0 \rangle$$

Seul le sous-bloc E est de dimension 2.

Les énergies correspondant aux blocs E^- , O^+ et O^- sont respectivement :

$$E_r(E^-) = 4X + Y + Z$$

$$E_r(O^+) = X + 4Y + Z$$

$$E_r(O^-) = X + Y + 4Z$$

Pour trouver l'énergie $E_r(E^+)$, il reste à calculer les valeurs propres de la matrice :

$$\begin{pmatrix} 3(Y+Z) & \sqrt{3}(Y-Z) \\ \sqrt{3}(Y-Z) & Y+Z+4X \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \text{Celles-ci valent } E_{r\pm}(E^+) &= 2(X+Y+Z) \pm [3(Y-Z)^2 + (2X-Y-Z)^2]^{1/2} \\ &= 2(X+Y+Z) \pm 2[(Y-Z)^2 + (X-Z)(X-Y)]^{1/2} \end{aligned}$$

Ces résultats ainsi que ceux pour J valant 1 et 3 sont repris dans le tableau 1.5.

b) Propriétés de symétrie

Suivant que l'on considère les fonctions d'onde dans la base $|R\rangle$ ou dans la base $|III^R\rangle$, celles-ci seront des combinaisons linéaires des fonctions $|J, K_a, M\rangle$ ou de $|J, K_c, M\rangle$. En étudiant la symétrie de ces fonctions on pourra déterminer la symétrie des fonctions d'onde de la toupie asymétrique.

Dans le cas du formaldéhyde, les opérations (12) , E^* et $(12)^*$ correspondent respectivement aux rotations R_a^π , R_b^π et R_c^π et on connaît le comportement des fonctions propres de rotation sous l'effet de ces opérateurs.

On en déduit la symétrie des niveaux $J_{K_a K_c}$ en fonction de la parité des paramètres K_a et K_c (voir tableau 1.6).

J_{KaKc}	E_r
0_{00}	0
1_{10}	$A+B$
1_{11}	$A+C$
1_{01}	$B+C$
2_{20}	$2A+2B+2C+2\sqrt{(B-C)^2+(A-C)(A-B)}$
2_{21}	$4A+B+C$
2_{11}	$A+4B+C$
2_{12}	$A+B+4C$
2_{02}	$2A+2B+2C-2\sqrt{(B-C)^2+(A-C)(A-B)}$
3_{30}	$5A+5B+2C+2\sqrt{4(A-B)^2+(A-C)(B-C)}$
3_{31}	$5A+2B+5C+2\sqrt{4(A-C)^2+(A-B)(B-C)}$
3_{21}	$2A+5B+5C+2\sqrt{4(B-C)^2+(A-B)(A-C)}$
3_{22}	$4A+4B+4C$
3_{12}	$5A+5B+2C-2\sqrt{4(A-B)^2+(A-C)(B-C)}$
3_{13}	$5A+2B+5C-2\sqrt{4(A-C)^2+(A-B)(B-C)}$
3_{03}	$2A+5B+5C-2\sqrt{4(B-C)^2+(A-B)(A-C)}$

Tableau 1.5
Energies des niveaux rotationnels
pour J allant 0,1,2 et 3.

K_a	K_c	Γ
e	e	A_1
e	o	A_2
o	e	B_2
o	o	B_1

Tableau 1.6
Symétrie des niveaux J_{KaKc} en fonction
de la parité de K_a et K_c .

1.3 Règles de sélection

Soient Ψ_a et Ψ_b les fonctions propres de deux états, et \bar{M} le moment dipolaire. La transition entre ces deux états ne sera possible que si :

$$\begin{aligned} R_{ab} &= \int \Psi_a^* \bar{M} \Psi_b d\tau_e \\ &= \langle \Psi_a | \bar{M} | \Psi_b \rangle \end{aligned} \quad (1.35)$$

est différent de zéro.

On peut montrer que la transition est possible si le produit direct des représentations associées à Ψ_a , \bar{M} et Ψ_b est totalement symétrique

$$\Gamma(\Psi_a) \otimes \Gamma(\bar{M}) \otimes \Gamma(\Psi_b) = \Gamma_{\text{tot.sym.}} \quad (1.36)$$

ou encore que le produit $\Gamma(\Psi_a) \otimes \Gamma(\Psi_b)$ appartient à la même représentation qu'une des composantes de \bar{M} .

On décompose la fonction d'onde en le produit :

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r \Psi_{ns} \Psi_{es} \quad (1.37)$$

où Ψ_e , Ψ_v , Ψ_r , Ψ_{ns} et Ψ_{es} sont respectivement les fonctions d'onde électronique, vibrationnelle, rotationnelle, de spin nucléaire et de spin électronique.

Le vecteur \bar{M} possède des composantes M_x , M_y , M_z dans le référentiel xyz lié à la molécule

$$M_x = \sum_{\alpha} \cos(x, \alpha) \cdot M_{\alpha} \quad (1.38)$$

où M_{α} est la projection de \bar{M} sur l'axe d'inertie α de la molécule.

Pour M_x , on pourra écrire :

$$R^x = \langle \Psi' | \sum_{\alpha} \cos(x, \alpha) \cdot M_{\alpha} | \Psi'' \rangle \quad (1.39)$$

On peut décomposer le moment dipolaire en deux contributions, l'une due aux électrons et l'autre due aux noyaux :

$$M_{\alpha} = M_{e\alpha} + M_{n\alpha} \quad (1.40)$$

Dès lors :

$$\begin{aligned}
 R^x &= \langle \Psi' | \sum_{\alpha} \cos(x, \alpha) \cdot M_{e\alpha} | \Psi'' \rangle + \langle \Psi' | \sum_{\alpha} \cos(x, \alpha) \cdot M_{n\alpha} | \Psi'' \rangle \\
 &= \sum_{\alpha} \langle \Psi_e' | M_{e\alpha} | \Psi_e'' \rangle \langle \Psi_v' | \Psi_v'' \rangle \langle \Psi_r' | \cos(x, \alpha) | \Psi_r'' \rangle \langle \Psi_s' | \Psi_s'' \rangle \\
 &\quad + \sum_{\alpha} \langle \Psi_e' | \Psi_e'' \rangle \langle \Psi_v' | M_{n\alpha} | \Psi_v'' \rangle \langle \Psi_r' | \cos(x, \alpha) | \Psi_r'' \rangle \langle \Psi_s' | \Psi_s'' \rangle
 \end{aligned} \tag{1.41}$$

où on a posé $\Psi_s = \Psi_{ns} \Psi_{es}$

Considérons une transition s'effectuant entre deux états électroniques différents. L'expression (1.41) devient :

$$R^x = \sum_{\alpha} \langle \Psi_e' | M_{e\alpha} | \Psi_e'' \rangle \langle \Psi_v' | \Psi_v'' \rangle \langle \Psi_r' | \cos(x, \alpha) | \Psi_r'' \rangle \langle \Psi_s' | \Psi_s'' \rangle \tag{1.42}$$

D'après le théorème cité précédemment, pour que la transition soit autorisée il faut que :

- a) $\Gamma_{e'} \otimes \Gamma_{Me} \otimes \Gamma_{e''} = \Gamma_{\text{tot.sym.}}$
- b) $\Gamma_{v'} \otimes \Gamma_{v''} = \Gamma_{\text{tot.sym.}}$
- c) $\Gamma_{r'} \otimes \cos(x, \alpha) \otimes \Gamma_{r''} = \Gamma_{\text{tot.sym.}}$
- d) $\Gamma_{s'} \otimes \Gamma_{s''} = \Gamma_{\text{tot.sym.}}$

1.3.1 Règles de sélection électroniques

La relation (Bunker, 1979)

$$\Gamma(M_{e\alpha}) = \Gamma(T_{\alpha})$$

dans laquelle T_{α} est la coordonnée α de translation, permet d'établir :

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	M_a	NP	M_c	M_b
A_2		M_a	M_b	M_c
B_1			M_a	NP
B_2				M_a

où NP est mis pour 'transition non permise' et M_α pour 'transition permise par la composante α du moment dipolaire'.

Dans le cas du formaldéhyde, la transition $A_1 \rightarrow A_2$ est rendue possible par déformation de la molécule : les deux premiers niveaux excités $\tilde{A}^1A''(A_2)$ et \tilde{a}^3A_2 appartiennent au groupe de symétrie C_s .

1.3.2 Règles de sélection vibrationnelles

Seules sont permises les transitions entre niveaux vibrationnels de même symétrie.

1.3.3 Règles de sélection rotationnelles

a) $\Delta J = 0, \pm 1$ (avec la transition $J'=0 \rightarrow J''=0$ interdite)

b) règles sur K_a et K_c

On peut montrer que

$$\Gamma(\cos(x, \alpha)) = \Gamma(R_\alpha)$$

Dès lors, à l'aide du tableau 1.6 et de la symétrie des composantes R_α tirée du tableau 1.1, on détermine les règles de sélection en K_a et K_c .

type de bande	composantes du dipole	transitions permises	ΔK_a	ΔK_c
A	$\mu_a \neq 0$	ee \leftrightarrow eo oe \leftrightarrow oo	0, $\pm 2, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$
B	$\mu_b \neq 0$	ee \leftrightarrow oo oe \leftrightarrow eo	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$
C	$\mu_c \neq 0$	ee \leftrightarrow oe eo \leftrightarrow oo	$\pm 1, \pm 3, \dots$	0, $\pm 2, \dots$

1.3.4 Règles de sélection pour le spin électronique

Seules sont permises les transitions entre états de même symétrie. Les transitions singulet-triplet sont interdites.

1.3.5 Règles de sélection pour la fonction spin nucléaire, poids statistiques

La présence de noyaux identiques dans une molécule a comme conséquence importante l'existence de poids statistiques caractérisant les niveaux d'énergie. Le poids statistique d'un niveau rovibronique ($\Psi_{\text{evr}} = \Psi_e \Psi_v \Psi_r$) est le nombre de fonctions d'onde de spin nucléaire compatibles avec la symétrie de la fonction d'onde totale $\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{evr}} \Psi_{\text{ns}}$. Le principe de Pauli impose que la fonction d'onde totale soit symétrique pour la permutation de deux bosons et antisymétrique pour celle de deux fermions. Les deux protons du formaldéhyde étant des fermions, il s'en suit que la représentation de Ψ_{tot} doit être soit de symétrie B_1 soit de symétrie B_2 .

On montre que $\Gamma_{\text{ns}} = 3 A_1 + B_2$

Le poids statistique d'un niveau rovibronique est déterminé à partir de la symétrie des fonctions d'onde électronique, vibrationnelle et rotationnelle, de sorte que la symétrie du produit $\Gamma_e \oplus \Gamma_v \oplus \Gamma_r \oplus \Gamma_{\text{es}} \oplus \Gamma_{\text{ns}}$ est égale à la symétrie de la fonction d'onde totale Γ_{tot} .

Quelques niveaux rovibroniques sont donnés en exemple dans le tableau 1.7.

Γ_e	Γ_v	Γ_r	Γ_{ns}	Γ_{tot}	poids statist.
A ₁	a ₁	ee A ₁	B ₂	B ₂	1
		eo A ₂	B ₂	B ₁	1
		oe B ₂	A ₁	B ₂	3
		oo B ₁	A ₁	B ₁	3
	b ₁	ee A ₁	A ₁	B ₁	3
		eo A ₂	A ₁	B ₂	3
		oe B ₂	B ₂	B ₁	1
		oo B ₁	B ₂	B ₂	1

Tableau 1.7

Symétrie des fonctions d'onde électronique, vibrationnelle, rotationnelle et de spin nucléaire pour quelques niveaux rovibroniques.

1.4 Structure des spectres rovibrationnels.

Les spectres moléculaires, contrairement aux spectres atomiques, se présentent sous forme d'ensemble de raies généralement très dense, appelés bandes. Toutes les raies d'une bande correspondent à des transitions entre les différents niveaux de rotation d'un niveau de vibration d'un état électronique et les niveaux de rotation d'un autre niveau de vibration du même ou d'un autre état électronique. Dans le domaine de l'infrarouge, les transitions ont lieu au sein du même état électronique.

Dans ce cas, l'expression (1.41) devient :

$$R^x = \sum_{\alpha} \langle \psi_{v'} | M_{\alpha} | \psi_{v''} \rangle \langle \psi_{r'} | \cos(x, \alpha) | \psi_{r''} \rangle \langle \psi_{s'} | \psi_{s''} \rangle \quad (1.44)$$

Les règles de sélection concernant les spins électroniques et nucléaires ainsi que les fonctions rotationnelles restent inchangées. Les règles de sélection portant sur la vibration imposent maintenant que :

$$\Gamma_{v'} \otimes \Gamma_{Mn} \otimes \Gamma_{v''} = \Gamma_{\text{tot.sym.}} \quad (1.45)$$

On parle de "bande froide" lorsque l'état inférieur est le niveau vibrationnel fondamental. Le terme "bande chaude" caractérise quant à lui, une transition à partir d'un niveau vibrationnel excité.

L'énergie d'une raie au sein d'une bande rovibrationnelle peut s'exprimer sous la forme :

$$\nu = \nu_0 + E'_{\text{rot}} - E''_{\text{rot}} \quad (1.46)$$

où $\nu_0 = G' - G''$ est l'origine de la bande. G' et G'' sont les énergies de vibration des niveaux supérieur et inférieur et E'_{rot} et E''_{rot} les énergies des niveaux rotationnels au sein de chaque niveau vibrationnel.

Par convention, on désigne par R P Q les transitions pour lesquelles respectivement $\Delta J = +1, -1, 0$. De même, r p q désignent les transitions où $\Delta K = +1, -1, 0$. Dès lors, on notera la transition $(J' K'_a K'_b) - (J'' K''_a K''_b)$ par $\Delta K_a \Delta K_b \Delta J$.

La dénomination de la bande se fait en n'indiquant que les modes de vibrations excités. Par exemple, $a^m_n b^q_p$ signifie que la transition correspond à l'excitation de l'état vibrationnel $n.a+p.b$ vers l'état $m.a+q.b$.

1.5 Intensités relatives de raies.

Bien souvent, l'étude de l'intensité des raies est négligée. Celle-ci représente cependant une information spectroscopique complémentaire qui permet notamment de confirmer ou d'infirmer des attributions faites uniquement à partir du critère de coïncidences énergétiques par comparaison des fréquences théoriques et expérimentales.

L'intensité $I(\nu, x)$ absorbée dans la direction x , lors d'une transition du niveau i vers le niveau k subit une atténuation lorsqu'elle traverse un milieu matériel. Si celui-ci est caractérisé par un coefficient d'absorption α , on peut exprimer la perte d'intensité par :

$$dI = - \alpha I dx \quad (1.47)$$

Supposons que le coefficient α ne dépende ni de I ni de x , l'intégration de cette expression conduit à la loi de Beer-Lambert.

$$I(\nu, x) = I_0(\nu) \cdot e^{-\alpha(\nu) \cdot x} \quad (1.48)$$

La puissance de radiation absorbée par unité de volume est donnée par :

$$\frac{dE}{dt} = \alpha(\nu) \cdot I_0(\nu) \quad (1.49)$$

Il faut encore intégrer cette expression sur toutes les fréquences qui contribuent à la transition du niveau i vers le niveau k .

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^{\infty} \alpha_{ik}(\nu) \cdot I_0(\nu) \cdot d\nu \quad (1.50)$$

L'intégrale

$$\int_0^{\infty} \alpha_{ik}(\nu) \cdot d\nu \quad (1.51)$$

conduit à l'étude du profil de raie. On introduit le coefficient d'absorption intégré par la relation :

$$\alpha(\nu - \nu_0) = \alpha_0(\nu - \nu_0) \cdot g(\nu - \nu_0) \quad (1.52)$$

où ν_0 est la fréquence centrale et g la fonction décrivant le profil. Elle est

choisie telle que

$$\int_0^{\infty} g(v - v_0) dv = 1$$

Dans un premier temps, on identifie la fonction g à une fonction de Dirac, ce qui revient à ne pas considérer le profil. L'expression de la puissance devient alors :

$$\frac{dE}{dt} = \alpha_{ik}(v_{ik}) \cdot I_0(v_{ik}) \quad (1.53)$$

D'autre part, la probabilité qu'une molécule effectue une transition par absorption de radiation est déterminée par le coefficient d'Einstein B_{ik} . En tenant compte de l'émission induite du niveau k ,

$$\frac{dE_{ik}}{dt} = (N_i \cdot B_{ik} - N_k \cdot B_{ki}) \cdot h\nu_{ik} \cdot \rho(v_{ik}) \quad (1.54)$$

où $\rho(v)$ est la densité d'énergie reliée à $I(v)$, dans le cas d'une onde plane, par la relation $I(v) = c \cdot \rho(v)$.

On en déduit :

$$\alpha_{ik} = (N_i - N_k \cdot \frac{g_i}{g_k}) \cdot B_{ik} \cdot \frac{h\nu_{ik}}{c} \quad (1.55)$$

Si les populations des niveaux i et k sont en équilibre thermodynamique, les concentrations de ces niveaux peuvent s'exprimer en fonction de la distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{N}{Q} \cdot e^{-E_i/kT} \quad (1.56)$$

avec N le nombre total de molécules et Q la fonction de partition.

On obtient finalement :

$$\alpha_{ik} = \left(\frac{N}{Q} \cdot \frac{h}{c} \cdot B_{ik} \right) \cdot (g_i \cdot e^{-E_i/kT}) \cdot (1 - e^{-E_k/kT}) \cdot \nu_{ik} \quad (1.57)$$

En fait, il n'est pas possible de calculer tous les termes intervenant dans cette expression. En effet la détermination du coefficient B_{ik} requiert la connaissance du moment induit de transition qui ne peut pas être évalué analytiquement (Huet, 1990). On introduit la notion d'intensité relative définie par la quantité :

$$I_r = (g_i \cdot e^{-E_i/kT}) \cdot (1 - e^{-v_k/kT}) \cdot v_{ik} \quad (1.58)$$

Dans le raisonnement qui précède, nous avons supposé que la fonction de profil était une fonction de Dirac. Le fait qu'une raie ait une largeur finie est dû à plusieurs effets, notamment l'émission spontanée des niveaux d'énergie (élargissement naturel), les collisions intermoléculaires (élargissement par pression), le mouvement de translation moléculaire (élargissement Doppler) et l'élargissement dû à l'instrument de mesure. Les deux premiers effets contribuent à donner un profil lorentzien à la raie alors que l'effet Doppler lui confère un profil gaussien.

1.6 Profils de raie.

1.6.1 Introduction théorique

Nous venons de voir que, sous l'effet de différents phénomènes, une raie possède toujours une largeur finie. La distribution de l'intensité autour de la fréquence centrale ν_0 correspondant à l'énergie de la transition est le profil de raie. Ce chapitre va expliciter le formalisme mathématique sur lequel se basent les simulations qui seront effectuées sur le formaldéhyde et l'acétylène.

a) Largeur naturelle.

Un atome excité peut réémettre l'énergie d'excitation de manière spontanée. On peut étudier la désexcitation d'un point de vue classique en considérant l'atome excité comme un oscillateur harmonique amorti de pulsation ω , de masse m , de constante de rappel D . La perte d'énergie provient de l'amortissement de l'oscillation, amortissement décrit par la constante γ . En général, celui-ci est très petit devant la fréquence d'oscillation ω .

L'amplitude $x(t)$ de l'oscillation s'obtient en résolvant l'équation :

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (1.59)$$

avec $\omega_0 = D/m$.

La solution de cette équation avec les conditions initiales $x(0)=x_0$ et $x'(0)=0$ est :

$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} \left[\cos \omega t + \frac{\gamma}{2\omega} \sin \omega t \right] \quad (1.60)$$

La pulsation $\omega = \sqrt{(\omega_0^2 + \gamma^2/4)}$ peut être, sans grande erreur, égalée à ω_0 pour de petits amortissements. De sorte que :

$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t \quad (1.61)$$

La pulsation $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, correspond à la fréquence de transition $\omega_{ik} = (E_i - E_k)/\hbar$.

Etant donné l'amortissement de l'amplitude de l'oscillation, le rayonnement émis n'est plus monochromatique. L'oscillation $x(t)$ peut être décrite par la superposition d'oscillations monochromatiques $e^{i\omega t}$ d'amplitude $A(\omega)$.

$$x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty A(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1.62)$$

On peut alors calculer les fonctions $A(\omega)$ par transformée de Fourier inverse de $x(t)$.

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty x(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (1.63)$$

$$A(\omega) = \frac{x_0}{8\pi} \left(\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \frac{\gamma}{2}} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \frac{\gamma}{2}} \right) \quad (1.64)$$

L'intensité est définie par le produit $A(\omega) \cdot A^*(\omega)$.

Le terme $(\omega + \omega_0)$ peut être négligé dans la région autour de ω_0 et le profil d'intensité devient :

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (1.65)$$

Pour rendre la comparaison entre différents profils possible, il est utile de définir des profils normalisés $g(\omega - \omega_0)$ tels que

$$\int_0^{\infty} g(\omega - \omega_0) \cdot d\omega = 1 \quad (1.66)$$

On trouve

$$g_N(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (1.67)$$

Ce profil est de type lorentzien.

La largeur à mi-hauteur est $\Delta\omega_N = \gamma$. On peut montrer que :

$$\Delta\omega_N = \frac{4\pi r_0}{3} \omega_0^2 \quad (1.68)$$

où r_0 est le rayon de l'électron :

$$r_0 = \frac{e^2}{m c^2} = 2,81794 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$$

b] Largeur Doppler.

A l'équilibre thermique, les molécules d'un gaz suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann. Le nombre de molécules dans le niveau d'énergie E_i par unité de volume ayant une vitesse comprise entre v et $v+dv$ est donné par la relation :

$$n_i(v) \cdot dv = \frac{N_i}{v_p \sqrt{\pi}} e^{-(v/v_p)^2} dv \quad (1.69)$$

dans laquelle N_i est la densité de molécules dans l'état E_i et v_p est la vitesse la plus probable.

Lorsqu'un gaz est soumis à une radiation, la fréquence émise ou absorbée par une molécule de vitesse v est :

$$v = v_0 \cdot \left(1 \pm \frac{v}{c}\right) \quad (1.70)$$

les signes + et - correspondant aux molécules s'éloignant ou se rapprochant d'un observateur fixe.

Dès lors,

$$n_i(\omega).d\omega = \frac{N_i}{v_p \sqrt{\pi}} \frac{c}{\omega_0} \exp\left(-\left(\frac{c}{\omega_0} \frac{\omega - \omega_0}{v_p}\right)^2\right) .d\omega \quad (1.71)$$

L'intensité $I(\omega)$ émise ou absorbée dans un intervalle $(\omega, \omega+d\omega)$ autour de ω_0 est proportionnelle au nombre de molécules émettant ou absorbant entre ω et $\omega+d\omega$, c'est à dire ayant une vitesse comprise entre v et $v+dv$.

$$I(\omega) = I_0 \exp\left(-\left(\frac{c}{\omega_0} \frac{\omega - \omega_0}{v_p}\right)^2\right) \quad (1.72)$$

Ce profil est gaussien. La normalisation donne :

$$g_D(\omega - \omega_0) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\Delta\omega_D} \exp\left[-\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}\right)^2\right] \quad (1.73)$$

où $\Delta\omega_D$ est la largeur à mi-hauteur.

$$\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 k T}{m}} \quad (1.74)$$

c) Élargissement par pression.

Les interactions intermoléculaires d'un gaz provoquent l'élargissement des raies spectrales. Cet effet croît avec la pression.

Le phénomène est très complexe. Par exemple, les interactions dépendent de l'orientation angulaire des molécules et par conséquent elles varient avec le nombre quantique rotationnel. L'élargissement par pression est donc différent d'une raie à l'autre. On peut cependant avoir une idée du profil de raie par l'intermédiaire d'un modèle classique. Celui-ci suppose que les molécules excitées sont des oscillateurs harmoniques dont le facteur d'amortissement est modifié suite aux collisions avec les autres molécules. Si γ représente ce facteur, on aura $\gamma = \gamma_n + \gamma_{col}$ où γ_n désigne l'élargissement naturel et γ_{col} est la modification apportée par les collisions.

En suivant un raisonnement identique à celui développé au paragraphe a) on trouve

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{c}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma_n + \gamma_{col}}{2}\right)^2} \quad (1.75)$$

En normalisant cette expression et en introduisant la largeur $\Delta\omega_p$,

$$g_p(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\omega_p}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Delta\omega_p}{2}\right)^2} \quad (1.76)$$

On peut montrer en appliquant la théorie cinétique des gaz que

$$\Delta\omega_p = \frac{Nb^2}{c} \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} \quad (1.77)$$

où b est le diamètre de collision (la section efficace de collision est $\sigma = \pi b^2$),
 m_1, m_2 la masse des particules en présence,

$$N = \frac{P}{kT}$$

Il est souvent plus pratique d'utiliser l'expression empirique suivante :

$$\gamma (\text{cm}^{-1}) = \gamma_0 \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right) \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \cdot P (\text{atm}) \quad (1.66)$$

qui exprime la demi-largeur à mi-hauteur γ à la température T et à la pression P en fonction de γ_0 , valeur mesurée de γ à la température de référence $T_0 = 296 \text{ K}$.

γ_0 et n dépendent de la nature du gaz. On trouvera dans le tableau 1.9 les valeurs de γ_0 et n pour quelques molécules (HITRAN database 1986).

molécule	γ_0 (cm ⁻¹ /atm)	n
H ₂ O	0,0554	0,64
CO ₂	0,0729	0,77
N ₂ O	0,0830	0,73
∞	0,0675	0,69
SO ₂	0,1310	0,50
H ₂ CO	0,1075	0,50
C ₂ H ₂	0,0779	0,75

Tableau 1.9
Valeurs des coefficients γ_0 et n
pour différentes molécules.

d] Profil de Voigt.

C'est le résultat de la convolution des effets Doppler et de pression, l'élargissement naturel étant négligé.

$$g_V(\omega - \omega_0) = g_D(\omega - \omega_0) * g_P(\omega - \omega_0) \quad (1.79)$$

On aura :

$$g_V(\omega - \omega_0) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\omega_P}{\Delta\omega_D} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\exp[-\ln 2 \left(\frac{\omega'}{\Delta\omega_D}\right)^2]}{(\omega - \omega_0 - \omega')^2 + \left(\frac{\Delta\omega_P}{2}\right)^2} \quad (1.80)$$

ou encore

$$g_V(\omega - \omega_0) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\Delta\omega_D} \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{\exp[-t^2]}{y^2 + (x-t)^2} \quad (1.81)$$

après le changement de variable suivant :

$$t = (\ln 2)^{1/2} \frac{\omega'}{\Delta\omega_D} \quad (1.82)$$

et en ayant posé :

$$\begin{aligned} x &= (\ln 2)^{1/2} \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D} \\ y &= (\ln 2)^{1/2} \frac{\Delta\omega_P}{2 \Delta\omega_D} \end{aligned} \quad (1.83)$$

L'intégrale

$$K(x,y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} \quad (1.84)$$

qui apparaît dans l'expression (1.81) porte le nom d'intégrale de Voigt.

1.6.2 Calcul de l'intégrale de Voigt

L'expression (1.84) n'est pas intégrable analytiquement. Deux méthodes numériques sont généralement utilisées. La première se base sur un développement polynômial de la fonction complexe d'erreur et la seconde sur un développement en série de Taylor de cette même fonction.

En effet, l'intégrale de Voigt est reliée de manière très directe à la fonction complexe d'erreur. Celle-ci est

$$e(z) = e^{-z^2} \cdot \left(1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-t^2} \cdot dt \right) \quad (1.85)$$

On définit l'intégrale $W(z)$:

$$W(z) = \frac{i}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z-t} \cdot dt \quad (1.86)$$

et on remarque que

$$e(z) = \begin{cases} W(z) & \text{si } \text{Im } z > 0 \\ W(z) + 2 e^{-z^2} & \text{si } \text{Im } z < 0 \end{cases} \quad (1.87)$$

L'intégrale de Voigt peut alors s'écrire

$$K(x,y) = \text{Re}(W(z)) \quad (1.88)$$

a) Première méthode (HUI, 1978).

