

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Spectroscopie diode-laser: étude des paramètres de raies du disulfure de carbone en vue d'applications atmosphériques.

Misago, Félicité

Award date:
2008

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



FACULTES UNIVERSITAIRES NOTRE-DAME DE LA PAIX

61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur

Département de Physique

LABORATOIRE LASERS ET SPECTROSCOPIES

**SPECTROSCOPIE DIODE-LASER : ÉTUDE DES PARAMÈTRES DE
RAIES DU DISULFURE DE CARBONE EN VUE D'APPLICATIONS
ATMOSPHÉRIQUES.**

Dissertation présentée
pour l'obtention du grade de
Docteur en Sciences

MISAGO Félicité

2008



FACULTES UNIVERSITAIRES NOTRE-DAME DE LA PAIX

61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur

Département de Physique

LABORATOIRE LASERS ET SPECTROSCOPIES

Tél : +32 (0)81 72 45 84 – Fax : +32 (0)81 72 45 85

**SPECTROSCOPIE DIODE-LASER : ÉTUDE DES PARAMÈTRES DE
RAIES DU DISULFURE DE CARBONE EN VUE D'APPLICATIONS
ATMOSPHÉRIQUES.**

Dissertation présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences,
Groupe des Sciences Physiques

Félicité MISAGO

Le 26 juin 2008

Promoteur :	Prof. Ghislain BLANQUET (F.U.N.D.P. - Namur)
Membres du Jury :	Prof. Emile BIEMONT (U.L.G. - Liège)
	Dr. Jean-Pierre BOUANICH (Université de Paris XI - Orsay)
	Dr. Luc Henrard (F.U.N.D.P. - Namur)
	Dr. Muriel LEPERE (F.U.N.D.P. - Namur)

Spectroscopie diode-laser : étude des paramètres de raies du disulfure de carbone en vue d'applications atmosphériques

Résumé

Ce travail avait pour but de contribuer à la détermination précise des paramètres de raies du disulfure de carbone en vue d'applications atmosphériques.

Il s'agissait de déterminer théoriquement et expérimentalement les coefficients d'élargissement collisionnel de raies de la bande ν_3 du disulfure de carbone perturbé par l'air atmosphérique ainsi que leur dépendance en température. Pour cela, nous avons déterminé les coefficients d'élargissement collisionnel du disulfure de carbone perturbé par l'azote, l'oxygène et enfin par l'argon, principaux composants de l'air atmosphérique, aussi bien que leur dépendance en température.

En outre, nous avons déterminé théoriquement et expérimentalement les coefficients d'auto élargissement collisionnel de raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du disulfure de carbone, à température ambiante. La dépendance vibrationnelle des largeurs collisionnelles étant négligeable, les résultats sont valables quel que soit le niveau supérieur de la transition.

Enfin, nous avons déterminé les intensités absolues de quelques raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du disulfure de carbone qui nous ont permis de mettre en exergue une des applications atmosphériques des paramètres de raie mesurés en laboratoire.

Pour la partie expérimentale, un spectromètre diode-laser haute résolution ($5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) a été utilisé pour enregistrer les différents spectres. De ces derniers, nous avons déterminé les différents paramètres de raie d'absorption en ajustant aux profils expérimentaux des modèles de profils théoriques.

Du point de vue théorique, les différents coefficients d'élargissement collisionnel ont été calculés sur base du formalisme semi-classique d'Anderson-Tsao-Curnutte amélioré par J. Bonamy et D. Robert, moyennant quelques modifications pour accorder les valeurs à celles mesurées en laboratoire. Ceci a permis de valider les différents potentiels d'interaction pour les différents systèmes moléculaires considérés.

Abstract

The purpose of this thesis was to contribute to the accurate determination of line parameters of carbon disulfide for atmospheric applications.

We have determined experimentally as well as theoretically the collisional broadening coefficients of lines in the ν_3 band of carbon disulfide perturbed by the atmospheric air and their temperature dependence. To this end, we determined collisional broadening coefficients, as well as their temperature dependence, of carbon disulfide diluted in nitrogen, oxygen and argon; the main components of the atmospheric air.

In addition, we determined the self broadening coefficients of lines in the $\nu_3 - \nu_1$ band of carbon disulfide at room temperature. As the vibrational dependence of collisional widths is negligible, our results are valid whatever the higher level of transition.

Finally, we determined the absolute intensities of a few lines in the $\nu_3 - \nu_1$ band of carbon disulfide, which have enabled us to highlight one of the atmospheric applications of line parameters measured in the laboratory.