Pour une fonction quelconque $f(x)$ continue sur un intervalle $[a,b]$, on peut construire un polynôme d'approximation ϕ tel que

$$\phi = \sum_{i=0}^p \phi_i x^i \quad (1.89)$$

On considère un ensemble de $(p+2)$ points de référence $a \leq x_1 \leq \dots \leq x_{p+2} \leq b$ satisfaisant les relations suivantes

$$f(x_s) - \sum_{i=0}^p \phi_i x_s^i = (-1)^s h_s \quad (1.90)$$

dans laquelle h_s représente l'erreur.

Les valeurs de h_s aux différents points de référence sont obtenues en résolvant le système précédent.

La meilleure approximation est réalisée lorsque $\max |f - \phi| = |h|$.

Si le degré du polynôme augmente, l'approximation s'améliore. Il existe cependant un autre choix de fonction d'interpolation conduisant à de meilleurs résultats. On considère un développement sous la forme d'un quotient :

$$R(x) = \frac{\sum_{i=0}^p a_i x^i}{x^{p+1} + \sum_{i=0}^p b_i x^i} \quad (1.91)$$

Les coefficients a_i et b_i sont alors optimisés de sorte à rendre l'erreur

minimale.

Pour la fonction complexe d'erreur et si on se limite à $p=6$, on obtient le développement suivant

$$R = \frac{A_6 Z^6 + A_5 Z^5 + \dots + A_1 Z + A_0}{Z^7 + B_6 Z^6 + B_5 Z^5 + \dots + B_1 Z + B_0}$$

Les coefficients A_i et B_i ont été calculés pour que le maximum de l'erreur soit $2,64 \cdot 10^{-11}$ sur l'axe y (voir tableau 1.10).

	a	b
0	122 607931777104326	122 607931773875350
1	214 382388694706425	352 730625110963558
2	181 928533092181549	457 334478783897737
3	93 155580468138441	348 703917719495792
4	30 180142198210589	170 354001821091472
5	5 912626209773153	53 882908912940207
6	0 564189583582615	10 479857114260399

Tableau 1.10
Valeurs des coefficients A_i et B_i du
développement (1.79) (Hui, 1978)

b) Seconde méthode (DRAYSON, 1976).

Le plan complexe est divisé en trois zones (voir figure 1.8). L'intégrale de Voigt y est calculée par une technique différente à chaque fois et choisie pour sa convergence rapide dans la région considérée.

Dans la région I, on considère le développement en série de Taylor de la fonction $W(z)$ définie précédemment. Dans la zone II, le développement en fractions de $W(z)$ converge plus rapidement. Enfin dans la zone III, l'intégrale $K(x,y)$ est calculée directement par la méthode d'intégration numérique de Gauss-Hermite. La quadrature se fait sur 4 points dans la région IIIa et sur 2 points dans la zone IIIb.

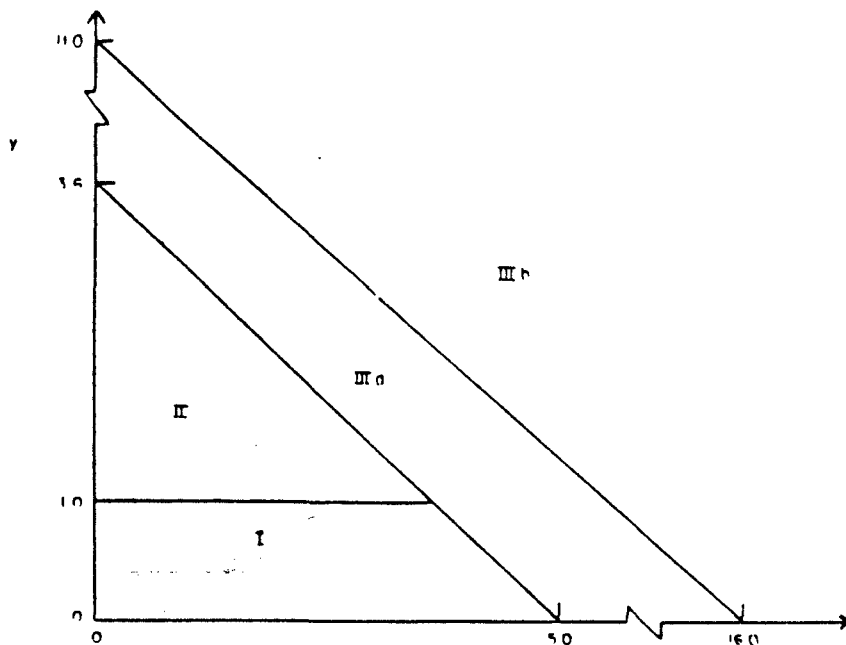


Fig. 1.8

Délimitation des zones de convergence.

1.6.3 Comparaison des deux méthodes de calcul de l'intégrale de Voigt.

L'intégrale de Voigt a été calculée, pour une raie, par les deux méthodes décrites au §1.6.2. A la figure 1.9, on a porté la différence des deux spectres ainsi obtenus. On remarque qu'aux limites des zones de convergence définies par la méthode de Drayson, les deux résultats sont fort différents. La méthode de Hui conduisant à un profil continu, ces discontinuités ne peuvent provenir que de la méthode Drayson. En effet, d'autres essais ont été effectués pour lesquels les limites des différentes zones ont été modifiées. Par exemple, en considérant le plan complexe découpé comme suit :

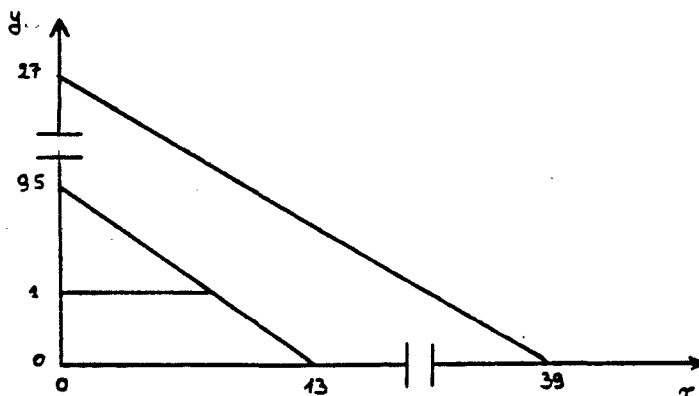


Fig. 1.8

la différence entre les deux profils ne dépasse jamais 1.10^{-6} , valeur à comparer avec les résultats obtenus avec le découpage initial qui permet des erreurs de l'ordre de 10^{-4} .

Les temps d'exécution ont également été relevés. Les résultats sont exposés au tableau 1.11.

méthode	temps d'exécution	précision max rapportée à Hui
Hui	26 sec	1
Drayson initial	18 sec	10^{-4}
Drayson modifié	45 sec	10^{-6}

Tableau 1.11
Comparaison des temps d'exécution
des méthodes de Hui et de Drayson.

L'avantage temporel de la méthode due à Drayson disparaît lorsqu'on modifie l'emplacement des zones de convergence, alors que la précision augmente. Il ne semble pas que l'algorithme fourni par Drayson ait été rendu optimal dans le choix de ces limites. En conséquence, nous avons utilisé la méthode proposée par Hui lors des simulations qui ont portées sur le formaldéhyde et l'acétylène.

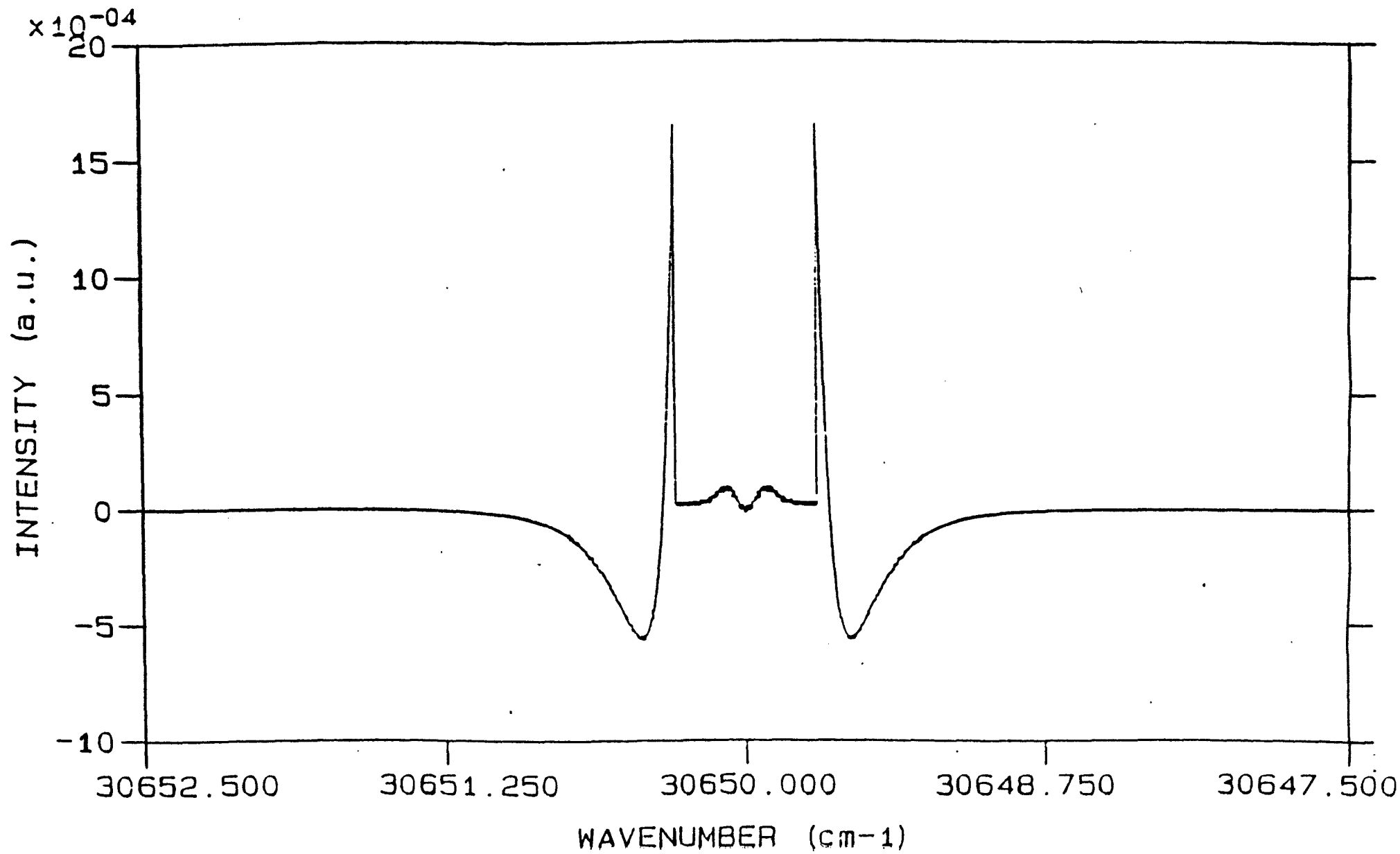


Fig. 1.9 : Comparaison des méthodes Drayson et Hui

1.7 Description des programmes élaborés dans le cadre de ce travail.

1.7.1 ROUTINES GRAPHIQUES DU PROGRAMME ASYROT.

ASYROT (Birss et Ramsay, 1984) est un programme déterminant les énergies de transitions de type rovibrationnel pour des molécules présentant les propriétés de toupie asymétrique. L'analyse des spectres de molécules non linéaires exige l'utilisation d'un ordinateur pour deux raisons : la première est le nombre de raies à traiter typiquement supérieur à 500, la seconde est la complexité des modèles représentant les deux états impliqués.

Originellement ASYROT possédait une routine de traitement graphique des données permettant de définir des profils rectangulaire, triangulaire, gaussien et lorentzien. Le profil rectangulaire correspond à une fonction de profil constante sur un intervalle de fréquences centré sur la fréquence centrale. Le profil triangulaire est associé à une fonction dépendant linéairement de la fréquence. Nous avons adjoint à ce programme une sous-routine permettant le calcul d'un profil de Voigt.

Deux routines ont été ainsi mises au point. La première (PHAS7A.FOR) suit l'algorithme utilisé par le programme initial. La seconde (PHAS7B.FOR) se base sur une toute autre méthode qui sera décrite au §1.7.1.b.

On sait que l'intensité d'une raie peut se mettre sous la forme (voir équ. 1.58) :

$$I = (g_i \cdot e^{-E/kT}) \cdot (1 - e^{-v_k/kT}) \cdot v_{ik} \quad (1.92)$$

si la transition a lieu entre les deux niveaux i et k .

Lors de la phase 1, ASYROT se limite au calcul du terme

$$g_i \cdot e^{-E/kT}$$

le terme

$$(1 - e^{-v_k/kT}) \cdot v_{ik}$$

étant supposé proche de 1. Ceci n'est vrai que si v est supérieur à 10000 cm^{-1} . Il en est de même pour le facteur v . Les nouvelles routines graphiques corrigent les valeurs de l'intensité relative en introduisant le facteur

$$(1 - e^{-v_k/kT}) \cdot v_{ik}$$

1.7.1.a Routine PHAS7A.FOR.

Un profil normalisé en intensité est calculé une fois pour toute en début du programme. Les demi-largeurs à mi-hauteur sont déduites des formules suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{profil gaussien} & \Delta\omega = \Delta\omega_D^0 \cdot \left(\frac{T}{296}\right)^{0.5} \\ \text{profil lorentzien} & \Delta\omega = 2 \cdot \gamma_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \cdot P \end{array} \quad (1.93)$$

où $\Delta\omega_D^0$, γ_0 , T_0 et n sont des constantes introduites par l'utilisateur. $\Delta\omega_D^0$ est la valeur de la largeur Doppler pour la température de 296K. Le nombre de points du profil dépend des conditions de pression et de température. Dès que l'intensité atteint 10^{-5} , l'influence de la raie centrale est supposée négligeable et le profil s'arrête. Le nombre maximal de points admis est 5000, dont l'équivalent en énergie est fonction du pas choisi. Cette approche n'est valable que si la largeur Doppler reste suffisamment constante sur l'intervalle de fréquences considéré. En effet, la relation (1.74) indique que la largeur Doppler dépend de la fréquence centrale de la raie, dépendance dont il n'est pas tenu compte dans l'établissement du profil normalisé.

Le programme détermine ensuite l'influence de chacune des raies calculées sur les autres points du graphe. Le spectre est finalement réduit de sorte que la surface totale située sous la courbe vaille la somme des intensités des raies calculées. Il est ainsi possible de comparer deux spectres établis à des pressions différentes, la normalisation de la surface étant compatible avec les hypothèses que la concentration du constituant reste constante et est indépendante de la pression totale.

1.7.1.b Routine PHAS7B.FOR.

L'algorithme suivi par les auteurs d'ASYROT n'est pas satisfaisant conceptuellement sur certains points :

1) le profil normalisé ne permet pas de calculer exactement la largeur Doppler pour chaque raie.

2) si deux raies sont fort proches l'une de l'autre, elles ne sont pas différenciées. Elles résultent en une raie dont l'intensité vaut la somme de leur intensité. Etant donné que la largeur du profil est déterminée indépendamment de la position de la raie dans le spectre (cf.1)), cela

n'entraîne pas d'erreur supplémentaire. Toutefois, si on arrive à tenir compte de la dépendance de la largeur Doppler en l'énergie, cette technique peut conduire à des erreurs non négligeables surtout si la pression est élevée.

3) le programme ne considère que les raies comprises dans les limites du futur dessin. Supposons qu'une raie très intense se situe en dehors de ces limites, son influence, d'autant moins négligeable que la pression est grande, s'étend forcément sur des points intérieurs à l'intervalle considéré. La routine n'en tient cependant pas compte.

4) le temps de calcul est long et surtout dépend des conditions de pression puisque celle-ci détermine le nombre de points du profil.

Pour éviter ces problèmes, PHAS7B.FOR définit deux matrices indépendantes : celle de l'intensité des raies calculées et celle de l'intensité d'un point quelconque du graphe. Le programme cherche la valeur de l'intégrale de Voigt entre chaque point du graphe et chaque raie calculée. Il s'en suit que les largeurs Doppler et naturelle peuvent être déterminées pour chaque raie par les formules (1.74) et (1.68).

Les profils calculés représentent l'élargissement naturel, l'effet Doppler, l'effet de pression ainsi que la combinaison des effets naturel et Doppler d'une part et des effets Doppler et de pression d'autre part. A nouveau, une normalisation de la surface du spectre a été introduite.

1.7.2 PROGRAMME PROFIL.

PROFIL est un programme indépendant pouvant traiter des données ne provenant pas d'ASYROT. Il est identique à la routine graphique PHAS7B.FOR. Connaissant la température à laquelle les données introduites (énergies de transition et intensités) ont été calculées, il modifie les valeurs des intensités pour qu'elles correspondent à la température désirée.

1.7.3 PROGRAMME ALTIT.

Ce programme détermine la pression et la température régnant à une altitude donnée. Le modèle (U.S. Standard Atmosphere, 1976) se fonde sur les hypothèses que l'air peut être considéré comme un gaz parfait et que l'atmosphère est en équilibre hydrostatique. Ces hypothèses ne sont

valables que pour des altitudes inférieures à 85 km environ. En deça de cette limite, l'atmosphère peut être représentée comme une succession de couches dans lesquelles la température, soit est constante, soit varie linéairement en fonction de l'altitude. Par convention, on définit 7 zones. Les valeurs de la température et de la pression aux limites de ces zones sont données, à titre indicatif, dans le tableau 1.8.

zone	z (km)	P_b (mbar)	T_b (K)
1	0	1013,2500	288,15
2	11	226,3206	216,65
3	20	54,7489	216,65
4	32	8,6802	228,65
5	47	1,1091	270,65
6	51	0,6694	270,65
7	71	0,0396	214,65

Tableau 1.8
Température et pression aux
limites des 7 zones

La connaissance de la pression et la température est primordiale dans l'établissement du profil de raie, en effet la largeur à mi-hauteur et les intensités en dépendent fortement. Ce programme a permis d'étudier l'évolution des intensités relatives des bandes au sein d'un spectre en fonction de l'altitude (voir §1.8.3).

1.8 Simulation des spectres des molécules CH₂O et C₂H₂.

Grâce aux programmes ASYROT et PROFIL, nous avons étudié le comportement des profils gaussien, lorentzien et de Voigt sous diverses conditions de pression et de température (voir §1.8.1).

Ces résultats ont été appliqués au formaldéhyde (voir §1.8.2) et à l'acétylène (voir §1.8.3). Rappelons que l'étude de l'acétylène a été entreprise alors que la partie expérimentale du travail semblait être remise en cause suite à des retards de livraison.

1.8.1 Profils normalisés.

On a reproduit aux figures 1.10 et 1.11 respectivement les profils normalisés de type lorentzien et gaussien. Pour chacun, la largeur à mi-hauteur a été imposée à 0,5 cm⁻¹.

A la figure 1.12, on trouvera l'évolution d'un profil de Voigt en fonction de la pression (p = 1, 0.5 et 0.1 atm.). On remarque le passage progressif d'un profil fortement gaussien vers un profil fortement lorentzien lorsque la pression augmente.

A la figure 1.13, le profil de Voigt a été, cette fois, normalisé par rapport à la surface située en dessous de la courbe. On observe un étalement de la raie d'autant plus accentué que la pression est élevée.

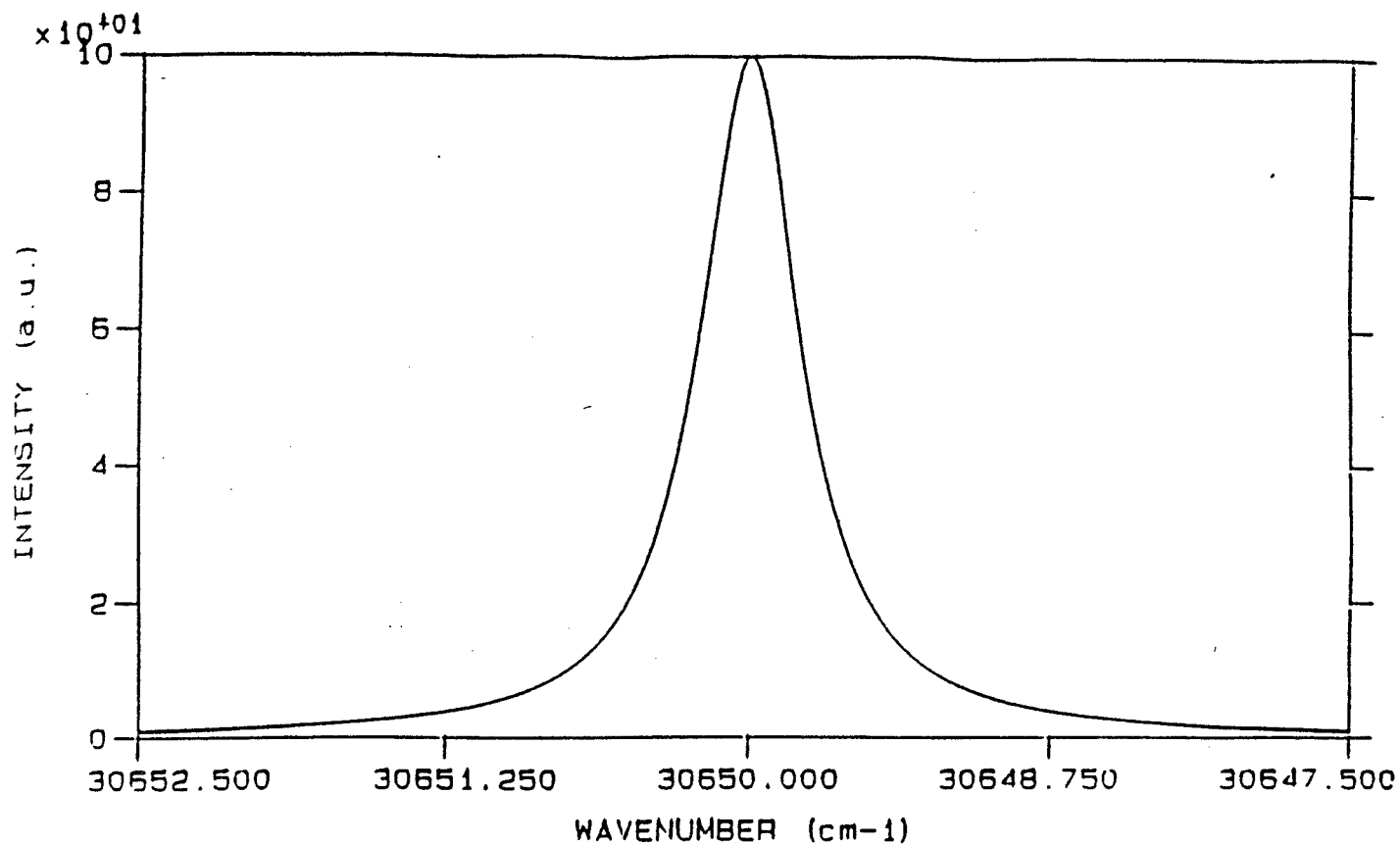


Fig. 1.10 : Profil lorentzien

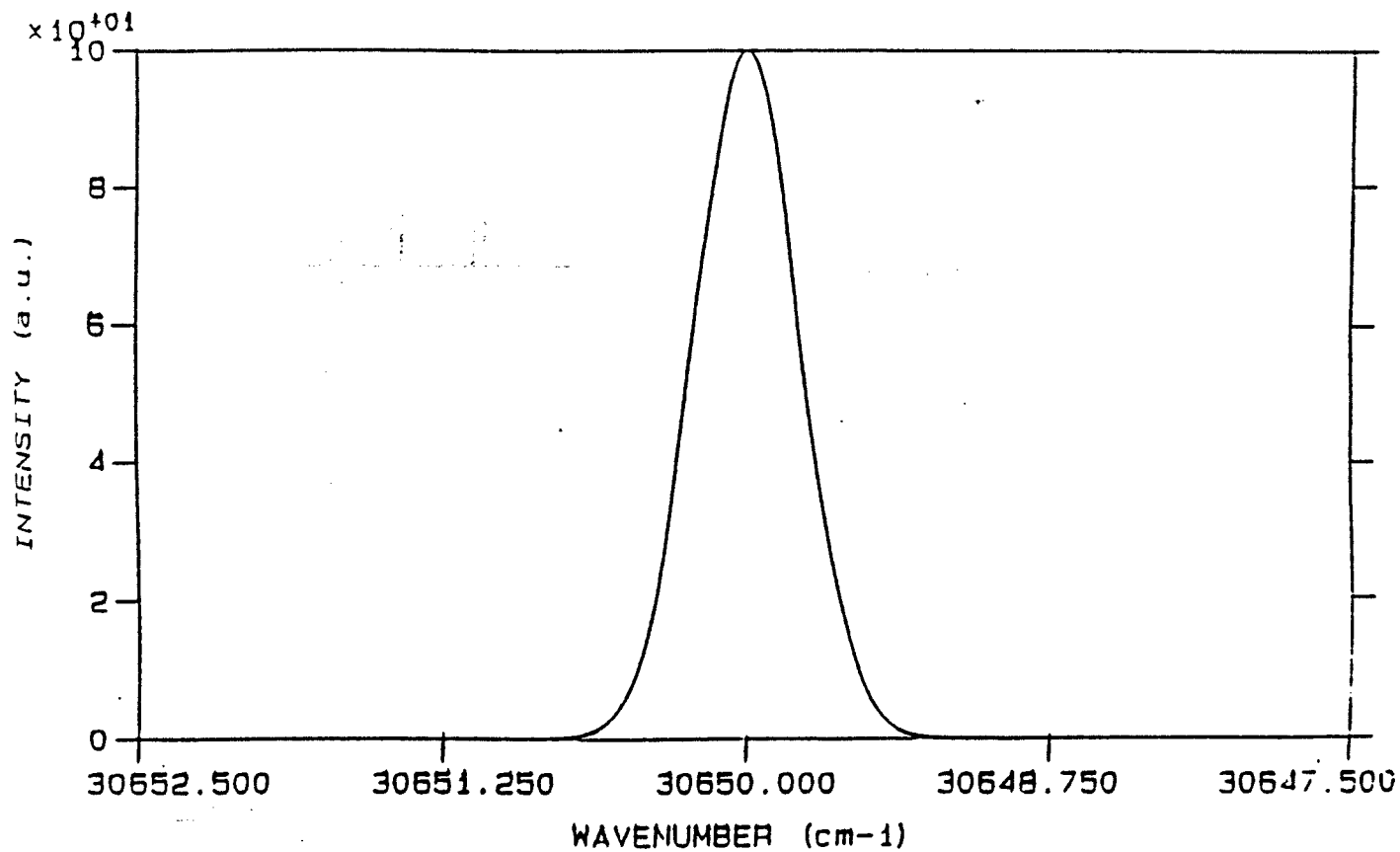


Fig. 1.11 : Profil gaussien

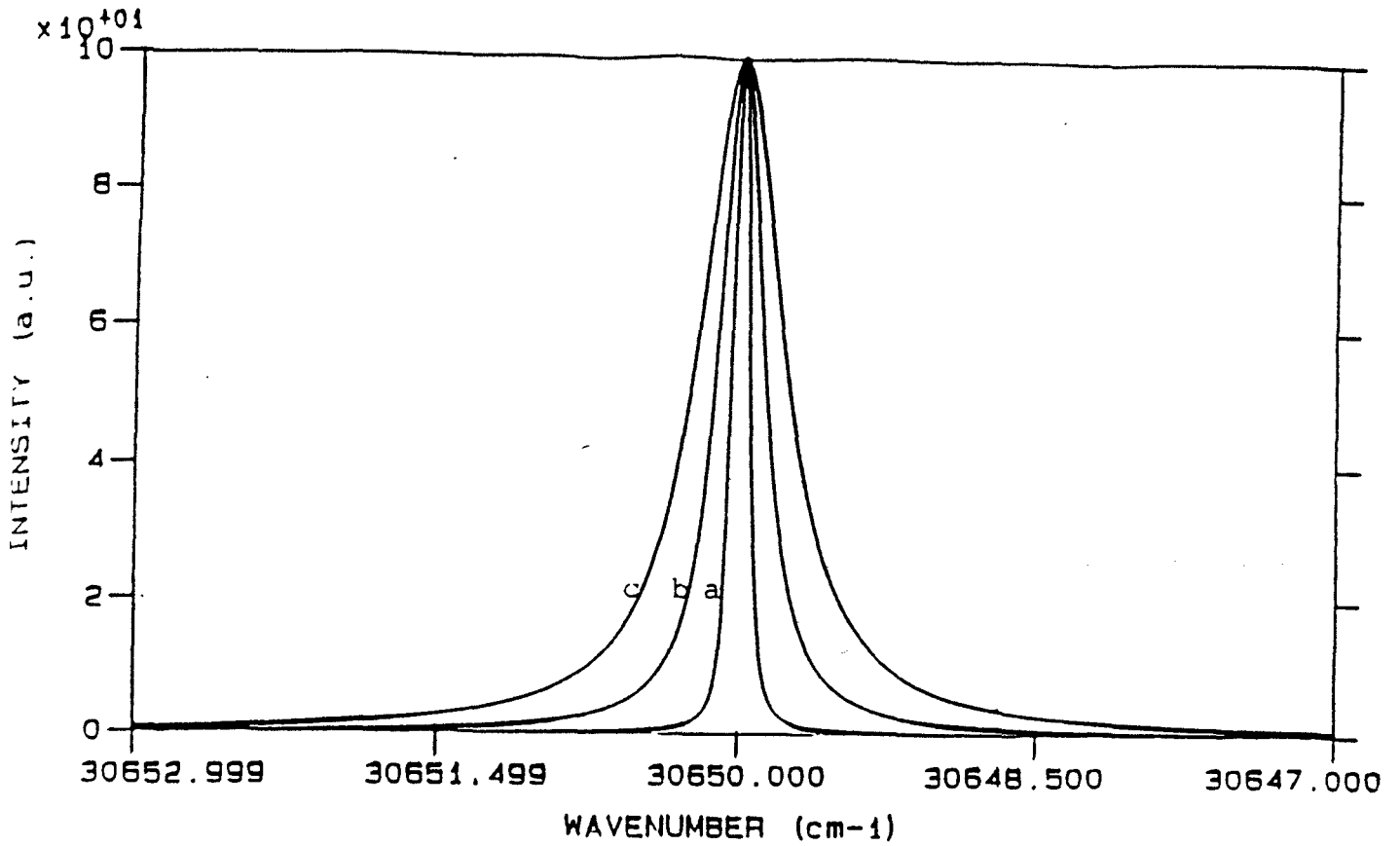


Fig. 1.12 : Evolution du profil de Voigt en fonction de la pression
 a : 0,1 atm b : 0,5 atm c : 1 atm

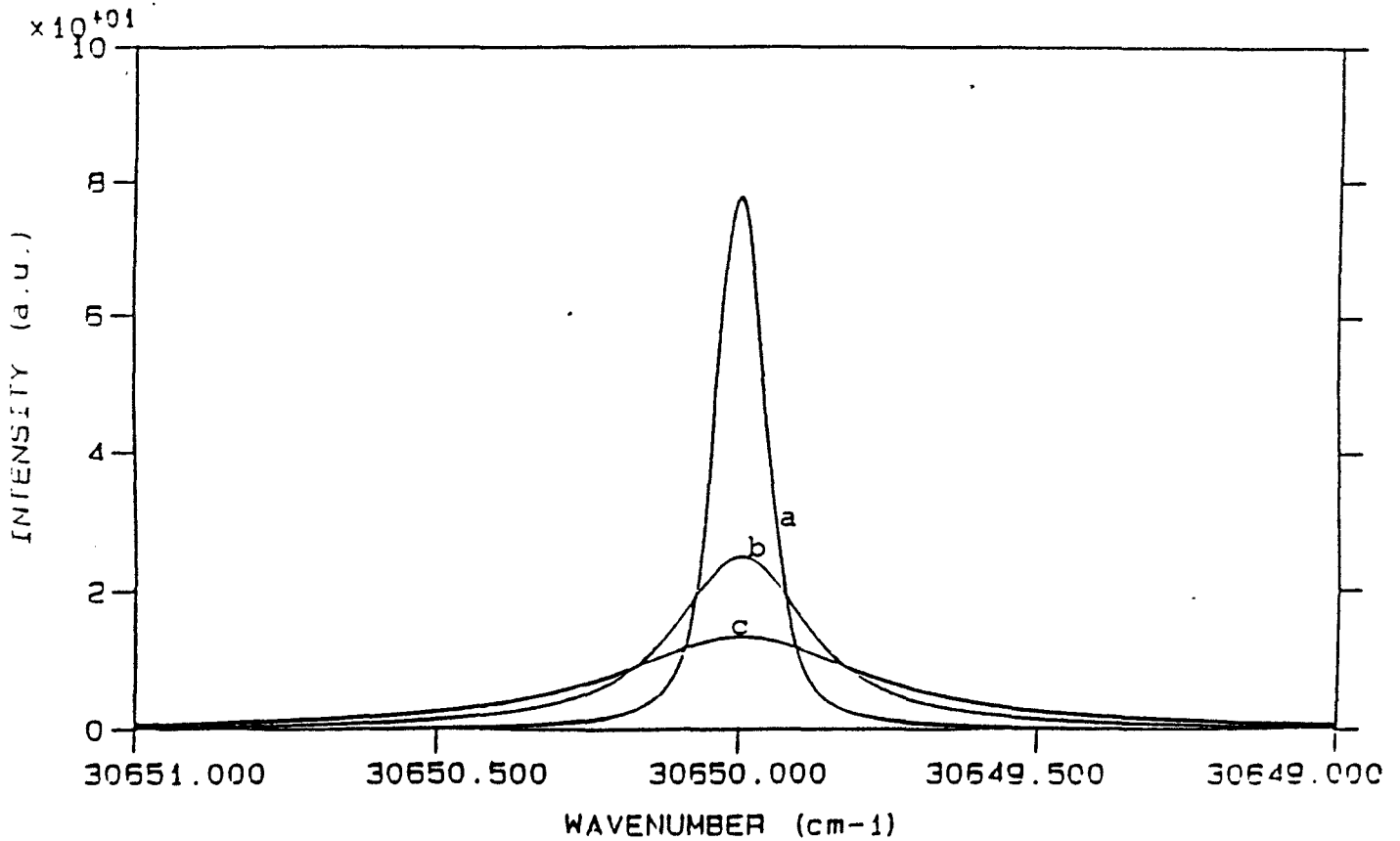


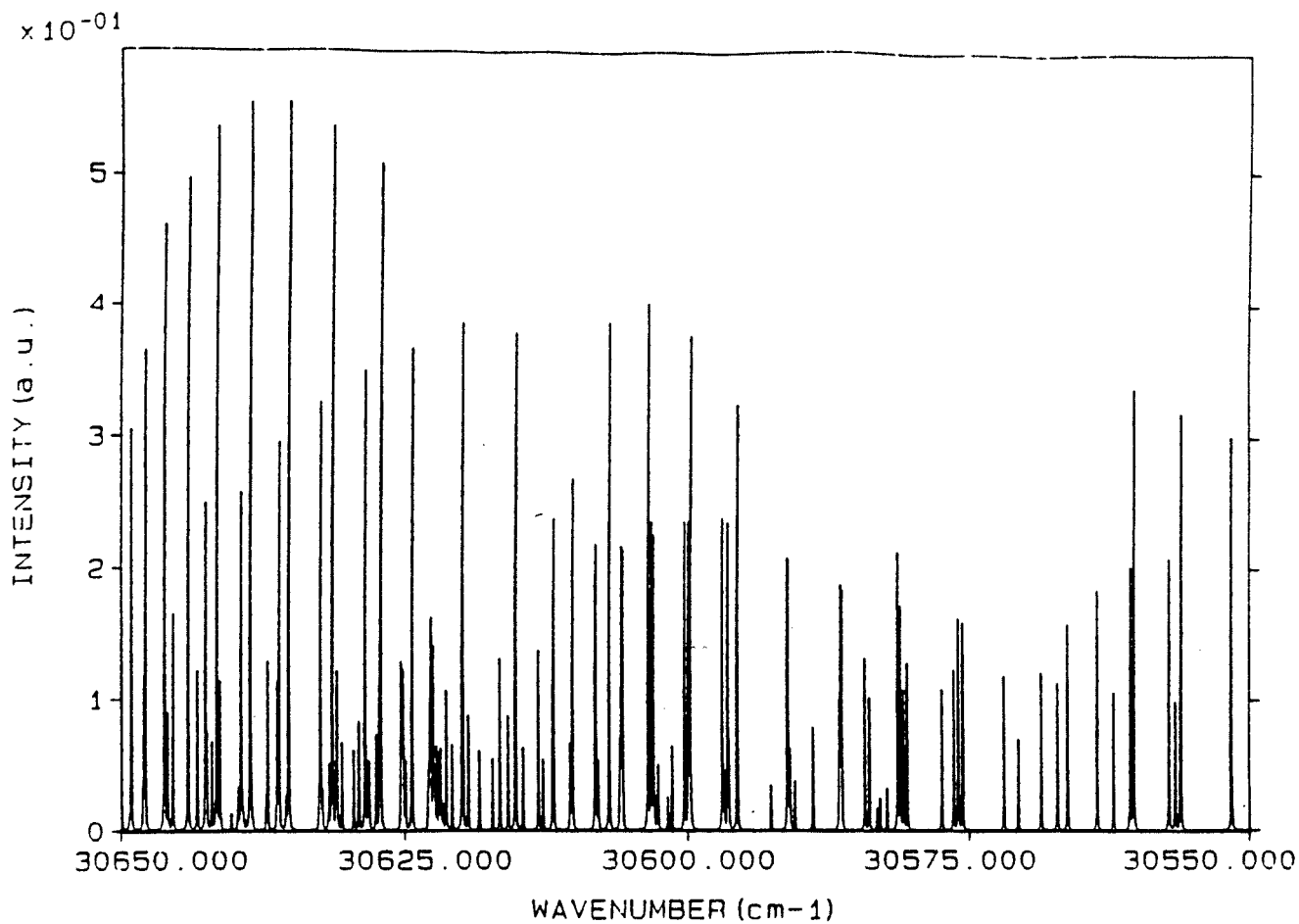
Fig. 1.13 : Profils normalisés
 a : 0,1 atm b : 0,5 atm c : 1 atm

1.8.3 Spectres simulés du formaldéhyde.

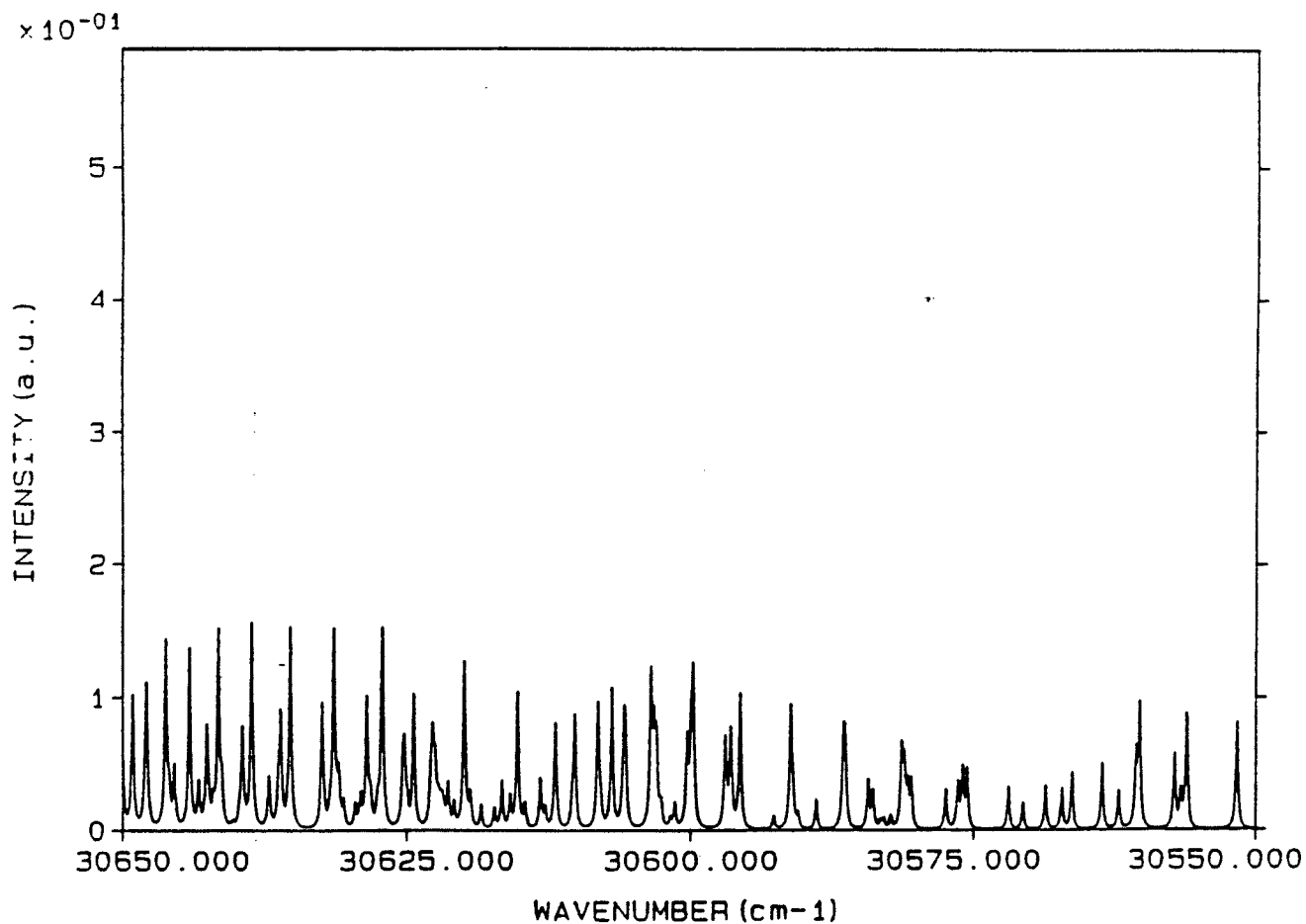
L'énergie et l'intensité des raies du spectre du formaldéhyde ont été évaluées grâce au programme ASYROT. Les calculs ont été faits pour la bande $2^2_4^1$ appartenant à la transition électronique $X^1A_1 \rightarrow A^1A_2$. La bande est de type B ($\Delta K_a = \pm 1$, $\Delta K_c = \pm 1$) et est centrée sur la fréquence $\nu_0 = 30658$ cm^{-1} . Rappelons que la demi-largeur à mi-hauteur due à l'effet de pression est estimée par l'expression empirique définie au §1.6.1, dans laquelle les paramètres γ_0 et n valent respectivement $0,1075$ $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ et $0,5$ (HITRAN database, 1986). Les constantes caractérisant les deux niveaux vibrationnels impliqués ont été trouvées dans les articles de Birss et Ramsay de 1978 et 1984.

Lorsque la pression est faible, le recouvrement des raies est peu important; par contre aux pressions élevées, les raies s'élargissent de plus en plus et se recouvrent fortement. Ceci est représenté aux figures 1.14a et b pour lesquelles les pressions sont $0,1$ atm. et 1 atm, la température étant de 300K dans les deux cas.

On voit toute l'importance que revêt l'étude de l'influence de la pression dans le cadre de mesures atmosphériques. La structure des bandes d'absorption disparaît pour laisser place à une courbe enveloppe. La détermination expérimentale de la présence d'un constituant atmosphérique ne pourra donc pas se baser sur une reconnaissance de la structure fine des bandes. Celle-ci est cependant responsable de l'enveloppe globale observée et à ce titre, il est fondamental d'en tenir compte. On pourrait d'ailleurs raisonner en sens inverse et envisager de reconstituer la structure fine des bandes à partir de l'enveloppe observée. Le principe consisterait à simuler le spectre en question en ajustant les paramètres constitutifs des transitions considérées jusqu'à obtenir un bon accord avec le spectre expérimental.



a.



b.

Fig. 1.14 : Spectres simulés de CH₂O
a : 0,1 atm b : 1 atm

1.8.3 Spectres simulés de l'acétylène.

La molécule d'acétylène C_2H_2 dans son état électronique fondamental a une géométrie linéaire. Elle possède sept modes normaux de vibration (dont deux doublement dégénérés) définis dans le tableau 1.12.

mode	description	symétrie	ν_0 (cm^{-1})
ν_1	élongation CH symétrique	σ_g^+	3391,40
ν_2	élongation CC	σ_g^+	1981,70
ν_3	élongation CH antisymétrique	σ_u^+	3325,12
ν_4	pliage CCH en trans (doublement dégénéré)	π_g	609,02
ν_5	pliage CCH en cis (doublement dégénéré)	π_u	729,17

Tableau 1.12
Modes normaux de vibration de la molécule C_2H_2

La simulation a concerné les modes normaux ν_4 et ν_5 . Etant donné que ceux-ci sont dégénérés, un modèle adéquat a été élaboré pour décrire les niveaux rovibrationnels les impliquant (Kabbadj, 1989). Les niveaux considérés sont $2\nu_4$, $2\nu_5$, $2\nu_4+\nu_5$, $\nu_4+2\nu_5$, $2\nu_4+2\nu_5$, $3\nu_4+\nu_5$, $\nu_4+3\nu_5$. Lors du même projet, un programme d'ordinateur a été développé pour déterminer la position et l'intensité relative des raies rovibrationnelles correspondant à des transitions existant entre les niveaux cités plus haut. La comparaison de ces résultats avec un spectre expérimental a permis de mettre en évidence un ensemble de sept nouvelles transitions. Elles sont reprises à la figure 1.15. On remarque l'existence de transitions de type $\Delta-\Sigma$ à priori interdites qui reflètent la présence d'interactions rovibrationnelles entre niveaux. Ces interactions peuvent être décrites par le modèle théorique introduit.

Le présent travail avait pour but d'étudier l'importance relative des bandes chaudes vis-à-vis des bandes fondamentales en fonction de paramètres comme la pression ou l'altitude, le but ultime étant de voir s'il est nécessaire d'en tenir compte lors de mesures atmosphériques.

Six types de transitions ont été simulés. Tous correspondent à une variation de un quantum pour chacun des modes de vibration ν_4 et ν_5 .

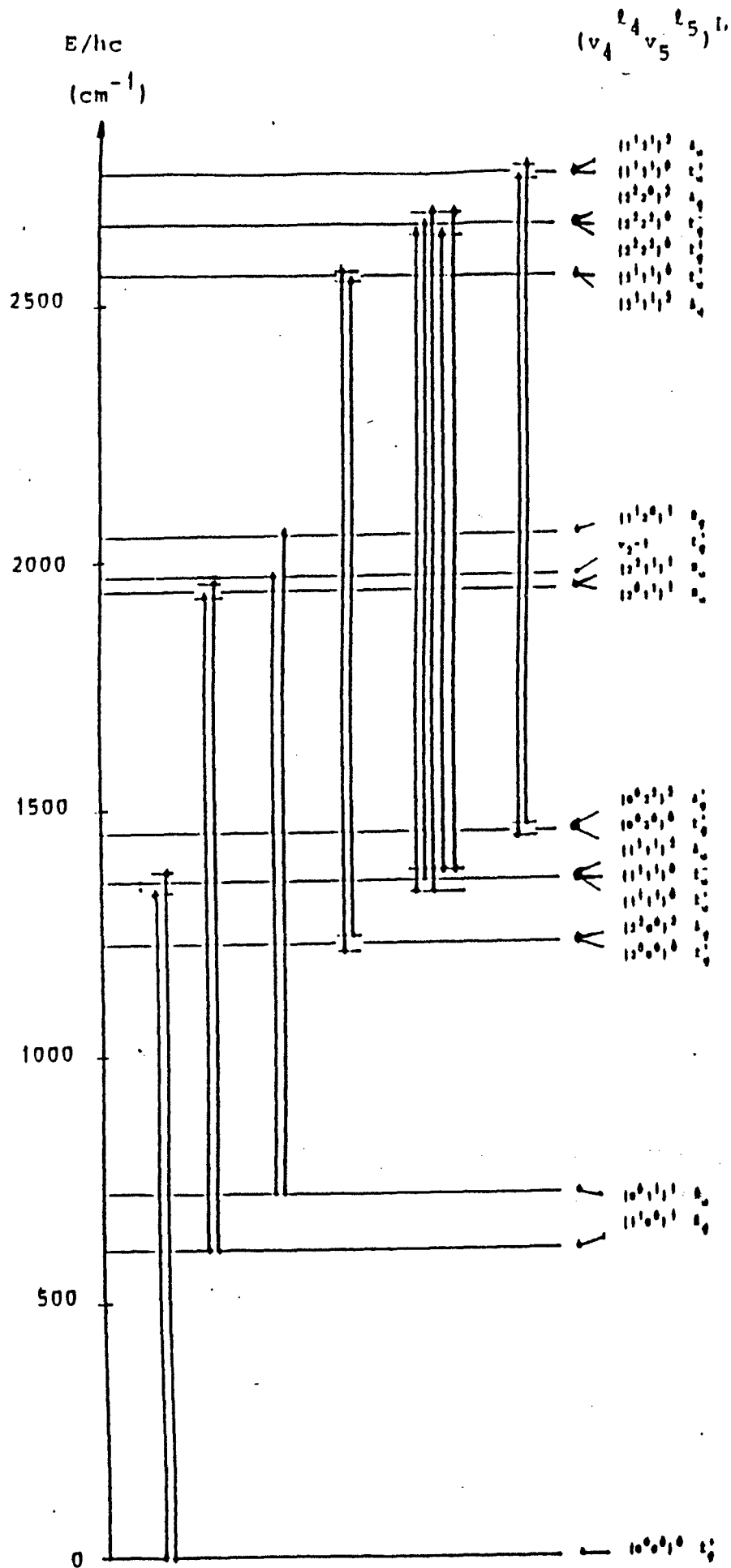


Figure 1.15 : Les transitions observées dans la région 1320 cm^{-1} de la molécule C_2H_2 .

Explicitement, il s'agit de la bande fondamentale :

$$0 \rightarrow v_4 + v_5$$

et des bandes chaudes :

$$v_4 \rightarrow 2v_4 + v_5$$

$$v_5 \rightarrow v_4 + 2v_5$$

$$v_4 + v_5 \rightarrow 2v_4 + 2v_5$$

$$2v_4 \rightarrow 3v_4 + v_5$$

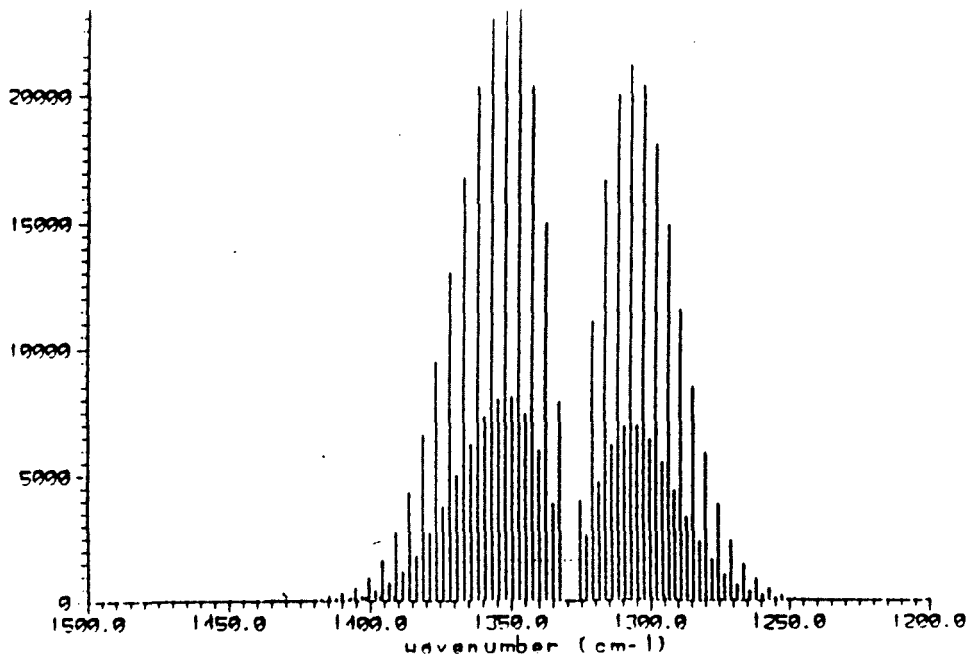
$$2v_5 \rightarrow v_4 + 3v_5$$

Nous avons également tenu compte de la transition $v_2 \rightarrow v_5$ qui présente une énergie proche des énergies des transitions précédentes. Le tableau 1.13 indique les bandes introduites dans la simulation vis-à-vis de la variation subie par les nombres quantiques de vibration. Le calcul des énergies et des intensités a été effectué grâce aux programmes BENFIT et BENDINT (Kabbadj, 1989). La figure 1.16 reprend les résultats obtenus.

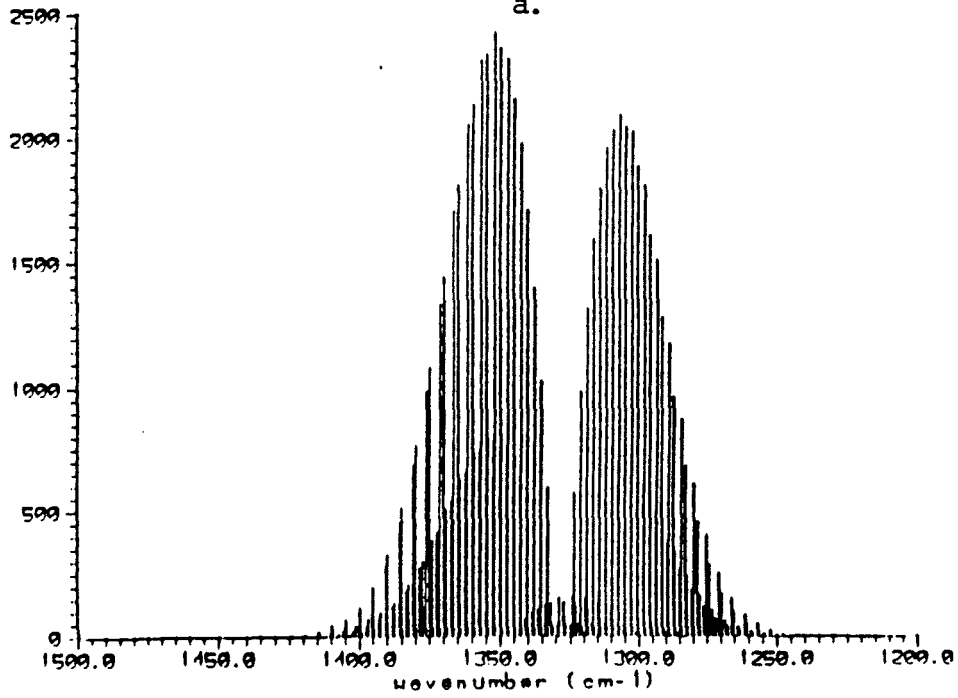
La simulation des effets de pression et de température sur ces données a été réalisée par PROFIL. La région simulée s'étend de 1200 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} ; chaque spectre est composé de 50000 points, ce qui correspond à un pas de $0,006 \text{ cm}^{-1}$.

variation des nombres de vibration	état final				état initial			
	v_4	l_4	v_5	l_5	v_4	l_4	v_5	l_5
$0 \rightarrow v_4 + v_5$	1	1	1	-1	0	0	0	0
	1	1	1	1	0	0	0	0
$v_4 \rightarrow 2v_4 + v_5$	2	0	1	-1	1	-1	0	0
	2	0	1	1	1	1	0	0
	2	2	1	-1	1	1	0	0
	2	2	1	-1	1	1	0	0
	2	-2	1	1	1	-1	0	0
$v_5 \rightarrow v_4 + 2v_5$	1	1	2	0	0	0	1	1
	1	-1	2	0	0	0	1	-1
$v_4 + v_5 \rightarrow 2v_4 + 2v_5$	2	-2	2	2	1	-1	1	1
	2	2	2	-2	1	1	1	-1
	2	-2	2	0	1	-1	1	1
	2	-2	2	2	1	-1	1	1
	2	2	2	0	1	1	1	1
	2	-2	2	0	1	-1	1	-1
$2v_4 \rightarrow 3v_4 + v_5$	3	1	1	-1	2	0	0	0
	3	3	1	-1	2	2	0	0
	3	-3	1	1	2	-2	0	0
$2v_5 \rightarrow v_4 + 3v_5$	1	-1	3	1	0	0	2	0
	1	-1	3	-1	0	0	2	-2
	1	1	3	1	0	0	2	2

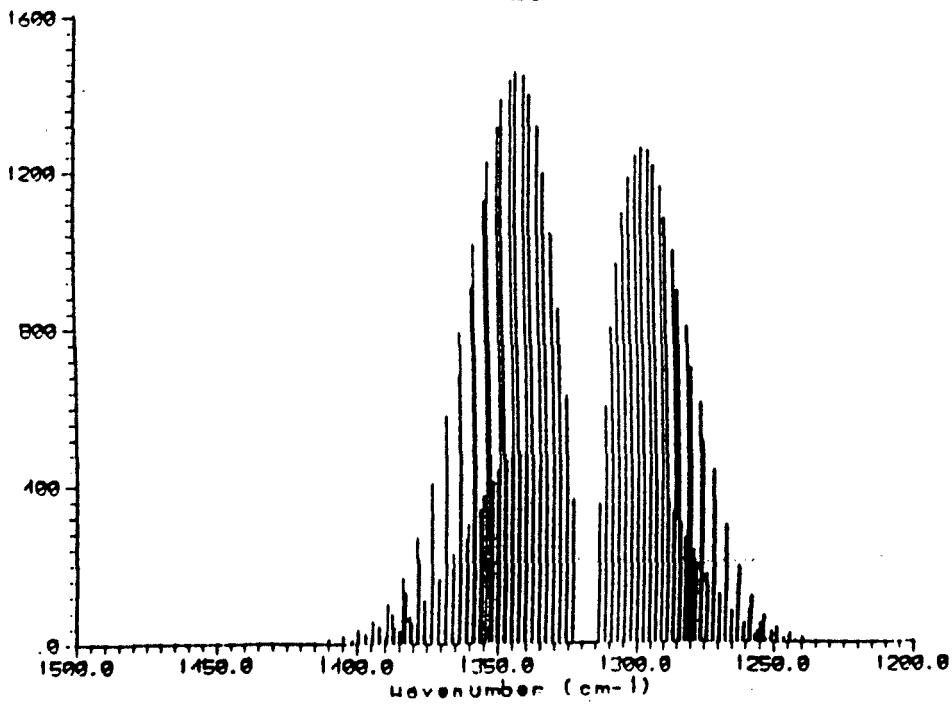
Tableau 1.13
Nombres quantiques de vibration v et du moment
angulaire vibrationnel l pour chacune des bandes traitées.