For the experimental part, a high resolution diode-laser spectrometer ($5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) was used to record the different spectra. Of these, we determined the parameters of absorption line by adjusting theoretical lineshape models to experimental profiles.

From a theoretical point of view, different collisional broadening coefficients were calculated on the basis of semi classical formalism of Anderson-Tsao-Curnutte improved by J. Bonamy and D. Robert, with some modifications to make the calculated values more consistent with those measured. This enabled us to validate the different potentials of interactions for the different molecular systems considered.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je tiens à remercier certaines personnes qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à sa réalisation et à son aboutissement.

Tout d'abord, ma profonde gratitude va à l'endroit du Professeur Ghislain Blanquet, directeur du Laboratoire Lasers et Spectroscopies, pour m'avoir acceptée dans son laboratoire (Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire à l'époque), pour avoir accepté très gentiment de promouvoir ma thèse de doctorat et pour son soutien permanent. Son expérience de la spectroscopie diode-laser, sa disponibilité et sa qualité humaine m'ont été d'une grande utilité.

C'est avec plaisir que je remercie tout spécialement le Docteur Muriel Lepère pour son encadrement, ses conseils et sa patience face à mes multiples questions et son souci de me voir complètement intégrée aux Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix. Qu'elle soit assurée que je la tiens en haute estime comme une amie. Ses nombreuses relectures des différents rapports d'activités annuels ainsi que de ce manuscrit m'ont été très profitables.

Je tiens sincèrement à remercier le Docteur Jean-Pierre Bouanich qui a accepté d'une part, de faire les calculs théoriques permettant ainsi de confronter nos résultats aux siens et d'autre part, de faire partie du jury de cette thèse de doctorat.

Mes remerciements sont également adressés au Professeur Emile Biémont de l'Université de Liège et au Docteur Luc Henrard des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix pour avoir accepté de laisser de côté leurs occupations habituelles, qui sont nombreuses par ailleurs, pour examiner ce travail et faire partie du jury de thèse.

Je tiens à remercier le Docteur Jacques Walrand actuellement en retraite, pour ses réponses spontanées à mes questions et pour ses compétences en Informatique qui m'ont beaucoup aidée.

C'est grâce à Monsieur Jean-Claude Populaire que nous avons pu effectuer nos mesures. Son savoir-faire dans le réglage de nos spectromètres ainsi que ses nombreux conseils m'ont permise d'arriver aux résultats escomptés ; je lui en suis reconnaissante.

Je remercie également tous les doctorants et post-doctorant qui sont passés par notre laboratoire je pense notamment à :

- Docteurs Marc Lengelé et Christophe Lerot pour leurs multiples coups de mains spontanés tout au début de mes travaux ainsi que leur dévouement au travail qui m'a beaucoup servi d'exemple.
- Docteur Linh Thi Thuy Nguyen pour son savoir-faire dans le calcul théorique des largeurs collisionnelles des raies et pour les moments de détente que nous avons partagés.

Remerciements

- Madame Lindsay Daoust- Lengelé et Mademoiselle Bénédicte Martin pour les diverses épreuves caractérisant le parcours d'un doctorant surmontées ensemble et pour tous les moments de détente partagés ; je souhaite une bonne réussite à Bénédicte.
- Messieurs Miguël Dhyne et Laurent Fissiaux pour leur disponibilité et leurs maints services. A tous les deux, je souhaite beaucoup de succès.

Je m'en voudrais d'omettre Madame Claudine Copette qui nous transmettait souvent son rire et pour les maints petits services qu'elle m'a rendus ; et Messieurs Michel Mathot (actuellement en retraite) et Jean Pol Vandijck pour le café partagé les matins et pour leur convivialité.

Je remercie également tous mes amis pour leur encouragement et spécialement Sœur Muriel Guieu du CRU pour les bons moments de détente passés ensemble et pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

Je souhaite encore remercier le Gouvernement du Burundi pour la confiance mise en moi en acceptant de financer mes recherches et les Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix pour leur aide financière.

Il serait ingrat de ne pas remercier Docteur Pierre Nzohabonayo de l'Université du Burundi, qui n'a rien ménagé pour que je trouve un laboratoire où je puisse faire mes recherches doctorales.

Je terminerai en remerciant mes parents pour m'avoir permise d'aller à l'école à l'époque où étudier pour une fille était tabou et toute ma famille pour avoir supporté mon absence pendant ces quatre ans.