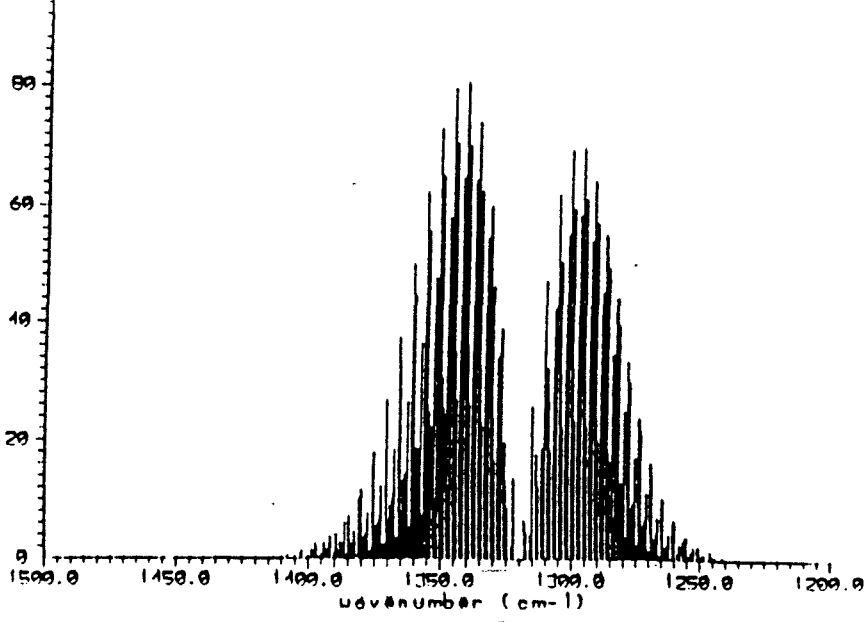
a.



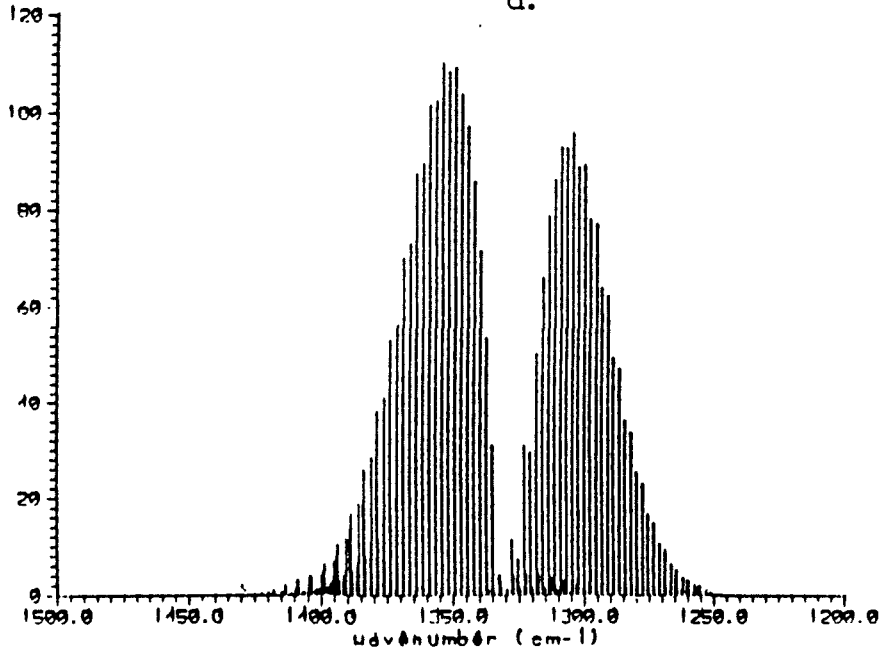
b.



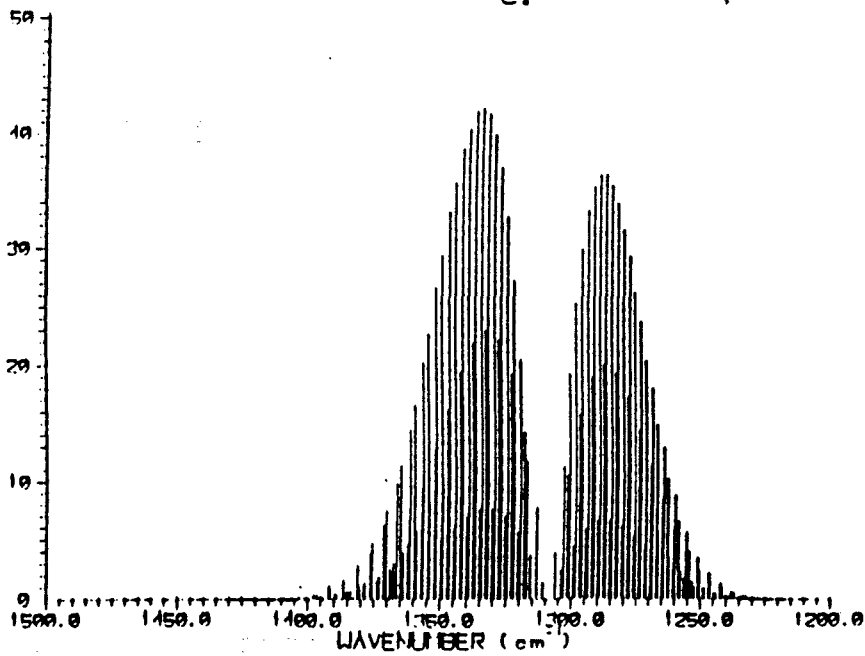
c.



d.



e.



f.

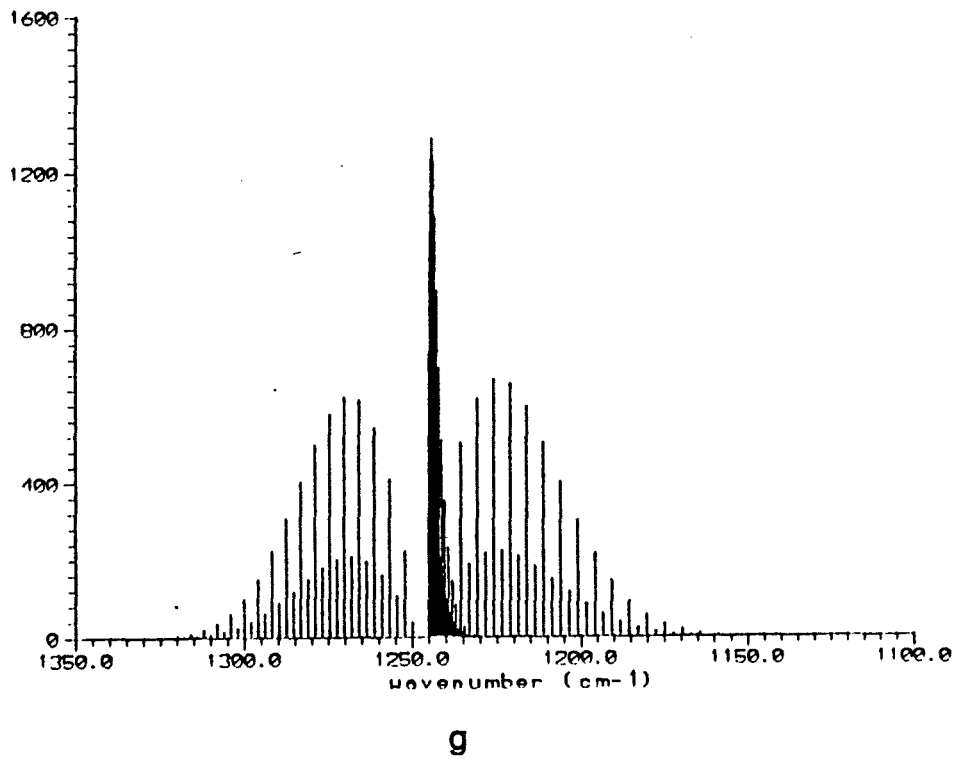


Fig. 1.16 : Energies et intensités
des bandes traitées

a:	0	→	$\nu_4 + \nu_5$
b:	ν_4	→	$2\nu_4 + \nu_5$
c:	ν_5	→	$\nu_4 + 2\nu_5$
d:	$\nu_4 + \nu_5$	→	$2\nu_4 + 2\nu_5$
e:	$2\nu_4$	→	$3\nu_4 + \nu_5$
f:	$2\nu_5$	→	$\nu_4 + 3\nu_5$
g:	ν_2	→	ν_5

a. Influence de la pression

La simulation de chaque bande et de là celle du spectre total a été effectuée pour les trois pressions 0.1, 0.5 et 1 atm, la température étant fixée à 300K. A la figure 1.17, on a porté la contribution de la bande fondamentale, à savoir $0 \rightarrow \nu_4 + \nu_5$, et à la figure 1.18 la contribution de toutes les bandes simultanément. Chacune des bandes considérées a été simulée séparément. Pour pouvoir additionner entre-eux les spectres qui leur correspondent, nous avons dû supposer que les moments dipolaires des transitions $0 \rightarrow \nu_4 + \nu_5$, $\nu_4 \rightarrow 2\nu_4 + \nu_5$, $\nu_5 \rightarrow \nu_4 + 2\nu_5$, $\nu_4 + \nu_5 \rightarrow 2\nu_4 + 2\nu_5$, $2\nu_4 \rightarrow 3\nu_4 + \nu_5$ et $2\nu_5 \rightarrow \nu_4 + 3\nu_5$ étaient identiques. En ce qui concerne la transition $\nu_2 \rightarrow \nu_5$, une étude antérieure (Kabbadj 1989) a montré que son moment dipolaire valait 1/58,16 du moment dipolaire des bandes précédentes. Les figures 1.17 et 1.18 permettent de visualiser l'évolution du spectre. On observe à nouveau un étalement des raies d'autant plus accentué que la pression est élevée. A la figure 1.19, qui reprend un détail des spectres complets, on note la disparition progressive des bandes chaudes dans les raies d'intensité plus forte. Ceci permet de remarquer que lors de relevés de spectres atmosphériques, il ne sera plus possible de distinguer les bandes chaudes. Elles ne pourront donc plus aider à l'identification de la molécule. Cela ne signifie pas pour autant qu'il faille ne pas en tenir compte. En effet, les bandes chaudes interviennent toujours dans le bilan global et peuvent modifier l'allure de la courbe enveloppe. Cela peut s'avérer important lors de mesures atmosphériques qui, bien souvent, se basent sur la reconnaissance d'une seule raie de la molécule recherchée. Si la présence de bandes chaudes provoque une déformation de cette raie, les paramètres que l'on en déduira ne seront pas exacts. On commettra en effet des erreurs lors de la détermination de la position exacte de la raie, de l'estimation de sa largeur à mi-hauteur ou de l'évaluation de la concentration du constituant.

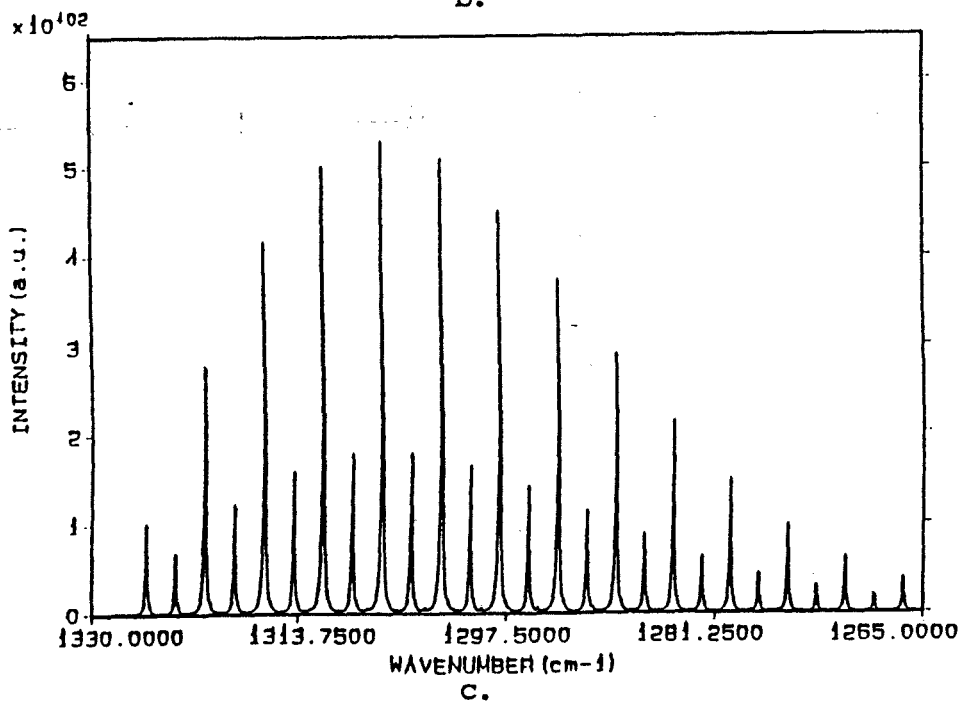
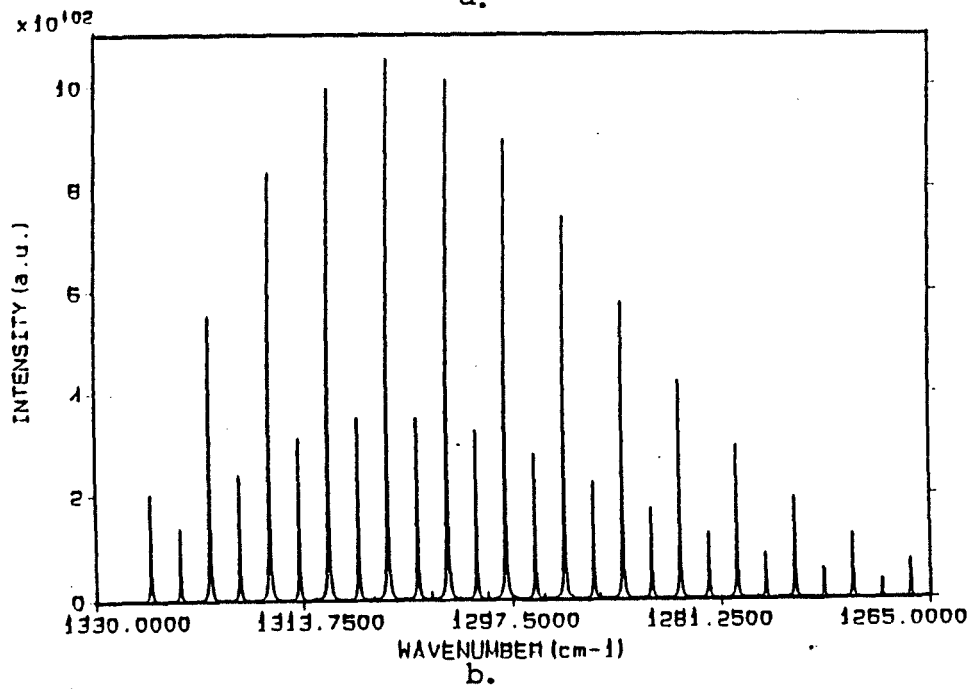
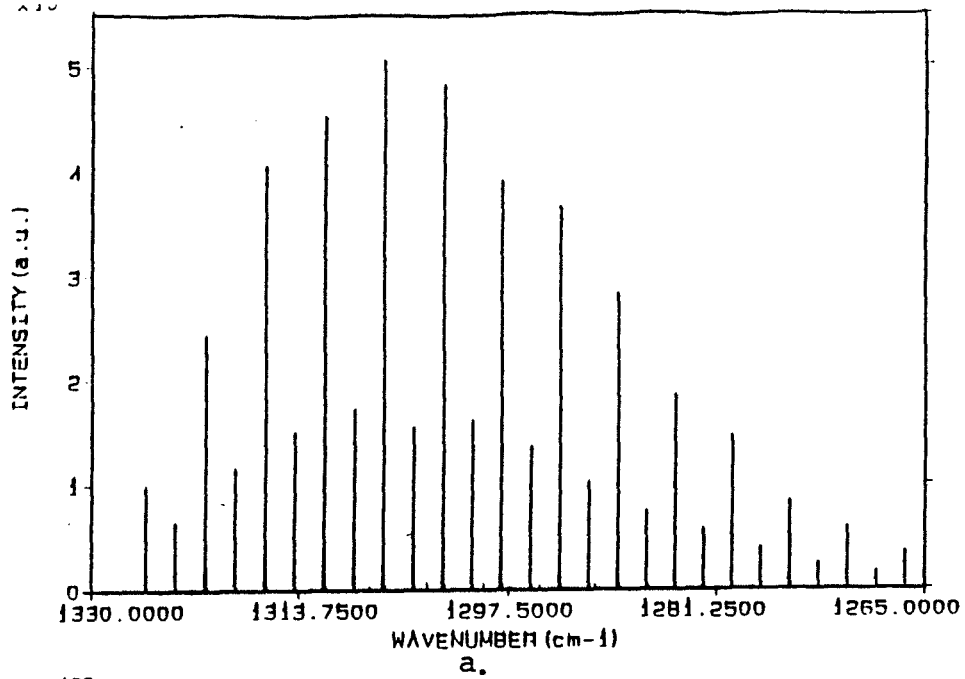
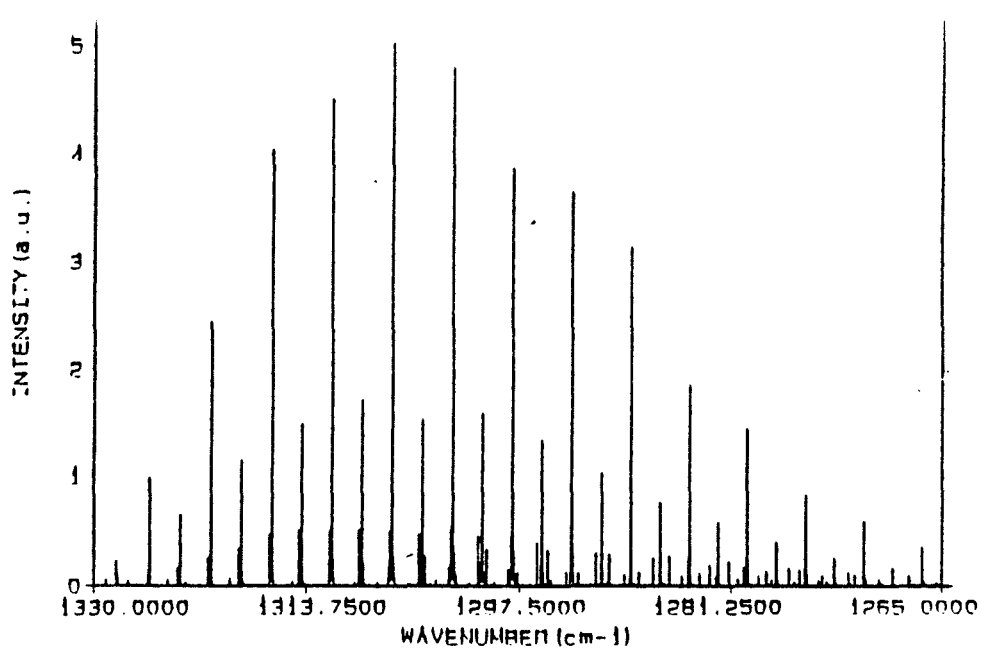
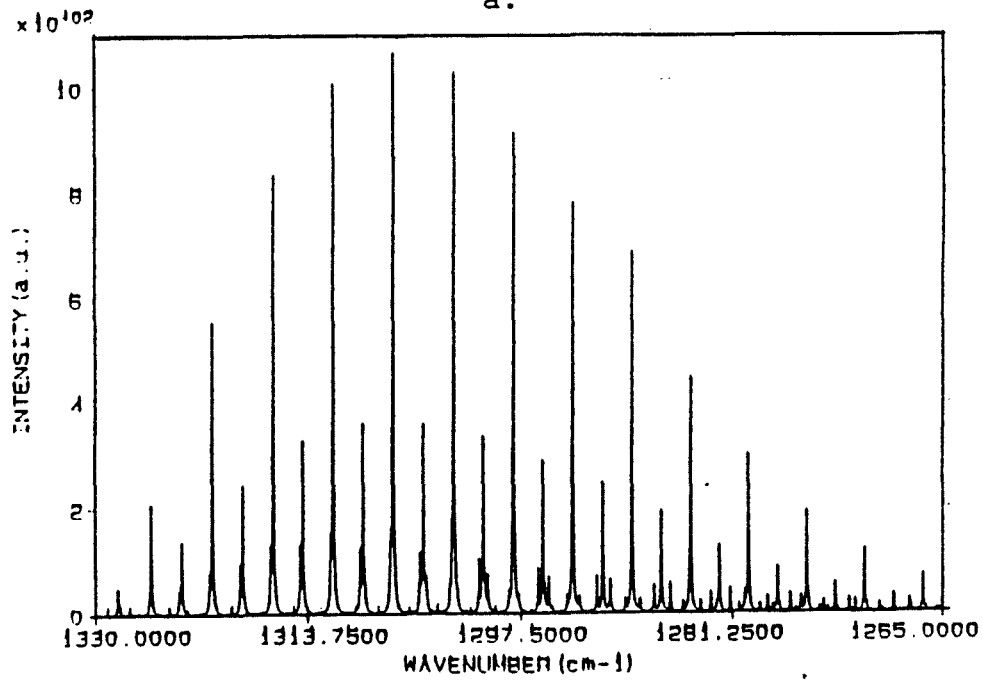


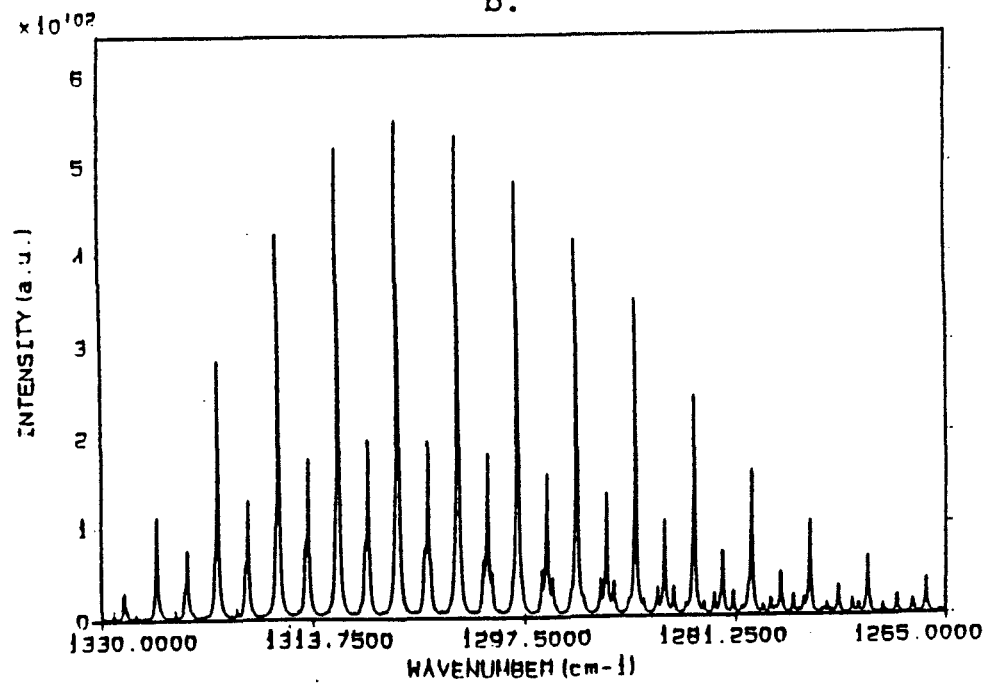
Fig. 1.17 : Bande $0 \rightarrow \nu_4 + \nu_5$
 a: 0,1 atm b: 0,5 atm c: 1 atm



a.

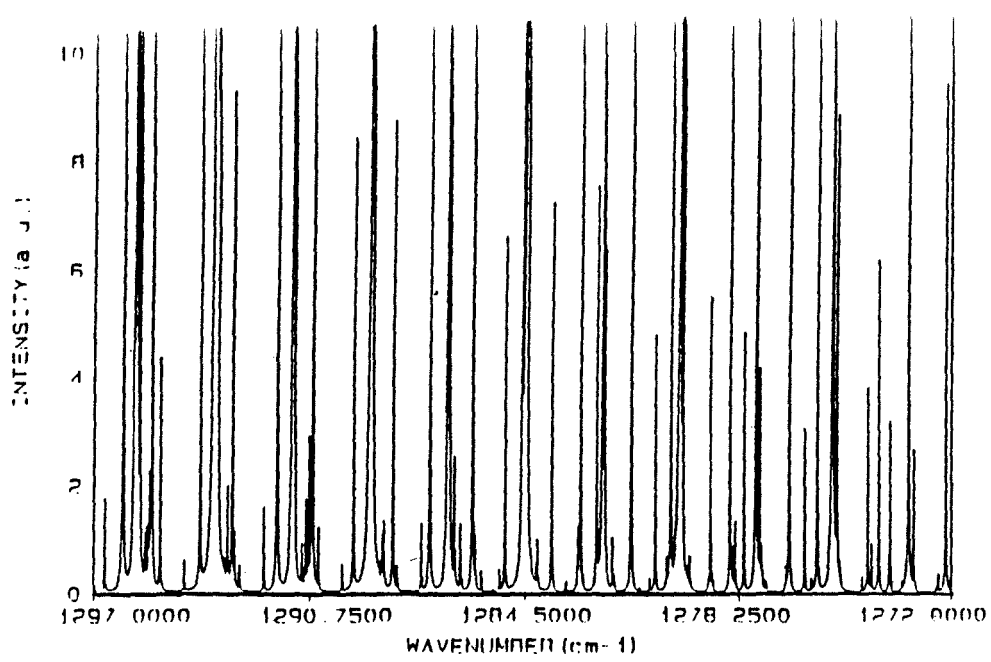


b.

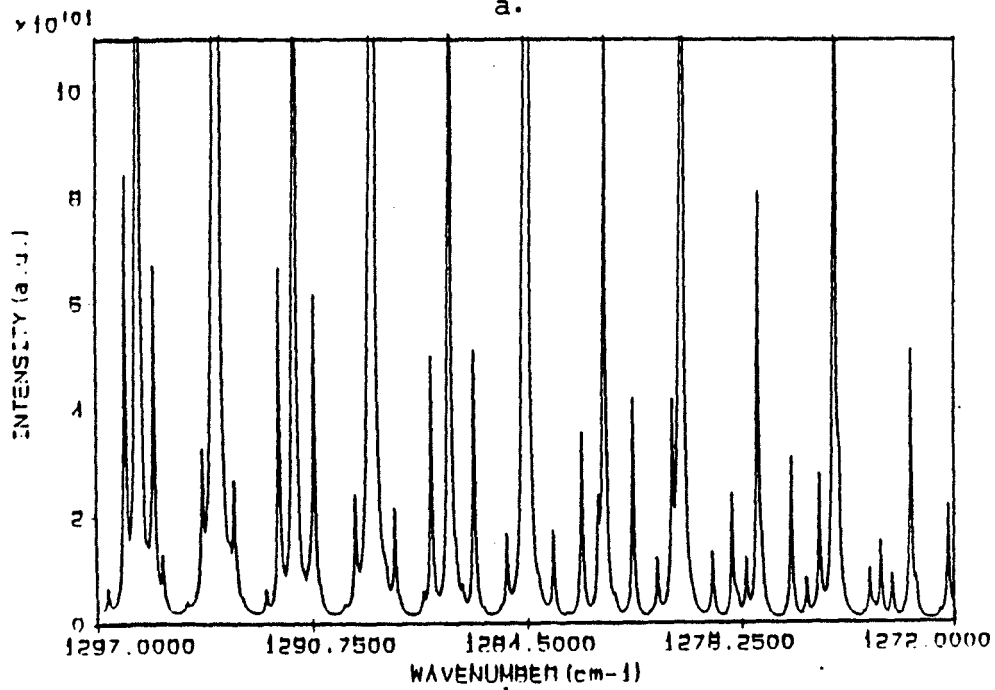


c.

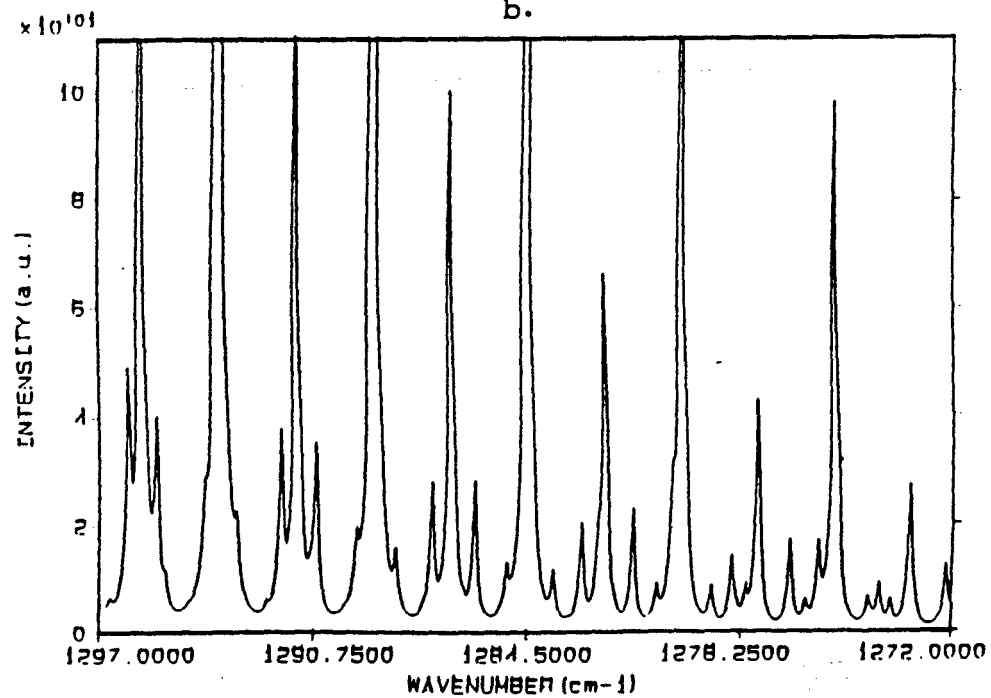
Fig. 1.18 : Spectres complets de C₂H₂
 a : 0,1 atm b: 0,5 atm c: 1 atm



a.



b.



c.

Fig. 1.19 : Détails du spectre complet
de C₂H₂

a : 0.1 atm b : 0.5 atm c : 1 atm

b. Modifications du spectre en fonction de l'altitude.

La simulation a, cette fois, été faite aux conditions de pression et de température correspondant aux altitudes de 0 km, 5 km et 10 km. Ces conditions ont été déterminées grâce au programme ALTIT décrit au §1.7.3, et sont portées dans le tableau 1.14. Le résultat de la simulation est exposé à la figure 1.20.

altitude (km)	pression (atm)	température (K)
0	1	288,150
5	0,534	255,676
10	0,262	223,252

Tableau 1.14
Pression et température correspondant
aux altitudes de 0, 5 et 10 km.

Il est à remarquer que la pression introduite dans les expressions (1.74) et (1.78) donnant les largeurs à mi-hauteur dues aux effets de pression et Doppler, est la pression totale régnant à l'altitude donnée, et non la pression partielle de l'acétylène. Les graphiques de la figure 1.20 ont été calculés pour une même valeur de la pression partielle de l'acétylène et ne tiennent donc pas compte de l'évolution de sa concentration en fonction de l'altitude.

Il est intéressant d'étudier l'évolution du rapport d'intensité entre les bandes chaudes et la bande fondamentale en fonction de l'altitude. Ce pourcentage ne dépend en fait que de la température comme le montrent les expressions définies au §1.5. La figure 1.21 reprend le profil de température entre 0 et 70 km; sont aussi représentés le pourcentage de la transition fondamentale $0 \rightarrow v_4 + v_5$ et celui des trois transitions les plus importantes à savoir $0 \rightarrow v_4 + v_5$, $v_4 \rightarrow 2v_4 + v_5$ et $v_5 \rightarrow v_4 + 2v_5$. On vérifie bien le peu d'influence des bandes chaudes $v_4 + v_5 \rightarrow 2v_4 + 2v_5$, $2v_4 \rightarrow 3v_4 + v_5$ et $2v_5 \rightarrow v_4 + 3v_5$ et de la bande $v_2 \rightarrow v_5$ qui au maximum interviennent pour 1,5% au niveau du sol. Ce fait est encore observable à la figure 1.20.

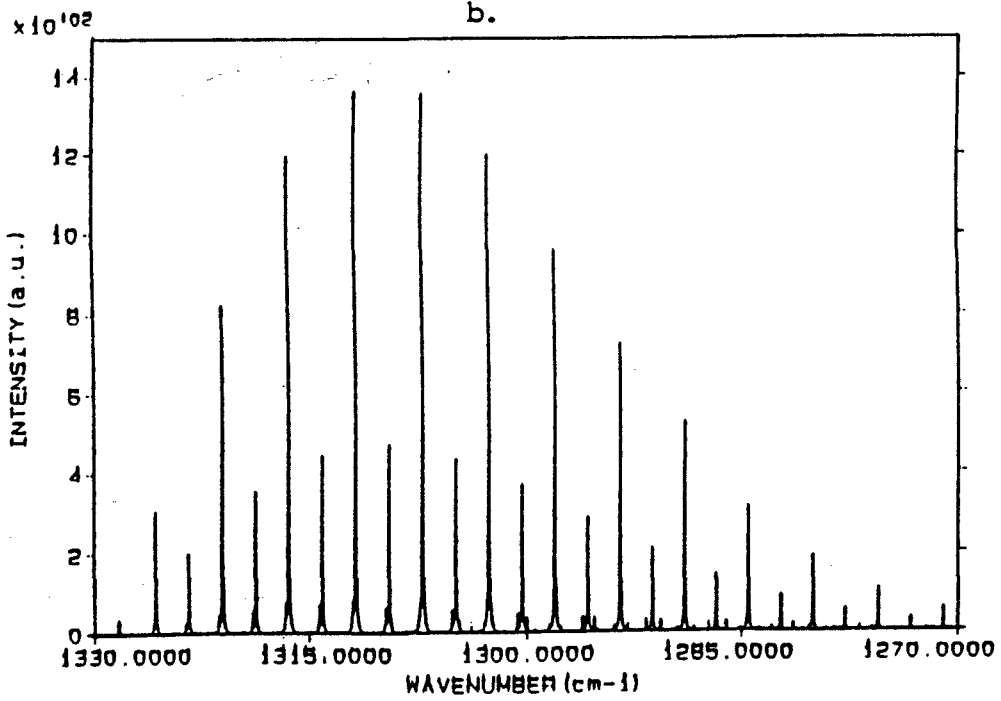
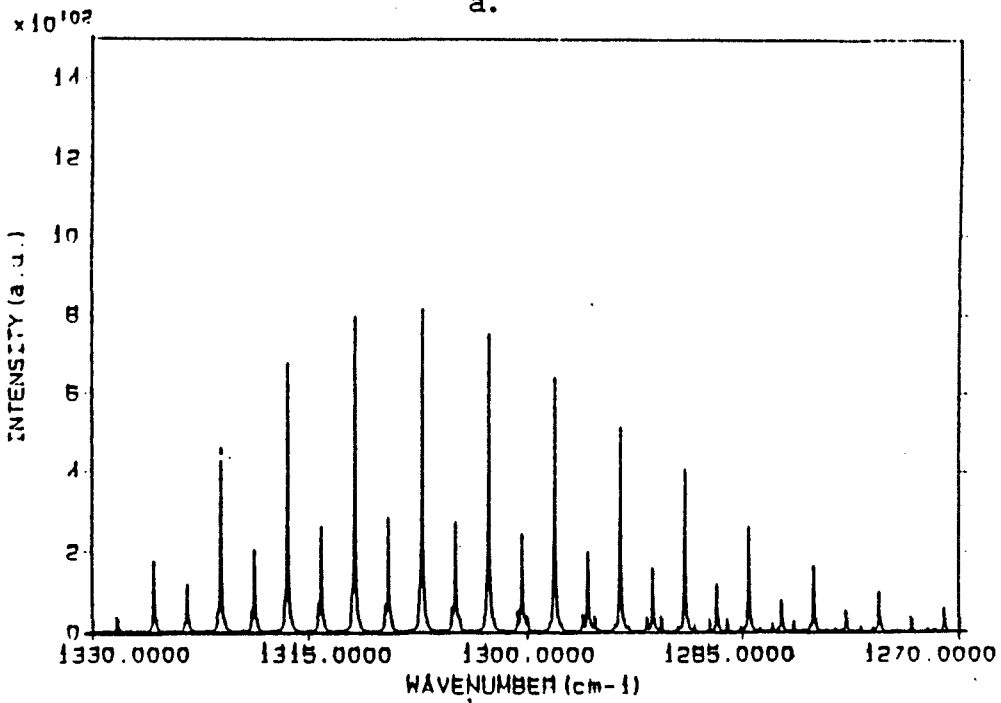
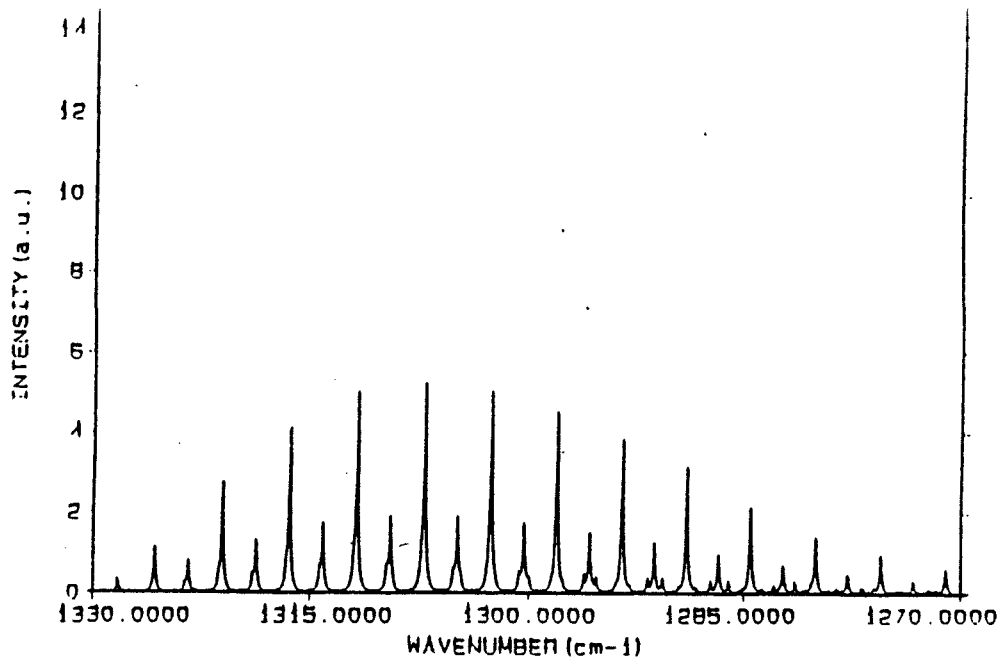


Fig. 1.20 : Spectres simulés de C₂H₂
a : 0 km b : 5 km c : 10 km

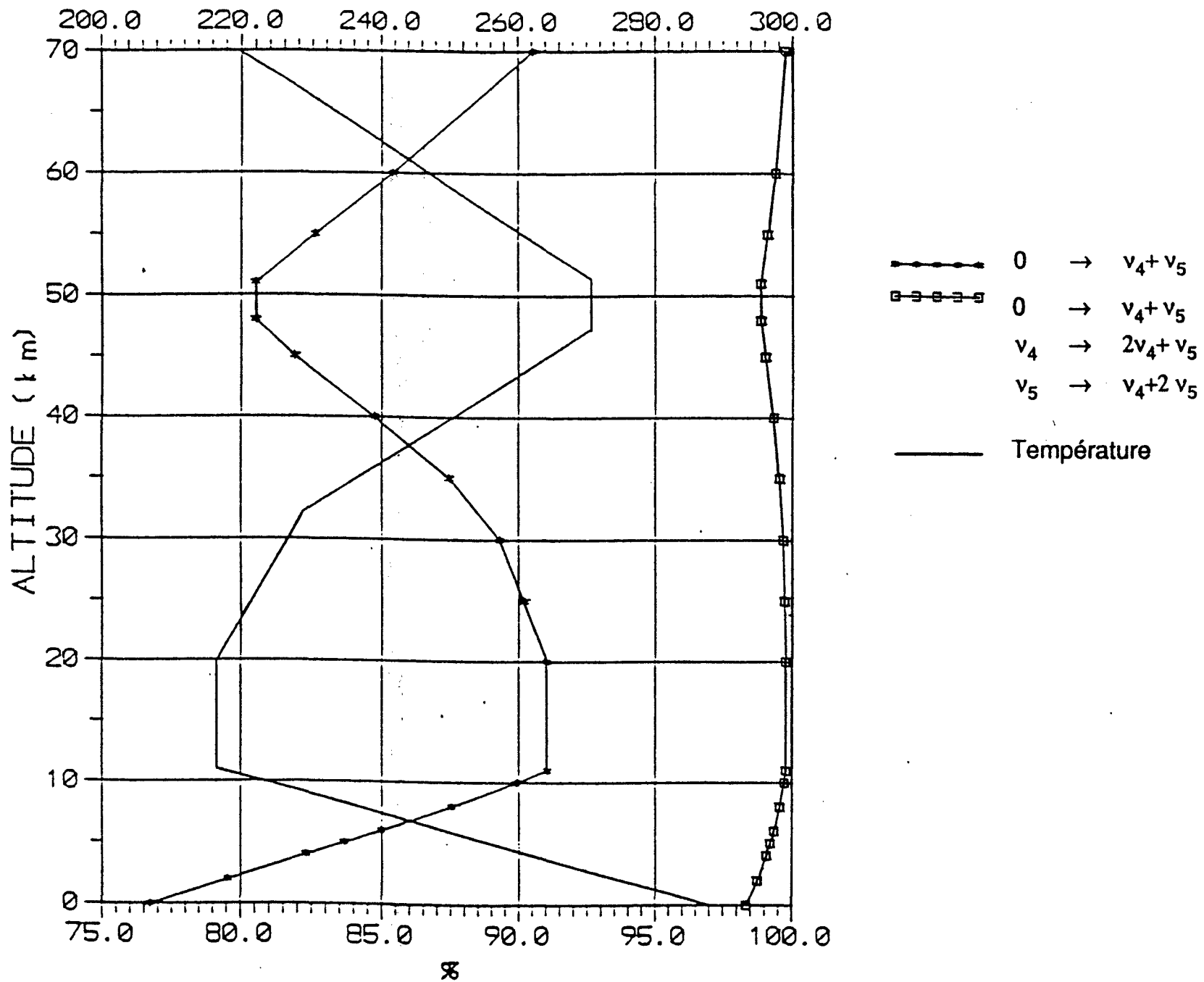
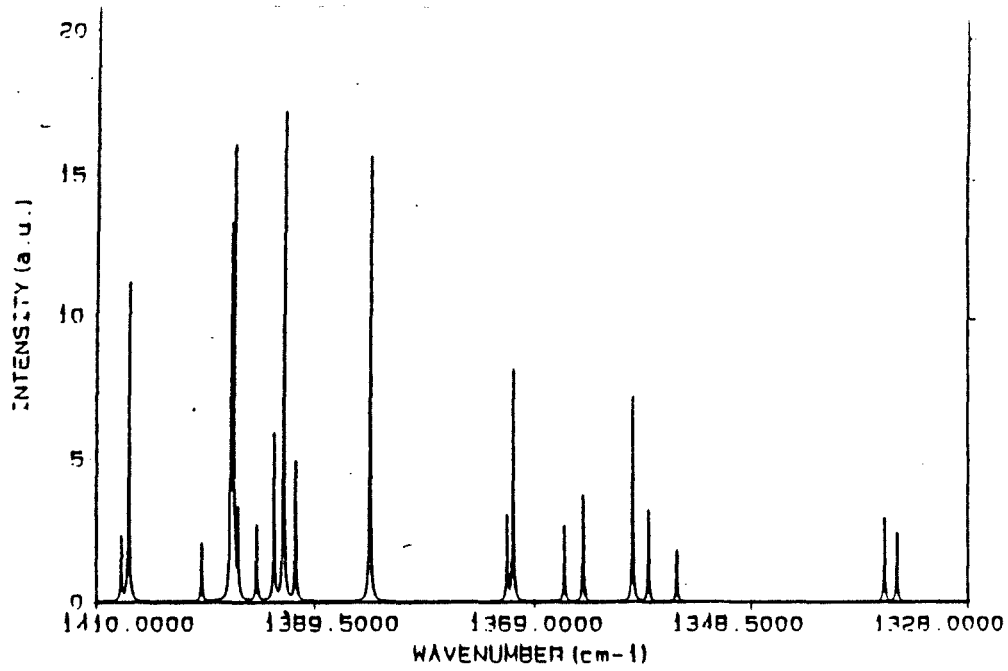


Fig. 1.21 : Pourcentage des bandes principales

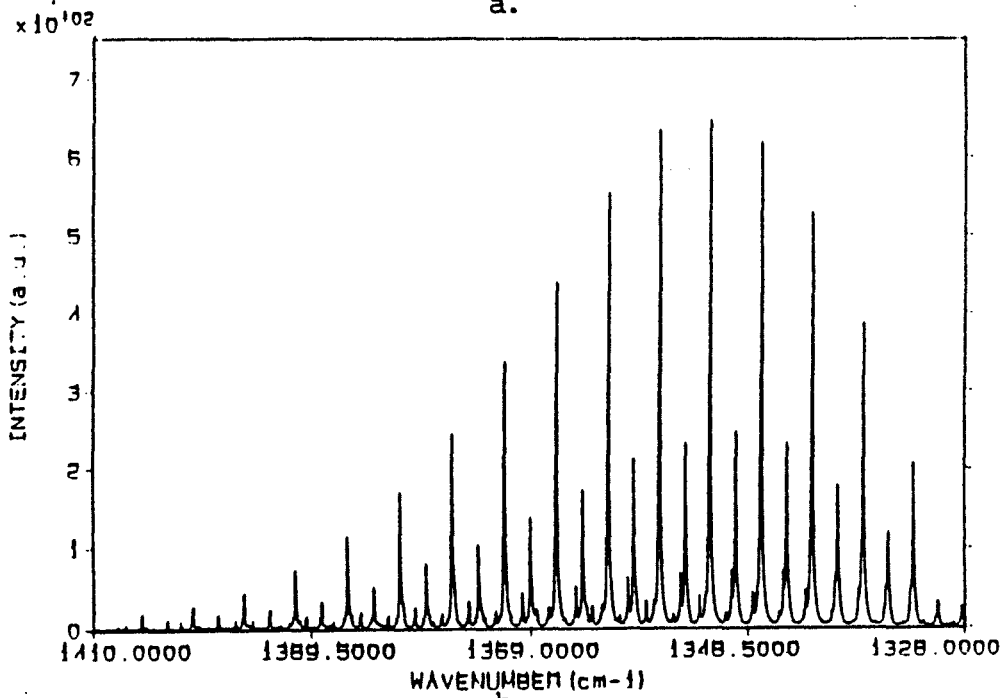
c. Mélange avec H₂O.

La simulation de spectres atmosphériques ne serait pas complète si elle ne tenait pas compte des autres éléments chimiques présents dans l'atmosphère. L'eau est un constituant perturbateur d'autant plus important qu'il existe en grande concentration. Les spectres de la figure 1.22 montrent quelle peut être son influence. La transition de l'eau simulée est la bande ν_2 à $1594,75 \text{ cm}^{-1}$ (Camy-Peyret et Flaud, 1976). Les intensités calculées par le programme ASYROT n'étant pas absolues, il est en réalité impossible de comparer et donc d'additionner des spectres de constituants différents. Pour cela, le relevé d'un spectre d'un mélange de H₂O et de C₂H₂ en proportions connues, est nécessaire. Il sera ainsi possible de déterminer le rapport des intensités correspondant à un rapport de concentrations réaliste.

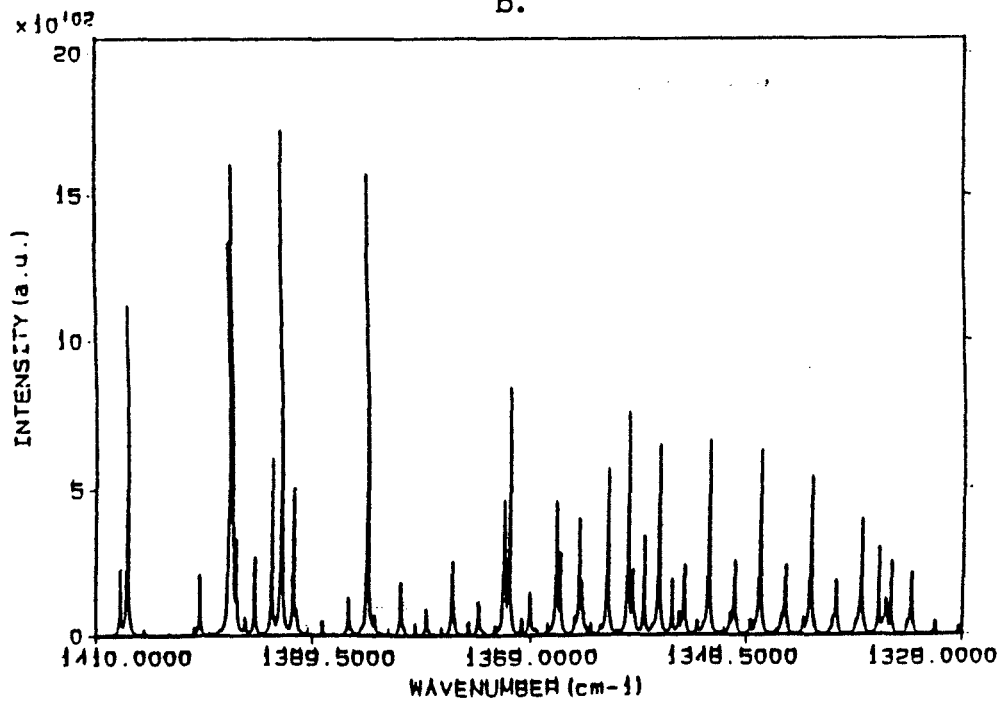
Dans la réalité, l'eau n'est pas le seul composé dont les bandes d'absorption viennent se superposer à celles de l'acétylène. Le recouvrement des raies fait que souvent les mesures atmosphériques réalisées à partir du sol ou de satellites se basent sur l'étude d'une seule raie. Par exemple, la reconnaissance de l'acétylène dans les spectres relevés par le spectromètre ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) embarqué à bord de la navette spatiale Spacelab 3 en 1985, s'est effectuée sur les raies R10 et R19 de la bande ν_5 à 755 cm^{-1} et 776 cm^{-1} (Rinsland, 1987).



a.



b.



c.

Fig. 1.22 : Influence de la présence de l'eau
 a : H₂O b : C₂H₂ c : H₂O + C₂H₂

Chapitre 2 : Partie expérimentale.

Le but de ce chapitre est de décrire le montage expérimental que nous avons réalisé et de développer les méthodes permettant une interprétation qualitative et quantitative des spectres atmosphériques observés. Les principes sur lesquels repose la mesure sont présentés au paragraphe 2.1.

2.1 Principes de la mesure.

2.1.1 Absorption différentielle.

Une mesure par absorption consiste à analyser la lumière transmise à travers un milieu absorbant. La source lumineuse doit émettre un spectre continu dans la région spectrale étudiée avec le moins de raies possible. Tout au long du chemin optique, les composés chimiques présents vont absorber le rayonnement à des longueurs d'onde correspondant à leur transitions électroniques, vibrationnelles ou rotationnelles suivant le domaine spectral envisagé. Le détecteur mesure l'intensité de lumière transmise pour chacune des longueurs d'onde. Le spectre obtenu dans les mêmes conditions mais en l'absence de milieu absorbant correspond à un spectre de l'intensité incidente. La transmission est définie par le rapport du spectre d'absorption et du spectre du rayonnement incident. Ces différentes étapes sont représentées à la figure 2.1.

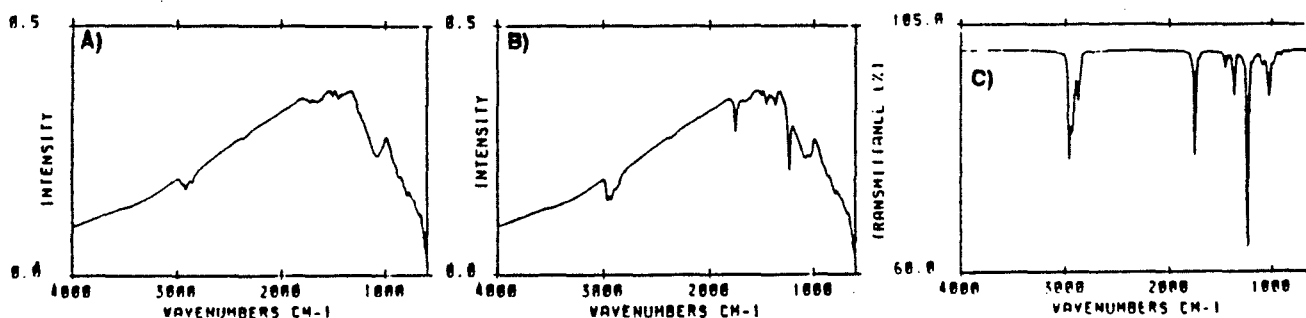


Fig. 2.1

Etapes pour obtenir la transmission.