Finalement, à Prosper, Alda-Neurissa, Aldo-Bruce et Ariel-Hyacinthe Nduwamahoro ce travail est vôtre.

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
 CHAP I. A propos du disulfure de carbone	 5
I.1. Caractéristiques.....	5
I.2. Sources du disulfure de carbone	6
I.3. Place du disulfure de carbone dans les études atmosphériques	6
I.4. Etat des connaissances	8
 CHAP II. Spectroscopie vibro-rotationnelle de la molécule du disulfure de carbone	 9
II.1. Introduction	9
II.2. Energie de vibration.....	9
II.3. Energie de rotation.....	11
II.4. Règles de sélection	12
II.4.1. Nombres quantiques	12
II.4.2. Parité des niveaux.....	13
II.4.3. Symétrie des niveaux.....	13
II.5. Poids statistique et influence du spin nucléaire	14
 CHAP. III. Profils spectraux	 15
III.1. Introduction	15
III.2. Différentes causes de l'élargissement de raie d'absorption	18
III.2.1. Elargissement naturel	18
III.2.2. Elargissement par l'effet Doppler	21
III.2.3. Elargissement collisionnel.....	24
III.3. Profil de Voigt.....	29
III.4. Effet Dicke et sa prise en compte.....	32
III.4.1. L'effet des collisions sur l'élargissement Doppler des raies spectrales	32
III.4.2. Profils de Rautian et de Galatry	34
a) Introduction	34
b) Modèle de collisions douces - Profil de Galatry	35
c) Modèle de collisions dures - Profil de Rautian	39
III.4.3. Couplage des effets Doppler et collisionnel.....	41

CHAP.IV. Description de l'appareil de mesure	48
IV.1. Spectromètre à diode-laser	48
IV.1.1. Source de rayonnement	49
IV.1.2. Miroir parabolique	54
IV.1.3. Cellules d'absorption	54
IV.1.4. Monochromateur	57
IV.1.5. Détecteur	58
IV.1.6. Etalon confocal	59
IV.2. Système d'acquisition des spectres	60
 CHAP.V. Techniques de mesure et détermination des paramètres de raie d'absorption	 62
V.1. Introduction	62
V.2. Conditions expérimentales	62
V.2.1 Cas de l'élargissement par un gaz perturbateur	62
V.2.2. Cas de l'auto élargissement	64
V.3. Spectres enregistrés	65
V.4. Traitement des données	67
V.5. Fonction d'appareil	69
V.6. Mesure des paramètres de raie	73
V.6.1. Méthode d'ajustement	73
V.6.2. Coefficients d'élargissement collisionnel	74
a) Elargissement par un gaz perturbateur	74
b) Auto élargissement	80
V.6.3. Coefficient de rétrécissement collisionnel	81
 CHAP.VI. Coefficients d'élargissement collisionnel du disulfure de carbone	 82
VI.1. Introduction	82
VI.2. Cas du CS ₂ perturbé par N ₂	83
VI.3. Cas du CS ₂ perturbé par O ₂	87
VI.4. Cas du CS ₂ perturbé par l'argon	91
VI.5. Cas du CS ₂ perturbé par l'air	95
VI.6. Cas de l'auto élargissement du CS ₂	98

CHAP.VII. Détermination théorique des largeurs collisionnelles du disulfure de carbone	101
VII.1. Introduction.....	101
VII.2. Disulfure de carbone perturbé par l'azote	102
VII.3. Disulfure de carbone perturbé par l'oxygène	105
VII.4. Disulfure de carbone perturbé par l'argon.....	107
VII. 5. Disulfure de carbone perturbé par l'air.....	111
VII.6. Auto perturbation du disulfure de carbone	113
VII.7. Conclusion	117
 CHAP VIII. Etude de la dépendance en température	118
VIII.1. Introduction	118
VIII.2. Détermination du paramètre n	118
VIII.3. Calcul des erreurs	126
 CHAP. IX. Applications atmosphériques	128
IX.1. Introduction.....	128
IX.2. Spectroscopie d'intensité.....	128
IX.3. Détermination de l'intensité.....	130
IX.3.1. Méthode d'ajustement de profils.....	130
IX.3.2. Méthode de la largeur équivalente	132
IX.3.3. Conditions expérimentales	133
a) Méthode de la largeur équivalente	133
b) Méthode d'ajustement de profils	134
IX.4. Application : détermination de la pression partielle.....	135
Conclusions et perspectives	137
Références bibliographiques	141
Annexe	148

INTRODUCTION

La spectroscopie est l'étude du spectre d'un phénomène, autrement dit, l'étude de la répartition d'une onde ou d'un faisceau de particules en fonction de sa fréquence (ou de son énergie). Il existe plusieurs types de spectroscopies suivant le domaine de fréquences considéré et la grandeur physique à mesurer ; et celle qui nous intéresse particulièrement tout au long de ce manuscrit est la spectroscopie rovibrationnelle d'absorption et précisément celle qui intervient dans le domaine de l'infrarouge (700 nm - 1 mm).