A : Blanc B : Spectre d'absorption relevé C : Transmission = B/A

En principe, on peut donc mesurer l'intensité transmise au niveau du pic d'absorption (I) et l'intensité incidente en l'absence d'absorption (I_0), et en déduire la concentration du constituant par application de la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma n d} \quad (2.1)$$

où n est la concentration de l'espèce absorbante et d est le chemin optique.

Comme, lors de mesures atmosphériques, la mesure de l'intensité incidente I_0 ne peut pas être obtenue (il est en effet impossible de réaliser un trajet optique sans absorption), il faut avoir recours à une méthode d'absorption différentielle, basée sur les valeurs relatives des structures du spectre d'absorption.

Cette méthode (voir figure 2.2) consiste à définir un spectre de référence I'_0 qui est ajusté sur base du spectre mesuré, sans tenir compte des structures d'absorption. Ceci peut se faire par plusieurs méthodes mathématiques qui seront décrites plus loin. On calcule alors le rapport I'_0/I . Celui-ci conserve les structures du spectre observé, relative à l'unité.

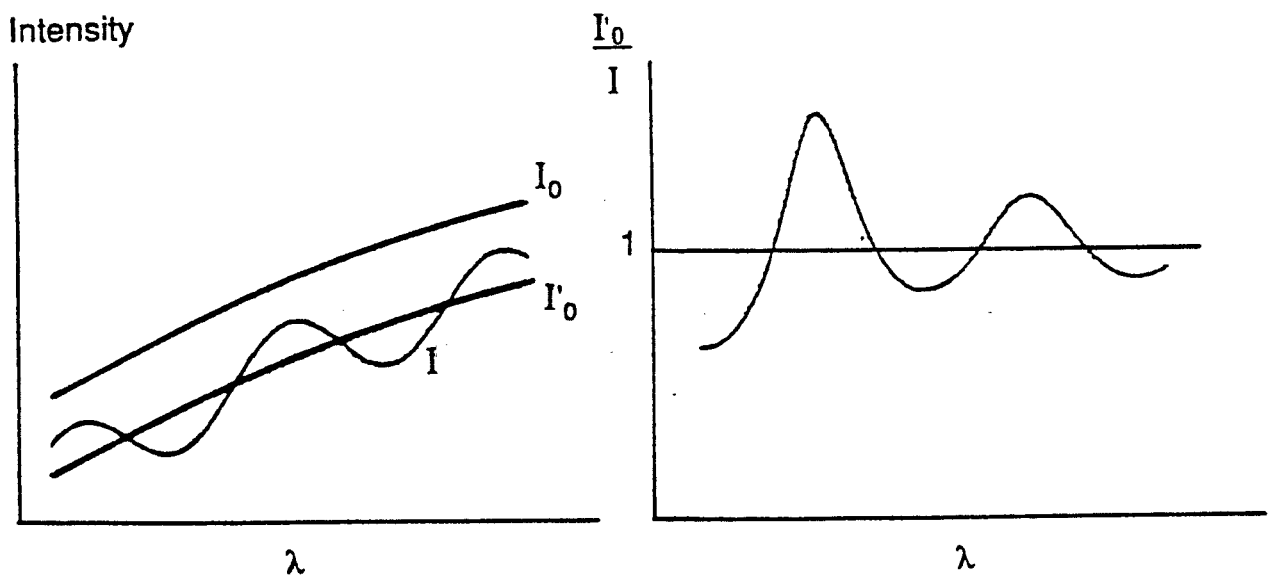


Fig. 2.2
Principe de la mesure d'absorption différentielle.

Il faut évidemment définir une section efficace d'absorption différentielle $\Delta\sigma$ qui tienne compte de la définition de I'_0 . Elle consiste en une différence entre deux termes :

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_L$$

σ_L étant les valeurs de σ lissées pour effacer les structures d'absorption, suivant la même méthode utilisée pour déterminer I_0 .

La loi de Beer-Lambert peut alors s'écrire :

$$I = I_0 \exp(-(\sigma_L + \Delta\sigma) n d) \quad (2.2)$$

en posant

$$I_0 = I_0 \exp(-\sigma_L n d)$$

on obtient

$$I = I_0 \exp(-\Delta\sigma n d) \quad (2.3)$$

qui peut encore s'écrire

$$n = \frac{1}{\Delta\sigma d} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.4)$$

Plusieurs méthodes pour déterminer le spectre de référence ont été envisagées : interpolation linéaire entre deux points en dehors de toute absorption, interpolation par un polynôme de degré supérieur, élimination des basses fréquences par analyse de Fourier, lissage de la courbe par une moyenne mobile.

La première de ces méthodes est celle qui a, pour l'instant, donné les meilleurs résultats quantitatifs. Cela tient de la nature des autres procédés. En ce qui concerne l'interpolation par polynôme, les problèmes sont liés au choix du degré du polynôme. Si ce degré est trop grand, l'interpolation a tendance à suivre les variations rapides du spectre et dès lors ne donne plus une ligne de base suffisamment lisse. On est donc obligé de réduire le degré du polynôme et la méthode ne s'applique plus qu'à des portions de spectres.

Les deux derniers procédés ont été appliqués pour la première fois à ce type de mesures. L'élimination des basses fréquences repose sur la constatation que la tendance générale du spectre relevé correspond à une variation lente en fonction du nombre d'onde. Dans le plan de Fourier décrit par l'inverse de ce nombre d'onde (appelé ici fréquence par analogie à l'analyse de Fourier traditionnelle) cette variation est associée aux plus petites des fréquences présentes dans le spectre de puissance. Par filtrage de ces fréquences, il est possible de ne conserver que les pics d'absorption. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet également de réduire le bruit de fond en éliminant les hautes fréquences du spectre de puissance.

Le lissage de la courbe par une moyenne glissante consiste à diviser le spectre relevé par le même spectre moyenné sur un certain nombre de points.

2.1.2 Spectroscopie par transformée de Fourier.

La partie centrale d'un spectromètre par transformée de Fourier est un interféromètre de Michelson dont le schéma de principe est exposé à la figure 2.3.

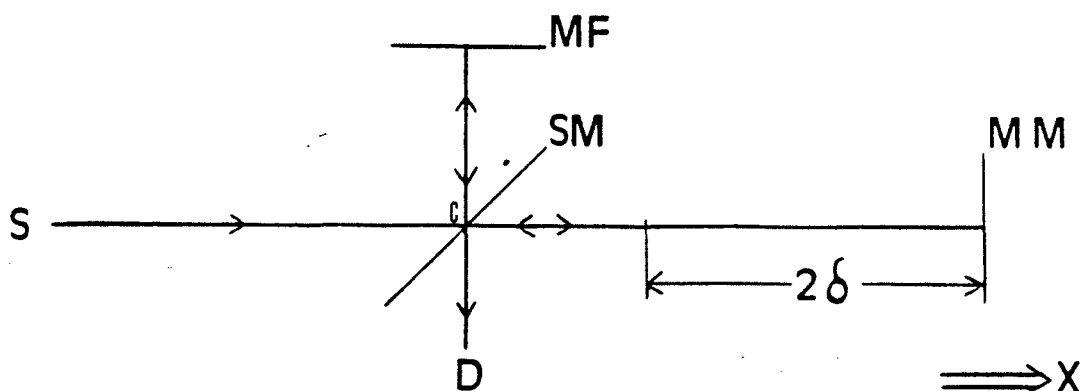


Fig 2.3
Interféromètre de Michelson.

La source, qui peut être externe ou interne à l'appareil, est dirigée sur un miroir semi-transparent SM. Idéalement, celui-ci réfléchit la moitié de la lumière incidente et laisse passer l'autre. Les deux faisceaux se réfléchissent sur les miroirs MM et MF et se recombinaient au niveau du miroir semi-transparent. Le faisceau intéressant est celui qui ressort à 90° du faisceau incident. Un des miroirs est fixe, tandis que l'autre peut se déplacer suivant l'axe X. Ce déplacement introduit une différence de chemin optique 2δ entre les deux faisceaux.

L'intensité du faisceau sortant est mesurée grâce à un détecteur adapté au domaine spectral émis par la source. Cette intensité vaut :

$$I = \langle I V(\underline{r}, t) + V(\underline{r}, t + \tau) I^2 \rangle \quad (2.5)$$

c'est à dire la moyenne de l'amplitude du signal en C de coordonnées \underline{r} , puisque $V(\underline{r}, t)$ est la fonction représentant le signal porté par le faisceau incident. τ est le retard introduit par la différence de chemin 2δ .

Cette expression peut encore s'écrire :

$$I = 2 \langle I V(\underline{r}, t) I^2 \rangle + \langle V^*(\underline{r}, t) V(\underline{r}, t + \tau) \rangle + \langle V(\underline{r}, t) \cdot V^*(\underline{r}, t + \tau) \rangle \quad (2.6)$$

Si la lumière incidente est cohérente, $V(r,t)$ peut s'exprimer sous la forme

$$V(\underline{r},t) = U(\underline{r}) \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.7)$$

et l'intensité devient :

$$I = 2 \cdot IU(\underline{r})I^2 \cdot (1 + \cos \omega\tau) \quad (2.8)$$

Puisque ω et τ sont définis par les expressions :

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

$$\tau = \frac{\delta}{c}$$

on peut finalement établir la relation suivante :

$$I = I(\bar{\nu}) \cdot (1 + \cos 2\pi \bar{\nu} \delta) \quad (2.9)$$

où $\bar{\nu} = 1/\lambda$ et est appelé nombre d'onde.

Dans le cas d'une lumière incidente monochromatique, l'intensité est donc purement sinusoïdale. La figure 2.4 montre ce qu'elle devient lorsque le spectre comporte deux raies monochromatiques d'intensité égale, une raie de type lorentzien ou tout un ensemble complexe de raies.

L'expression (2.9) permet de définir l'interférogramme du spectre d'absorption :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} \cdot I(\bar{\nu}) \cdot \cos(2\pi \delta \bar{\nu}) \quad (2.10)$$

En pratique, on sera amené à tenir compte de différents facteurs correctifs qui rendent compte des imperfections du système optique. Le miroir semi-transparent a , en effet, été supposé parfait, la réponse non uniforme des détecteurs en fonction du nombre d'onde n'a pas été introduite, ... Soit $H(\bar{\nu})$ le facteur correctif. L'interférogramme devient

$$I(\delta) = \frac{1}{2} \cdot H(\bar{\nu}) \cdot I(\bar{\nu}) \cdot \cos(2\pi \delta \bar{\nu})$$

$$= B(\bar{\nu}) \cdot \cos(2\pi \delta \bar{\nu}) \quad (2.11)$$

Lorsque le spectre comporte plusieurs raies, il faut intégrer sur tous les nombre d'onde présents :

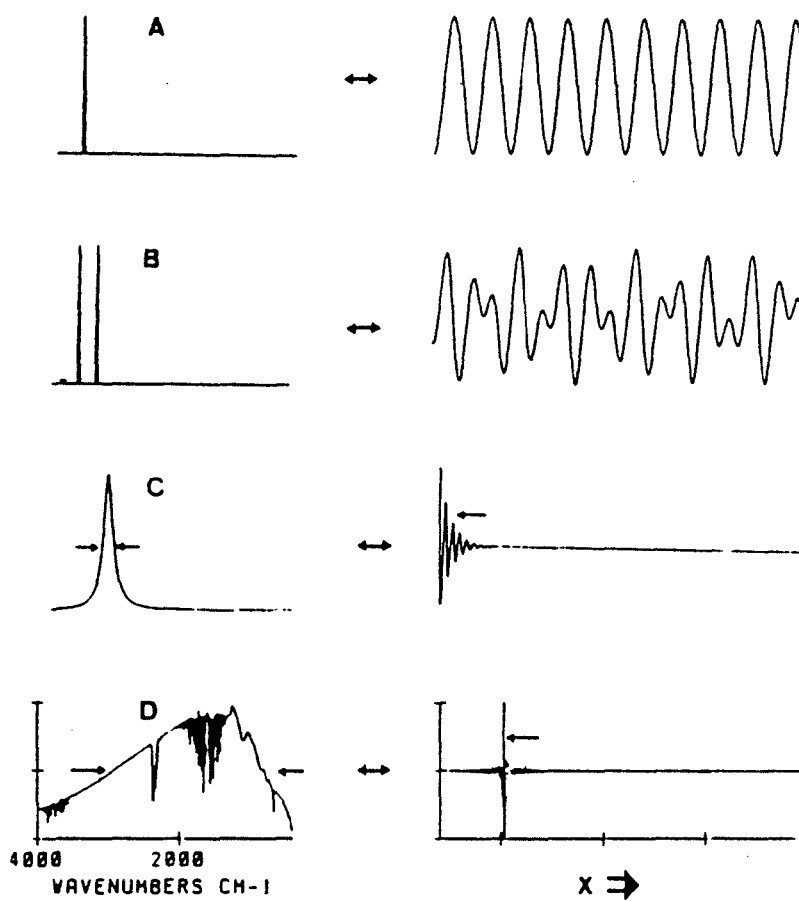


Fig. 2.4
Différents spectres et
leur interféogramme

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cdot \cos(2 \pi \delta \bar{\nu}) \cdot d \bar{\nu} \quad (2.12)$$

Cette relation montre que l'interférogramme est la transformée de Fourier de la fonction $B(\bar{\nu})$ qui représente à un facteur près la fonction source. La fonction $B(\bar{\nu})$ pourra donc être reconstituée à partir de l'interférogramme enregistré, puisque :

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2 \pi \delta \bar{\nu}) \cdot d \delta \quad (2.13)$$

Un des avantages de la spectroscopie par transformée de Fourier réside dans le fait qu'aucune condition n'est imposée sur la taille des ouvertures d'entrée autorisant ainsi l'introduction d'un signal plus intense dans le système optique que ne le permettent les spectromètres à réseaux de diffraction.

D'autre part, toutes les fréquences émises par la source parviennent au détecteur en même temps, alors que dans les spectromètres classiques l'intensité associée à une longueur d'onde est enregistrée en séquence pour chaque position du réseau. Il en résulte que la performance d'un spectromètre par transformée de Fourier est bien meilleure que celle des instruments à réseaux.

Le temps de la mesure est également fortement réduit puisqu'il correspond au temps nécessaire pour déplacer le miroir sur une distance proportionnelle à la résolution désirée.

La différence de chemin optique 2δ accessible définit la résolution instrumentale de l'interféromètre. En effet, reprenons le cas d'un spectre composé de deux raies monochromatiques séparées par une distance d en nombre d'onde (voir figure 2.5). L'interférogramme présente une modulation périodique de période $1/d$. On peut dire que les deux raies seront juste séparées si la différence de chemin optique peut valoir une période de l'interférogramme soit $1/d$. Inversément, si la différence de chemin optique maximale que l'on peut obtenir est Δ_{\max} , la meilleure résolution sera :

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{\Delta_{\max}} \quad (2.14)$$

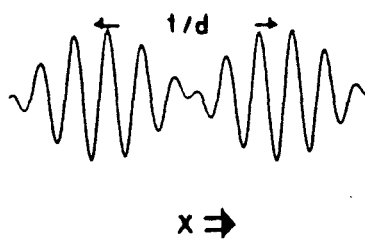
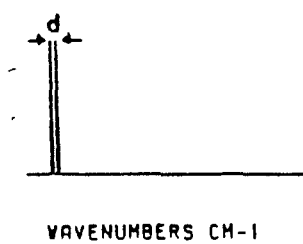


Fig. 2.5
Spectre de deux raies monochromatiques
et son interférogramme.

2.2 Description de l'appareillage.

La figure 2.6 représente le schéma du montage expérimental utilisé pour mesurer les spectres d'absorption de l'atmosphère. Le montage est constitué d'une source (S), d'un télescope émetteur (TE), d'un miroir extérieur (ME) et d'un télescope de réception (TR). La lumière recueillie est analysée par un spectromètre par transformée de Fourier (STF), dont un plan plus détaillé est donné à la figure 2.7.

Les sources utilisées sont soit une lampe à Xénon de 800 W émettant un rayonnement de nombre d'onde compris entre $10,000 \text{ cm}^{-1}$ et $42,000 \text{ cm}^{-1}$ (ultraviolet/visible) soit une lampe à filament de Tungstène chauffé émettant dans l'infrarouge. Les deux télescopes sont de type Cassegrain de 30 cm d'ouverture. Ils se trouvent tous les deux au niveau 5 du bâtiment D de l'ULB, alors que le miroir extérieur est placé sur le toit du bâtiment de Sociologie. Le chemin optique réalisé est ainsi de 788 mètres. Les télescopes et le miroir extérieur sont munis de dispositifs permettant d'assurer leur alignement. Celui-ci est effectué manuellement. Il est cependant prévu d'équiper le miroir de deux moteurs télécommandés.

Le spectromètre employé est un BRUKER IFS120HR. Celui-ci peut travailler dans un domaine de nombres d'onde s'étendant de 10 cm^{-1} à 40000 cm^{-1} . La résolution maximale est de $0,00186 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à un déplacement du miroir mobile de 2,43 mètres. Son pouvoir de résolution atteint 10^6 . La lumière transmise est enfin focalisée sur un détecteur, une diode UV dans le cas de mesures dans l'ultraviolet ou un détecteur MCT pour les mesures dans l'infrarouge.

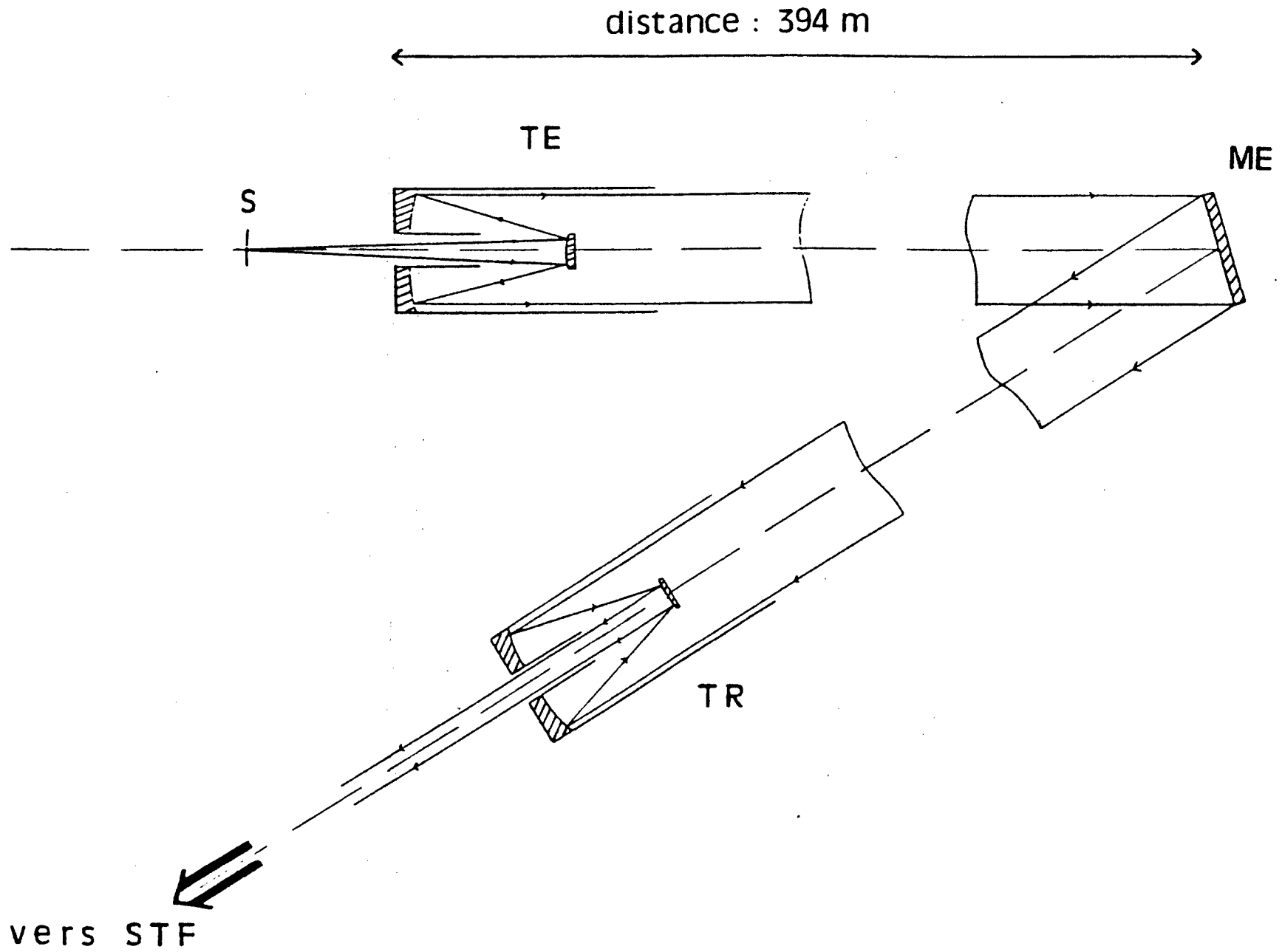
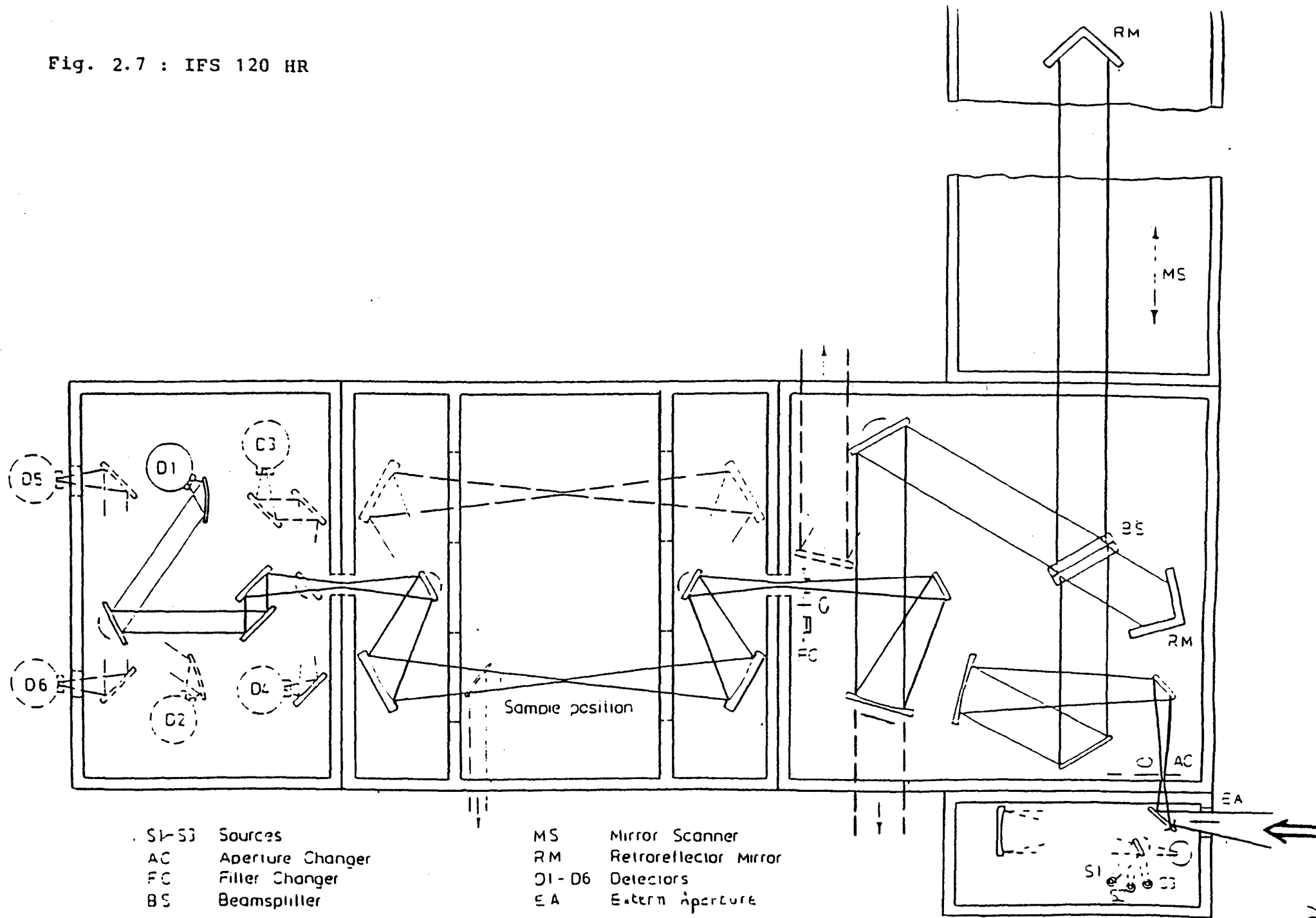


figure 2.6 : montage expérimental

Fig. 2.7 : IFS 120 HR



2.3 Spectres atmosphériques relevés - Mesure des concentrations du SO₂ et de O₃

Une première série de spectres a été relevée dans la région des longueurs d'onde infrarouges avec une résolution de 0.1 cm^{-1} . La source utilisée est la lampe à Tungstène. A la figure 2.8 est représenté un spectre atmosphérique pris dans ces conditions. On remarque la présence de bandes d'absorption très intenses. Ces bandes sont dues à l'eau qui présente, en effet, l'inconvénient d'absorber fortement dans l'infrarouge. Ce phénomène fait que seules quelques régions du domaine infrarouge sont utilisables pour la détection d'autres composés chimiques. Il s'agit par exemple des régions s'étendant de 2500 cm^{-1} à 2850 cm^{-1} , de 5800 cm^{-1} à 6500 cm^{-1} et de 7700 cm^{-1} à 8150 cm^{-1} . Nous avons également porté sur le graphe l'emplacement des bandes d'absorption de quelques molécules que nous espérons détecter, comme H₂CO, C₂H₂, CH₄, NO₂, N₂O, NH₃, SO₂,.... En réalité, nous avons mis en évidence la présence de O₂ (transition $a^1\Delta_g-X^3\Sigma_g^-$ à 7881 cm^{-1}), de CO₂ (les bandes à 6350 cm^{-1} , 6228 cm^{-1} , 4978 cm^{-1} et 4854 cm^{-1}) ainsi que celle de CH₄ (bande à 6004 cm^{-1}). A la figure 2.9 est reporté un détail du spectre atmosphériques sur lequel on reconnaît les bandes d'absorption du CO₂ et celle attribuée au CH₄. Plusieurs autres structures de bandes d'absorption ont également été isolées, mais n'ont pas encore pu être identifiées. Il en est ainsi par exemple des bandes qui apparaissent à 2770 cm^{-1} , 2807 cm^{-1} , 4394 cm^{-1} , 4545 cm^{-1} , 4648 cm^{-1} , 4722 cm^{-1} , 5976 cm^{-1} et 6019 cm^{-1} .

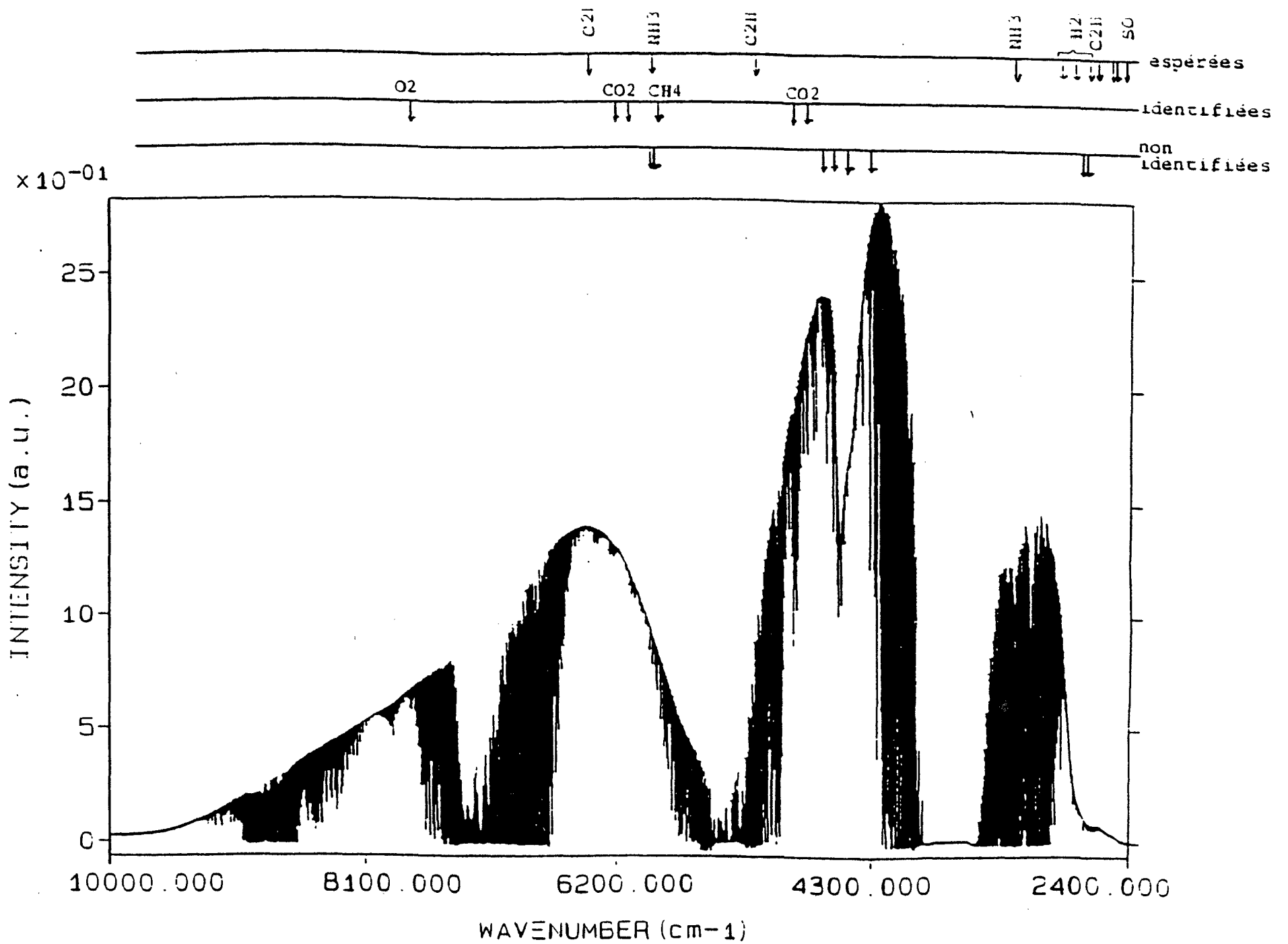


Fig. 2.8 : Spectre atmosphérique IR

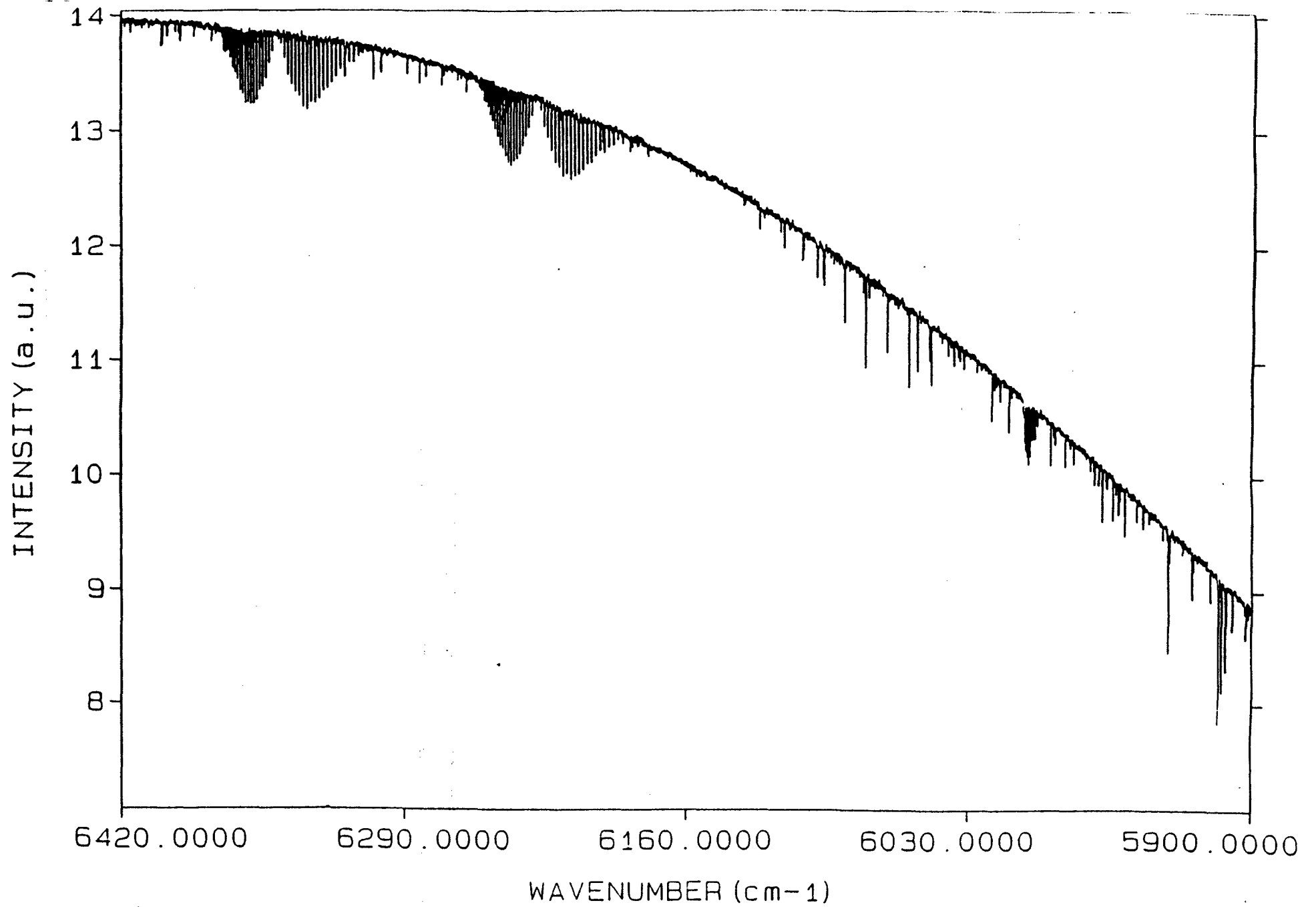


Fig. 2.9 : Spectre atmosphérique IR (détail)

Du 5 au 16 mars, nous avons relevé des spectres atmosphériques dans le domaine ultraviolet. La résolution était soit de 2 cm^{-1} soit de 16 cm^{-1} . Ces valeurs sont relativement élevées mais se justifient par l'élargissement des bandes sous l'effet de la pression et par le recouvrement des bandes des différents constituants. D'autre part, les transitions se déroulant dans l'UV/visible sont caractérisées par des spectres d'absorption continus ou par de larges bandes d'absorption possédant des largeurs caractéristiques de l'ordre de quelques nanomètres. C'est la résolution de 16 cm^{-1} qui a donné les meilleurs résultats vu le meilleur rapport signal sur bruit qu'elle entraîne. Pour diminuer l'influence du bruit au maximum un grand nombre de balayages du miroir de l'interféromètre a été effectué (1000). Les spectres ont été relevés sous des conditions atmosphériques très diverses (ciel clair, ensoleillé, nuageux, brumeux,...). De plus, trois mesures ont été réalisées chaque jour à 9h, 13h et 19h environ. Cet ensemble de résultats nous a permis de mettre en évidence des variations de concentration d'un jour à l'autre et au cours d'une même journée. Cependant elles n'ont pu être mises déjà en relation avec un quelconque processus chimique. Les variations mesurées seraient sans doute liées à des phénomènes locaux : niveau de pollution, vitesse et direction des vents, quantité d'eau présente en suspension.

Comme mentionné plus haut, la difficulté des mesures atmosphériques tient de l'impossibilité de relever un spectre et le rayonnement transmis sans absorption correspondant exactement aux mêmes conditions expérimentales. Le spectre de la lampe à Xénon obtenu en court-circuitant les deux télescopes est représenté à la figure 2.10. A la figure 2.11, est reproduit le spectre atmosphérique relevé le 15 mars à 11h15min. La résolution est de 16 cm^{-1} . En comparant ces deux spectres, on remarque, en effet, une forte diminution de l'intensité pour les nombres d'onde supérieurs à 35000 cm^{-1} , sans que cela puisse être dû à l'absorption par des molécules présentes lors de l'observation atmosphérique. Cette diminution proviendrait de la diffusion de la lumière par les molécules atmosphériques et par les gouttes d'eau en suspension dans l'air.

Sur le spectre de la figure 2.11, on observe une première structure en bande entre 32000 cm^{-1} et 35000 cm^{-1} , correspondant au SO_2 et une autre au delà de 37000 cm^{-1} , caractéristique de O_2 . Une analyse plus fine du spectre a révélé la présence de O_3 dont les bandes d'absorption sont malheureusement superposées à celles de SO_2 . Il semblerait également que, parmi les bandes de O_3 , se trouvent des bandes correspondant à un constituant encore indéterminé. Il n'a pas été possible de mettre en

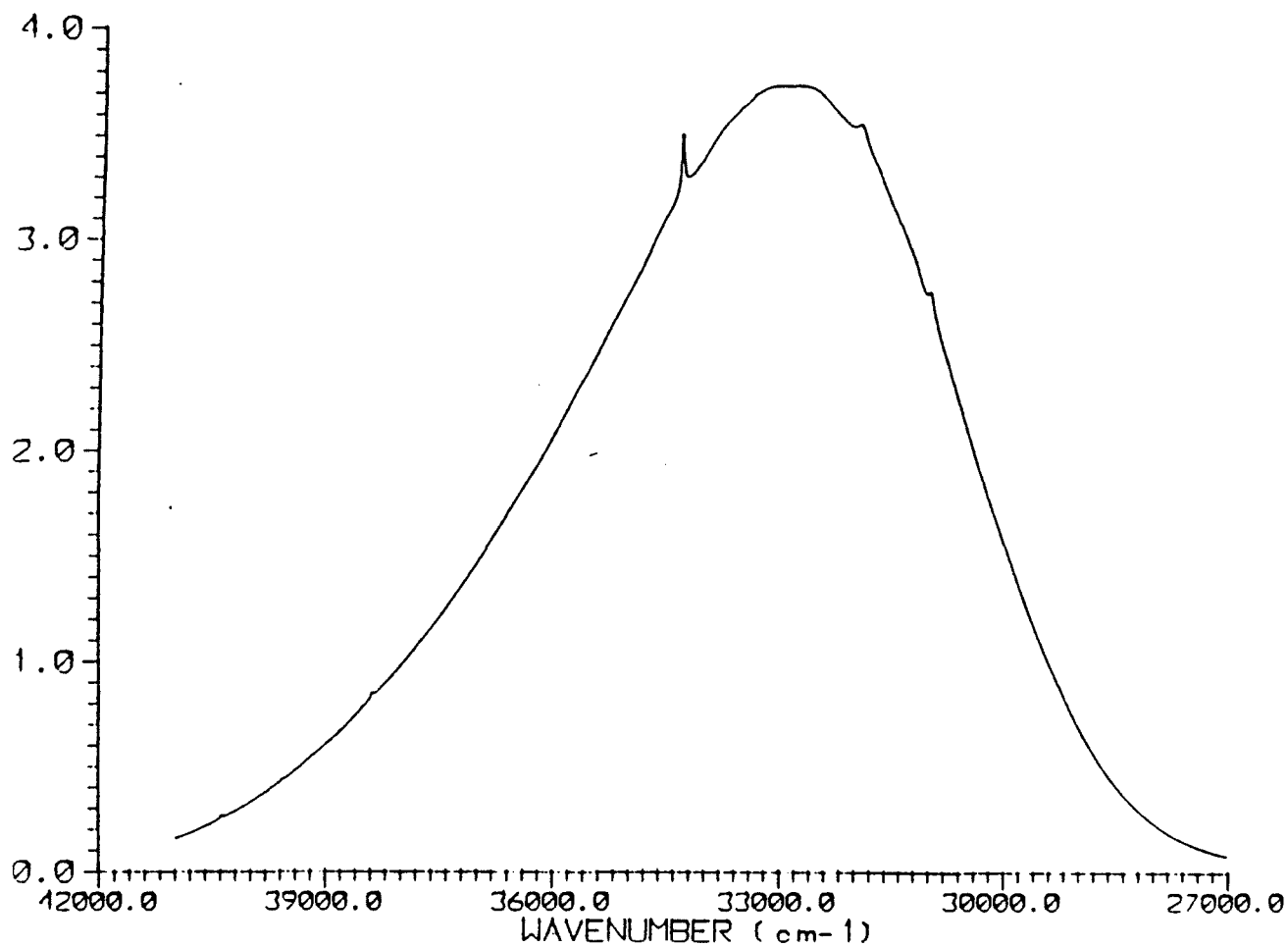


Fig. 2.10 : Spectre de la lampe à Xénon

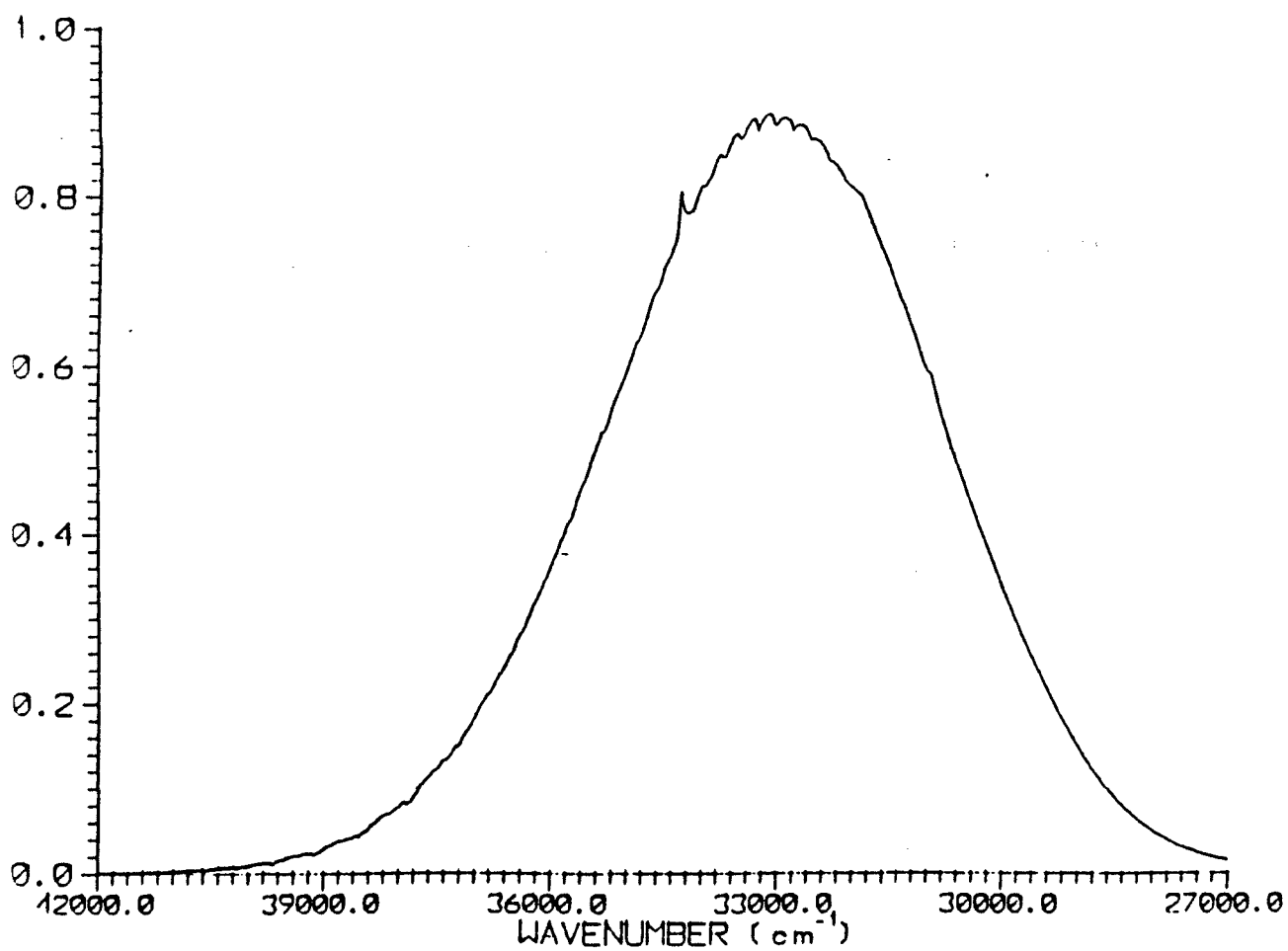


Fig. 2.11 : Spectre atmosphérique (15 mars 90)

évidence les bandes d'absorption du formaldéhyde. En effet, celles-ci se trouvent à 30675 cm^{-1} , 30395 cm^{-1} et 29499 cm^{-1} (Platt et Perner, 1980). On remarque que pour ces nombres d'onde, la réponse du détecteur (diode UV) est insuffisante. La détection du formaldéhyde demande l'utilisation d'un détecteur plus sensible dans la région en question pour améliorer le rapport signal sur bruit.

La détermination des concentrations des polluants détectés, à savoir SO_2 et O_3 , nécessite, d'une part, la possibilité d'éliminer la courbe enveloppe sur laquelle viennent se superposer les structures d'absorption et, d'autre part, l'obtention de spectres de référence de ces polluants, soit encore la connaissance de leur section efficace d'absorption.

Pour l'ozone, le NBS a publié des tables donnant la section efficace pour des nombres d'onde compris entre $29405,0 \text{ cm}^{-1}$ et $40388,9 \text{ cm}^{-1}$ pour différentes valeurs de la température. La figure 3.16 reprend ces données pour la température de 20°C . A partir de cette table, il est facile de déduire la section efficace d'absorption différentielle. Nous avons déjà établi la relation simple :

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_L$$

dans laquelle σ_L est le polynôme d'interpolation représentant la tendance générale de l'évolution de la section efficace en fonction du nombre d'onde.

Pour le SO_2 , nous avons relevé un spectre de référence de cette molécule correspondant à la résolution de l'appareil (voir figure 2.12). La pression du SO_2 introduit dans une cellule d'absorption de 199 mm de long était de 1.41 Torr, qui correspond à une concentration de $4.8 \cdot 10^{16} \text{ molec/cm}^3$. Il est possible de déterminer la section efficace différentielle à partir de ce spectre en appliquant la loi de Beer-Lambert (équation 2.4).

Le calcul de la concentration du SO_2 a porté sur les bandes à 33560 cm^{-1} , 33330 cm^{-1} , 33100 cm^{-1} , 32880 cm^{-1} et 32600 cm^{-1} du spectre atmosphérique pour lesquelles seul SO_2 contribue. Ce calcul s'est basé sur l'équation 2.4 dans laquelle la section efficace d'absorption différentielle est déterminée à partir du spectre de la figure 2.12 et d vaut 788 m, les valeurs de l et l_0 étant déduites du spectre atmosphérique. La concentration ainsi trouvée vaut :

$\times 10^{-01}$

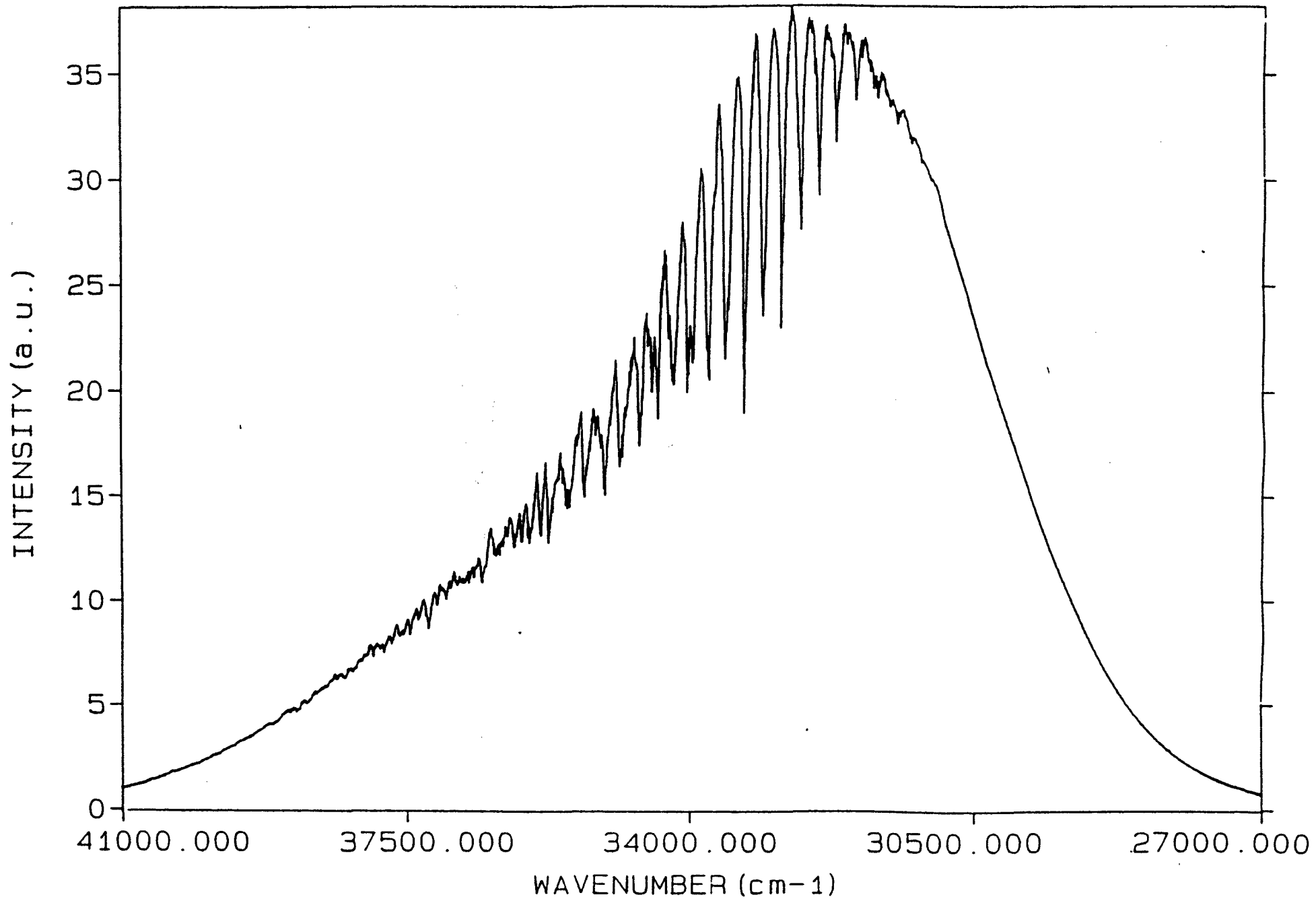


Fig. 2.12 : Spectre de référence de SO₂

$$\begin{aligned}
 n_{\text{SO}_2} &= 67,7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \\
 &= 25,6 \text{ ppb} \\
 &= (6,4 \pm 0,1) 10^{11} \text{ molec}/\text{cm}^3
 \end{aligned}$$

Pour estimer la concentration de O_3 , on considère la bande à 35300 cm^{-1} correspondant à la superposition de bandes d'absorption de SO_2 et du O_3 . Cette bande présente des valeurs de I et de I_0 respectivement de 83,582 % et de 84,937 % d'absorption. Si le SO_2 intervenait seul, I vaudrait 83,844 %. La différence entre les deux valeurs de I est supposée provenir uniquement de l'absorption de O_3 . Pour $\nu = 35300 \text{ cm}^{-1}$, la section efficace différentielle de O_3 vaut $7,15 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Dès lors, la concentration d'ozone peut être déterminée :

$$\begin{aligned}
 n_{\text{O}_3} &= 43,2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \\
 &= 22 \text{ ppb} \\
 &= 5,4 \cdot 10^{11} \text{ molec}/\text{cm}^3
 \end{aligned}$$

Il est évident que tous ces calculs peuvent être facilement automatisés par l'intermédiaire d'un programme ordinateur adéquat. En effet, la détermination de la section efficace différentielle à partir d'un spectre de la molécule étudiée et du blanc correspondant aux mêmes conditions expérimentales, nécessite la suite d'opérations suivantes :

- 1) diviser le spectre par le blanc pour éliminer les caractéristiques du montage expérimental et de la lampe
- 2) par moindres carrés, représenter le spectre obtenu par un polynôme,
- 3) diviser le spectre par ce polynôme,
- 4) prendre le logarithme du spectre résultant et le diviser par le produit de la longueur de la cellule d'absorption par la concentration de la molécule qu'on y a introduit.

Le résultat est la section efficace d'absorption différentielle de la molécule pour la température de l'expérience.

De même, la détermination de la concentration des polluants détectés pourrait être effectuée à partir des sections efficaces d'absorption différentielle des constituants. En effet, dans l'expression :

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left(- \sum_i n_i \Delta\sigma_i d \right) \quad (2.15)$$

seules sont inconnues les concentrations n_i des constituants considérés, d

étant une donnée expérimentale et les sections efficaces d'absorption différentielle $\Delta\sigma_i$ étant soit extraites de tables existantes soit déterminées à partir d'un spectre de référence. Il suffirait alors de modifier les valeurs des concentrations jusqu'à ce que le spectre calculé à partir de l'expression 2.12 soit superposable au spectre expérimental.

Les figures 2.13 à 2.15 illustrent la méthode proposée pour calculer les sections efficaces différentielles. Les calculs ont été appliqués au SO_2 sur l'intervalle de nombres d'onde 34400 cm^{-1} - 36400 cm^{-1} . La figure 2.13 représente le spectre de référence pour l'intervalle de fréquences considéré. On y a également porté le polynôme d'interpolation donnant la ligne de base I'_0 . A la figure 2.14, est porté le rapport I'_0/I , I étant l'intensité mesurée sur le spectre de référence. Enfin, à la figure 2.15, on trouvera la section efficace d'absorption différentielle calculée par la relation 2.4 dans laquelle n et d valent respectivement $4,8 \cdot 10^{16} \text{ molec/cm}^3$ et 199 mm .

Aux figures 2.16 et 2.17, on a représenté la section efficace classique donnée par la table du NBS et la section efficace d'absorption différentielle calculée à partir de la première.

A la figure 2.18, on a comparé le rapport I/I'_0 correspondant au spectre atmosphérique à celui obtenu d'après la relation :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-n_S \Delta\sigma_S d - n_O \Delta\sigma_O d) \quad (2.16)$$

dans laquelle les concentrations de SO_2 et O_3 ont été prises égales à celles trouvées précédemment, $\Delta\sigma_S$ et $\Delta\sigma_O$ sont les sections efficaces d'absorption différentielle de SO_2 et O_3 portées respectivement aux figures 2.15 et 2.17 et d vaut 788 m .

On remarque le très bon accord entre les deux courbes, ce qui confirme les valeurs des concentrations déterminées expérimentalement. Les non-correspondances sont dues par exemple à la présence de constituants atmosphériques autres que SO_2 et O_3 .