Si l'observation d'un phénomène spectroscopique qu'est l'arc-en-ciel se fait depuis l'aube de l'humanité, l'étude de la séparation de la lumière remonte à Sir Isaac Newton (1642-1727) et il a fallu attendre en 1959, Gerhard Herzberg (1904-1999), Prix Nobel de chimie en 1972, pour parler de la spectroscopie moléculaire, et depuis lors cette science n'a cessé d'évoluer.

Physiquement parlant, une molécule est toujours en mouvement que ce soit de translation, de vibration ou de rotation et se déforme selon la quantité d'énergie reçue ou cédée. Elle place son énergie en niveaux et pour la spectroscopie vibrationnelle, ce sont les niveaux de vibration qui entrent en jeu. L'énergie qui excite la vibration étant bien supérieure à celle excitant la rotation, le mouvement de vibration s'accompagnera toujours de celui de rotation d'où la spectroscopie rovibrationnelle.

L'interaction entre la lumière et la molécule donne lieu à une transition entre deux niveaux d'énergie différents. Pour que cette transition ait lieu, la molécule dans son état d'énergie initial doit interagir avec le champ électrique ou magnétique de la lumière incidente en absorbant un ou plusieurs photon(s) pour passer à un niveau d'énergie supérieur, auquel cas on parlera de spectroscopie d'absorption ; ou en émettant un ou plusieurs photon(s) pour passer à un niveau inférieur, cas de la spectroscopie d'émission.

L'étude des spectres infrarouge connaît depuis de nombreuses années un intérêt croissant suscité par le besoin important de pouvoir contrôler l'environnement (étude des molécules à effet de serre, maintien de la couche d'ozone,... bref, étude des molécules polluantes de l'atmosphère) et de pouvoir caractériser les compositions des atmosphères et des planètes. En effet, la télédétection dans le domaine infrarouge s'avère un moyen puissant d'analyse des atmosphères planétaires qui rayonnent une grande partie de leur énergie à de grandes longueurs d'onde. En outre, l'infrarouge est un domaine spectral privilégié pour l'analyse des molécules à partir de leurs spectres vibrationnels ou rovibrationnels. Autrement dit, il permet l'étude des espèces moléculaires [1], puisque les données sur les astres nous proviennent en grande partie de la spectroscopie infrarouge.

Cet intérêt a été par ailleurs stimulé principalement par les progrès réalisés dans les domaines théorique et expérimental. Les études théoriques ayant bénéficié des possibilités nouvelles offertes par les ordinateurs de plus en plus puissants et parallèlement, les progrès des techniques expérimentales ont bénéficié du développement des techniques telles que la spectroscopie par Transformée de Fourier, la spectroscopie diode-laser ainsi que le développement des télescopes très sensibles, possédant un grand pouvoir de résolution et facilitant ainsi l'observation minutieuse de l'espace.

Du point de vue fondamental, la spectroscopie moléculaire est une science qui permet de déterminer la position en fréquence des raies de la molécule, en vue d'attribuer des bandes observées à des modes de vibration bien définis et d'en déduire les niveaux d'énergie de la molécule concernée pour ainsi avoir des informations sur sa structure. En effet, pour ce dernier cas, les fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que la force de liaison interatomique, des informations essentielles sur la structure d'une molécule peuvent ainsi être déduites à partir d'un spectre rovibrationnel donné.

Cependant, grâce au développement des techniques d'observation et de mesure hautement résolues, d'autres caractéristiques comme l'intensité de la raie d'absorption, sa largeur ou son déplacement éventuel par rapport à la fréquence de résonance peuvent être obtenues ce qui a ouvert d'autres perspectives de recherches. Pour être le plus précis possible dans cette nouvelle orientation, on a toujours besoin de trois acteurs inséparables à savoir l'observation, les processus théoriques ainsi que les mesures faites au laboratoire.