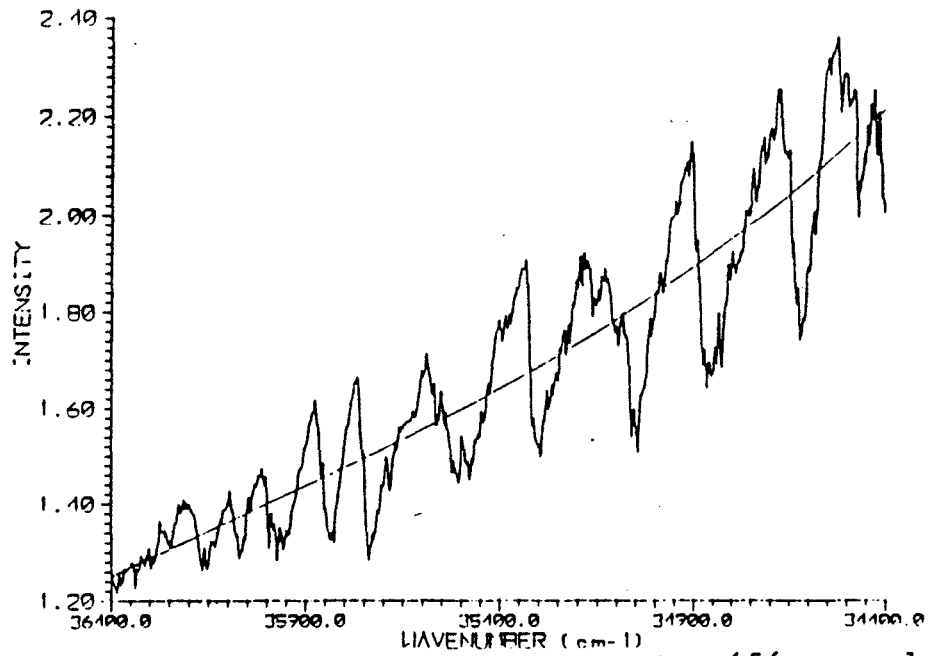


Fig. 2.13 : Spectre de référence de SO₂

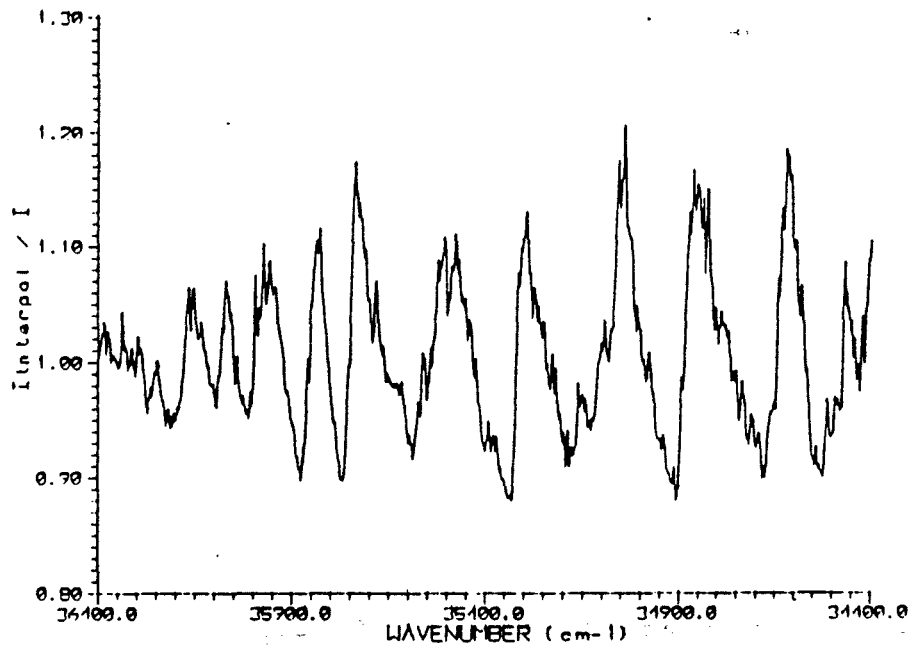


Fig. 2.14 : Rapport I_0'/I du spectre de SO₂

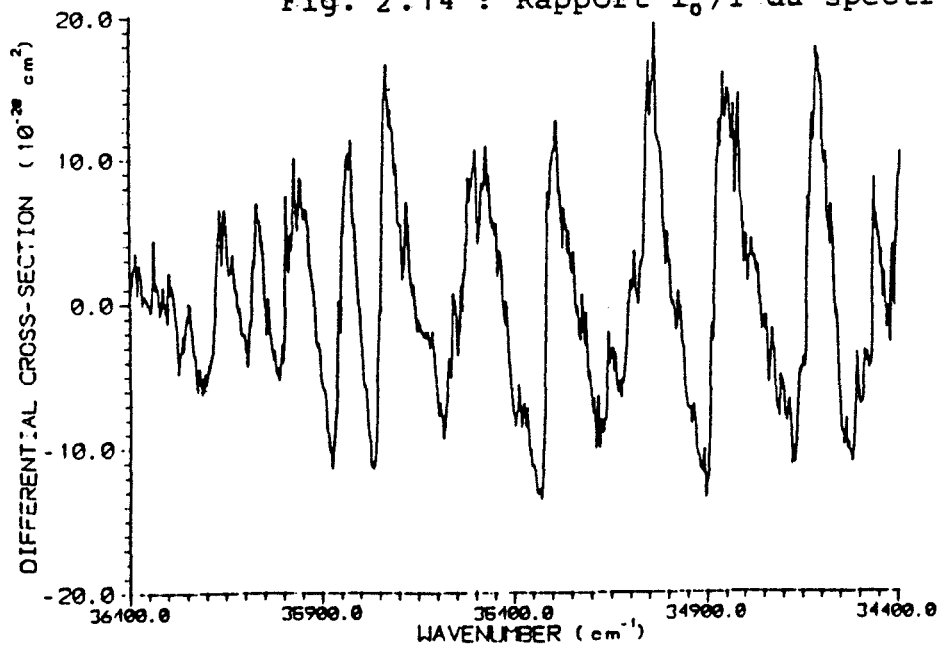


Fig. 2.15 : Section efficace d'absorption différentielle de SO₂

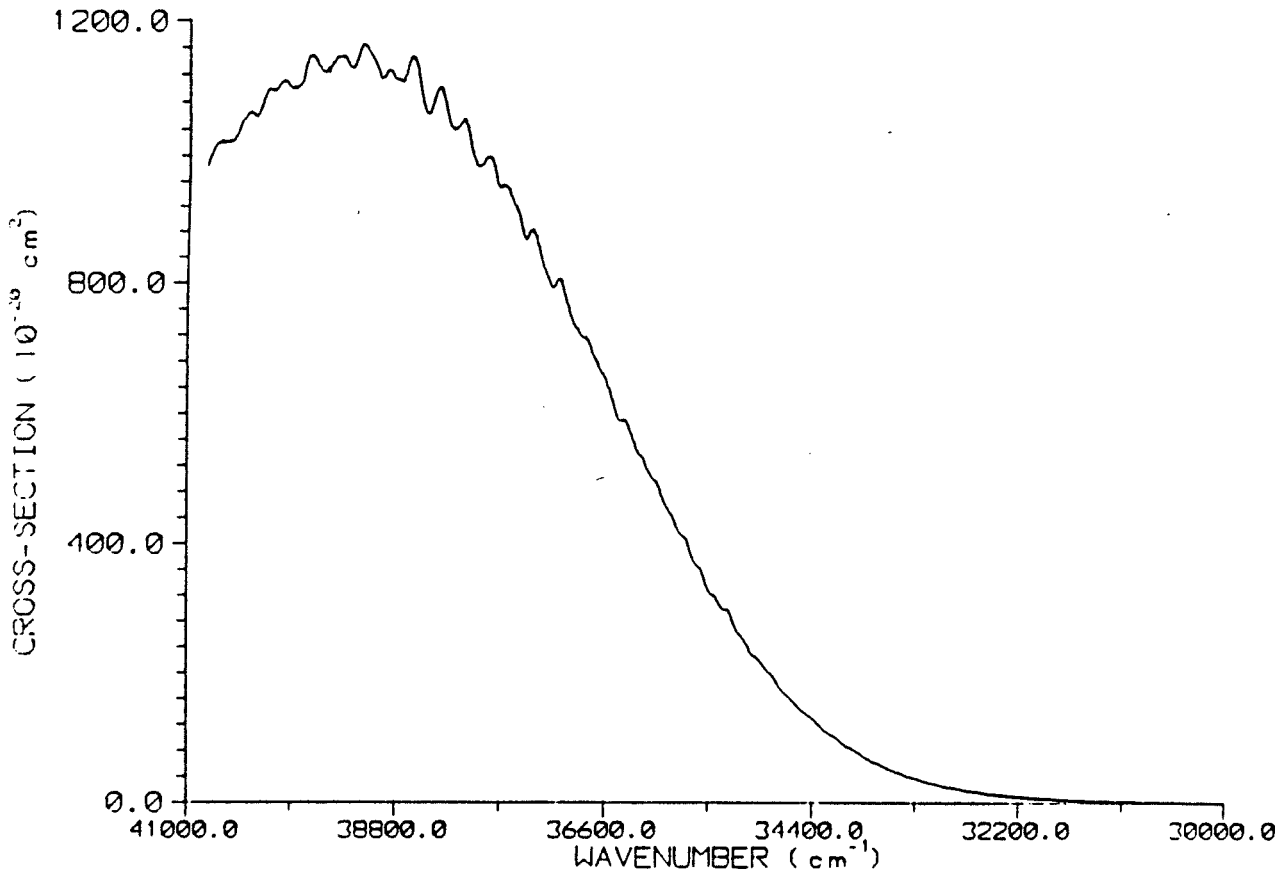


Fig. 2.16 : Section efficace de O₃ (NBS)

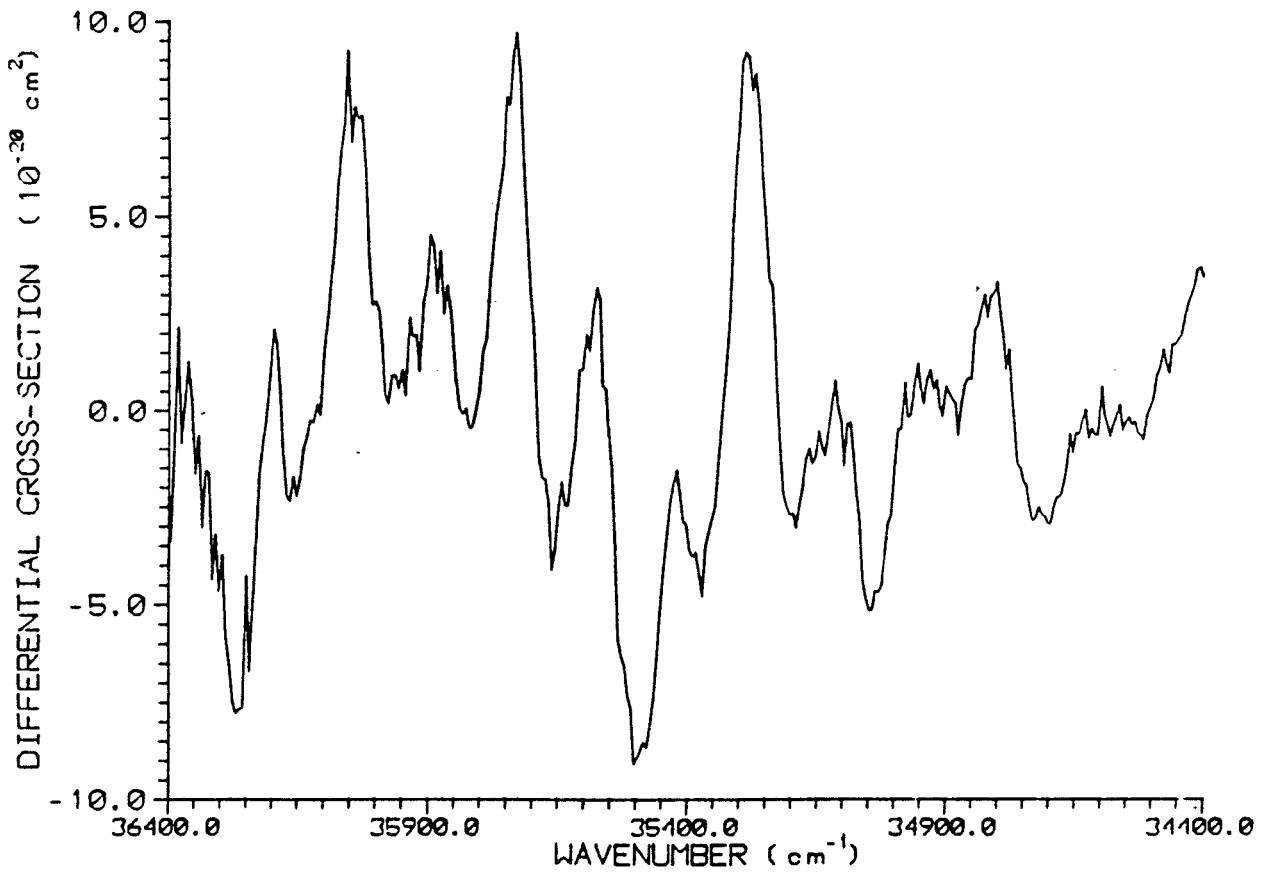


Fig. 2.17 : Section efficace d'absorption différentielle de O₃

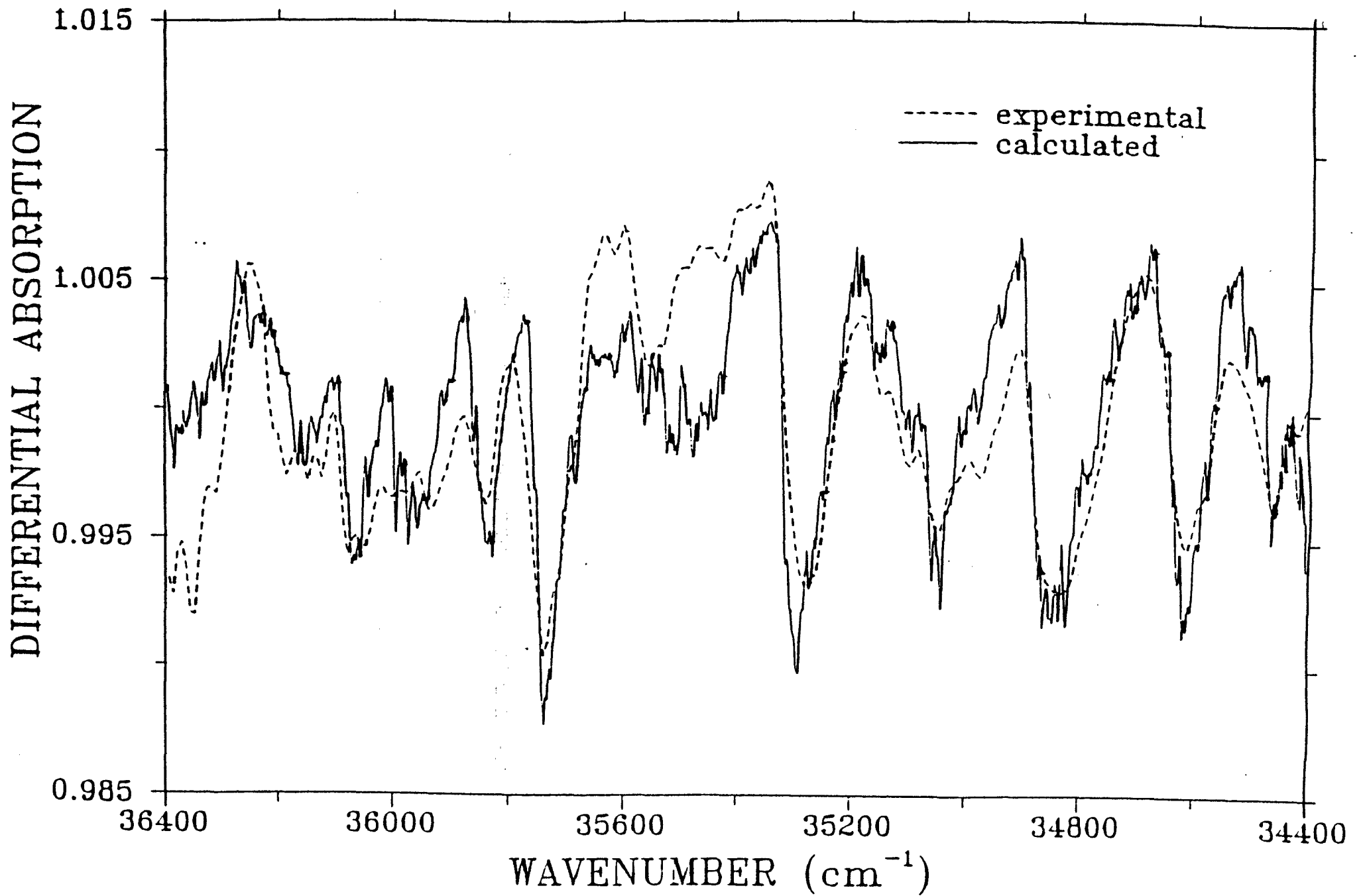


Fig. 2.18 : Comparaison des rapports I'_0/I expérimentaux et calculés

Conclusion.

La première partie du travail a permis de simuler les spectres théoriques des molécules de formaldéhyde (CH_2O) et d'acétylène (C_2H_2). Nous avons dû pour cela considérer les différents phénomènes qui influencent la largeur des raies du spectre, à savoir l'émission spontanée des niveaux d'énergie, les collisions intermoléculaires et le mouvement de translation moléculaire. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle de la pression sur l'étalement et le recouvrement des raies. L'évolution du profil des raies d'un spectre a également été étudiée en fonction de l'altitude dans le cas de l'acétylène. Toujours pour l'acétylène, l'influence des bandes chaudes a été analysée. Il est apparu que, bien que ces bandes soient d'intensité très faible, leur rôle n'est pas négligeable. Elles interviennent notamment en déformant l'allure globale du spectre. Ceci peut avoir des conséquences importantes lors de mesures atmosphériques. En effet, celles-ci se basent souvent sur l'analyse d'une seule raie. Si cette dernière est déformée par la présence de bandes chaudes, les résultats que l'on en déduit ne sont pas exacts. Un autre phénomène qui perturbe les observations atmosphériques est la présence d'autres constituants chimiques absorbant dans le même domaine de longueurs d'onde. Ce phénomène a été illustré par la simulation d'une bande de l'eau superposée au spectre de l'acétylène.

Cette partie du travail permettra l'analyse des spectres du formaldéhyde et de l'acétylène qui seront mesurés prochainement avec l'installation décrite au chapitre 2.

Nous espérons que cette simulation pourra s'étendre à d'autres molécules atmosphériques. Nos simulations de spectres théoriques sont en fait l'étape préliminaire vers la reconstitution de spectres expérimentaux à partir des données caractérisant les niveaux d'énergie de la ou les molécule(s) considérée(s). Cette approche pourrait être utilisée pour la détermination des pressions partielles, soit encore de la concentration, de chacun des constituants détectés. Il serait alors possible de déterminer l'évolution de la concentration de ces constituants avec l'altitude. Peu d'études ont été faites à ce sujet. Citons par exemple l'article de Rinsland et al. (1987) qui tente d'établir le profil de concentration de l'acétylène à partir des spectres obtenus par le spectromètre ATMOS embarqué à bord de la navette spatiale Spacelab 3 en 1985. Remarquons que leurs résultats sont entachés d'une erreur atteignant 20%.

La seconde partie de ce travail a permis de rendre le montage expérimental opérationnel. L'interprétation et l'analyse des spectres atmosphériques que nous avons observés ont permis la résolution des problèmes spécifiques à ce type de mesures comme, par exemple, la définition d'un spectre de référence pour déterminer l'épaisseur optique, la détermination des sections efficaces d'absorption différentielle ou l'estimation des concentrations des différents constituants détectés. Nous avons ainsi évalué les concentrations de SO_2 et de O_3 . Les valeurs obtenues correspondent à celles trouvées dans la littérature pour des cas de pollution similaires.

Cette étude permettra dans l'avenir d'effectuer des mesures continues qui fourniront des informations concernant le niveau global de pollution.

Cet aspect du travail mériterait d'être poursuivi par une recherche systématique des différentes molécules absorbant dans les domaines de fréquence relevés.

ANNEXE A : Mode d'emploi des programmes écrits dans le cadre de ce travail.

Il s'agit d'une brève description du format des fichiers contenant les données et les résultats générés pour les programmes ASYROT, PROFIL et ALTIT.

1. ROUTINES GRAPHIQUES DU PROGRAMME ASYROT.

Le format des données nécessaires aux phases 1 à 6 du programme (partie non modifiée) suit exactement le même schéma que celui présenté dans l'article

L'introduction des données pour la routine graphique dépend de la version utilisée.

a. PHAS7A.FOR

Le fichier de données doit contenir les informations suivantes :

- 1) le choix de l'échelle : 1,2 ou 3 pour les échelles décimale, logarithmique ou exponentielle;
- 2) le profil souhaité : 1,2,3,4 ou 5 pour indiquer respectivement un profil rectangulaire, triangulaire, gaussien, lorentzien ou de Voigt;
- 3) le nombre d'intervalles (au maximum 50,000);
- 4) les fréquences minimale et maximale (cm^{-1}) pour le graphe;
- 5) les fréquences minimale et maximale (cm^{-1}) d'une région qui sera éliminée du graphe;
- 6) la largeur Doppler (cm^{-1});
- 7) γ_0 ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$), T_0 (K) et n les paramètres décrivant la largeur lorentzienne (voir §1.5.1);
- 8) la température (K) et la pression (atm);
- 9) le pourcentage d'absorption maximum si l'échelle choisie n'est pas décimale.

Le fichier contenant les résultats est de la forme :

- 1) fréquence maximale à laquelle le pas a été ajouté;
- 2) fréquence minimale;
- 3) nombres de points;
- 4) intensités correspondantes aux énergies classées dans l'ordre croissant.

Ce format est celui demandé par le programme CALBRU qui transforme des fichiers ASCII en fichiers binaires lisibles par le programme graphique SPECTRA.

b. PHAS7B.FOR

Schéma du fichier de données :

- 1) les fréquences minimale et maximale (cm^{-1}) pour le graphe;
- 2) le pas (cm^{-1});
- 3) la pression (atm), la température (K) et la masse moléculaire (kg)
- 4) γ_0 ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$), T_0 (K) et n les paramètres décrivant la largeur lorentzienne (voir §1.5.1);
- 5) choix du type de profil : 1,2,3,4 ou 5 suivant que l'on veuille un profil Doppler, naturel, de pression, la convolution de l'effet Doppler et de l'effet naturel ou la convolution de l'effet Doppler et de l'effet de pression.

Le fichier de sortie possède la même structure que celui de PHAS7A.FOR.

c. Remarques

1. La version originale de la routine graphique est contenue dans le fichier PHAS7.FOR. Cette version peut encore fonctionner pour autant que l'on compile LINKASY. Les nouvelles versions nécessitent la compilation respectivement de LINKAS et LINKA.

Le tableau suivant résume les caractéristiques et les possibilités des différentes routines.

routine	ex.de fichier input et output	à compiler	possibilités
PHAS7		LINKASY	R,T,G(D),L(P)
PHAS7A	ASYR7A.INP ASYR7A.OUT	LINKAS	R,T,G(D),L(P),V(D+P)
PHAS7B	ASYR7B.INP ASYR7B.OUT	LINKA	D,N,P,V(D+N),V(D+P)

où R, T, G, L, V, D, P et N tiennent respectivement pour rectangulaire, triangulaire, gaussien, lorentzien, Voigt, Doppler, pression et naturel.

2. PROGRAMME PROFIL.

Les fichiers de données et de sortie sont pareils à ceux définis pour PHAS7B.FOR, si ce n'est que le fichier données doit également contenir les énergies et les intensités calculées. PROFIL.INP et PROFIL.OUT constituent des exemples de tels fichiers.

3. PROGRAMME ALTIT.

Schéma du fichier de données :

- 1) γ_0 (cm⁻¹/atm), T_0 (K) et n les paramètres décrivant la largeur lorentzienne (voir §1.5.1);
- 2) z (km), l'altitude géométrique.

Le résultat de l'exécution du programme est écrit dans le fichier ALTI.OUT.

ANNEXE B : Unités utilisées.

Les unités les plus utilisées pour exprimer la concentration d'un constituant, sont le ppm (partie par million), le ppb (partie par milliards) et le ppt (partie par trillion). Ces unités représentent le nombre de molécules de la substance étudié dans un million (10^6), un billion (10^9) ou un trillion (10^{12}) de molécules d'air.

Il est possible de convertir les unités ppm, ppb et ppt en unités volumiques en utilisant la loi des gaz parfaits.

$$\begin{aligned} \frac{n}{V} &= \frac{P}{RT} = \frac{1 \text{ atm}}{0,08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mole}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,0409 \frac{\text{mole}}{\text{L}} \\ &= 0,0409 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ molécules/c} \quad \text{m}^3 \\ &= 2,46 \cdot 10^{19} \text{ molécules/c} \quad \text{m}^3 \end{aligned}$$

Le tableau suivant résume les conversions.

parties par	unités	molécules/cm ³
10 ⁶	1 ppm	2,46 · 10 ¹³
10 ⁹	1 ppb	2,46 · 10 ¹⁰
10 ¹²	1 ppt	2,46 · 10 ⁷

Il existe également un système d'unités massiques dans lequel les concentrations s'expriment en g/m³.

Par exemple, une concentration de 10 ppb de SO₂ correspond à 2,46 · 10¹¹ molécules/cm³ ou encore à $(2,46 \cdot 10^{11} \cdot 64 \cdot 10^6 / 6,02 \cdot 10^{23}) = 26 \mu\text{g/m}^3$.

Bibliographie.

- AXELSON H., EDNER H.,
GALLE B., RAGNARSON P.,
RUDIN M. : rapport annuel TOPAS 1990
- BUNKER P.R. : Molecular Symmetry and Spectroscopy
Academic Press, New York (1979)
- BIRSS F.W., GORDON R.M.
RAMSAY D.A., TILL S.M. : J. Mol. Spectrosc., 74, 327 (1979)
- BIRSS F.W., RAMSAY D.A. : Comput. Physics Comm., 38, 83 (1984)
- CAMY-PEYRET C., FLAUD J.M. : Mol. Physics, 32, 523 (1976)
- DRAYSON S.R. : J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer,
16, 611 (1976)
- FINLAYSON-PITTS B.J.,
PITTS J.N. : Atmospheric Chemistry
J. Wiley & Sons, London (1986)
- GRIFFITHS P.R.,
de HASETH J.A. : Fourier Transform Infrared Spectrometer
J. Wiley & Sons (1986)
- HERZBERG G. : Molecular Spectra and Molecular Structure
Volume II
D. Van Nostrand Company, Inc. (1945)
Volume III
D. Van Nostrand Company, Inc. (1966)
- The HITRAN database, 1986
edition : Applied Optics, 26, 4058 (1987)
- HOLLAS J.M. : Symmetry in Molecules
Chapman and Hall, Ltd. London (1975)
- HÜBLER G., PERNER D.,
PLATT U., TÖNNISSEN A.,
EHHALT D.H. : J. Geophysical Research, 89, 1309 (1984)
- HUET T. : Thèse de doctorat, Université Libre de
Bruxelles, Faculté des Sciences (1990)

- HUI A.K., ARMSTRONG B.H., WRAY A.A. : J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 19,509 (1978)
- JOB V.A., SETHURAMAN V., INNES K.K. : J. Mol. Spectrosc.,30,365 (1969)
- KABBADJ Y., HERMAN M. : 1^{er} et 2^{ème} rapports d'activités JETLAG EUROTRAC (1988,1989)
- KROTO H.W. : Molecular Rotation Spectra
John Wiley & Sons, London (1975)
- MEGIE G. : Remote Sensing Appl. for Envir. Studies
ESA SP-188,1983
- NASA : Chemical Kinetics and Photochemical Data
for Use in Stratospheric Modeling
JPL Publication (1985)
- PLATT U., PERNER D. : J. Geophysical Research,85,7453 (1980)
- PLATT U., PERNER D., PÄTZ H. : J. Geophysical Research,84,6329 (1979)
- RINSLAND C.P., ZANDER R., FARMER C.B., NORTON R.H., RUSSEL J.M. : J. Geophysical Research,92,11951 (1987)
- STEINFELD J.I. : Molecules and Radiations
MIT Press (1986)
- TUAZON E.C., GRAHAM R.A., WINER A.M., EASTON R.R., PITTS J.R., HANST P.L. : Atm. Environment,12,865 (1978)
- U.S. Standard Atmosphere, 1976
- VANDER AUWERA J. : Thèse de doctorat, Université Libre de
Bruxelles, Faculté des Sciences (1987)