Par exemple, la détermination de l'abondance des polluants et de la caractérisation des éléments est basée sur une analyse des spectres planétaires, donc observés. Une telle analyse nécessite la connaissance des intensités, des demi largeurs à mi-hauteur collisionnelles et d'éventuels déplacements de raies aux pressions et aux températures appropriées de l'atmosphère. Or aucune théorie aussi élaborée soit-elle ne peut rendre compte de tout ce qui se passe dans les atmosphères planétaires. Aussi faut-il recourir aux mesures de laboratoire reflétant l'observation in situ, pour pouvoir valider les différents modèles théoriques de calcul des sections efficaces. Ces derniers aideront à leur tour au calcul des différents paramètres de toutes les transitions possibles à n'importe quelle couche des atmosphères. De tels modèles favorisent ainsi la comparaison entre les spectres observé et calculé, et permettent par conséquent le calcul des concentrations des molécules d'intérêt atmosphérique. Pour cela, le Laboratoire Lasers et Spectroscopies (LLS) est équipé de spectromètres diode-laser de haute résolution ($5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) permettant les mesures raie-par-raie des paramètres spectroscopiques de raies d'absorption infrarouge.

Par ailleurs, la modélisation de la forme de raie et la comparaison de ces modèles avec les raies observées en laboratoire, permettent d'améliorer la compréhension des phénomènes physiques élargissant la raie d'absorption et de tirer les précisions sur le type d'interaction moléculaire qui se passe dans le mélange gazeux. Bien que des avancées aient été faites, on observe toujours qu'il existe des lacunes concernant surtout la forme la plus exacte de raie à utiliser dans les différentes méthodes d'ajustement. Si les modèles de Gauss, de Lorentz et de Voigt ont gagné leur place dans la connaissance de ce domaine, la physique qu'ils contiennent ne suffit pas à expliquer les détails révélés par les expériences à haute résolution. Or, bon nombre de spectroscopistes ignorent dans la détermination de paramètres de raies, surtout par manque d'instrument de haute résolution, des effets fins comme l'effet Dicke, qui est le rétrécissement du profil Doppler lorsque la pression du gaz augmente, ce qui peut conduire à une sous-estimation de la valeur réelle du paramètre considéré.

Dans cette optique, les mesures faites au LLS visent à améliorer les données expérimentales en matière de détermination des intensités, des élargissements et des déplacements éventuels de raies d'absorption. En effet, la spectroscopie diode-laser faite au laboratoire s'est montrée particulièrement bien adaptée à la réalisation de mesures de qualité ; et de surcroît les modèles de profil utilisés sont plus ou moins adaptés aux raies observées. C'est dans ce contexte que notre travail a été pensé pour les besoins spectroscopiques d'une part et d'autre part, il a pour but d'améliorer les banques de données de paramètres spectroscopiques des molécules qui, pour la plupart possèdent des valeurs qui sont souvent jugées incorrectes.

Cependant, notre travail ne se borne qu'à l'étude du disulfure de carbone et est intitulé : « Spectroscopie diode-laser : étude des paramètres de raie du disulfure de carbone en vue d'applications atmosphériques ». Il s'articule autour de neuf chapitres.

Dans le 1^{er} chapitre, nous parlons du disulfure de carbone, de ses origines et de son intérêt ainsi que de l'état des connaissances concernant cette molécule avant d'entreprendre nos travaux.

Dans le 2^{ème} chapitre, nous résumons les notions théoriques indispensables à la compréhension de notre travail. Plus précisément, nous rappelons quelques notions fondamentales de spectroscopie rovibrationnelle de la molécule du disulfure de carbone.

On pourrait penser qu'une raie d'absorption est monochromatique, ce qui ne reflète pas la réalité depuis que de grands progrès ont été faits en matière de technique de télédétection et d'appareils de mesure de haute résolution ; et que les observations font état d'une dispersion spectrale de la raie d'absorption ou d'émission autour de sa fréquence de résonance. Comme le traitement des mesures que nous effectuons au laboratoire repose essentiellement sur les méthodes d'ajustement de profil de raies, il importe de pouvoir déterminer les origines et les conséquences de

cet élargissement de raie. Ceci aide à déterminer la forme exacte d'une raie aux conditions de pressions bien précises et conduit ainsi à une détermination de paramètres de raies précis. Ceci fait l'objet du 3^{ème} chapitre où nous montrons entre autre le profil de raie qui convient pour notre cas.

Le 4^{ème} chapitre quant à lui, a pour objet de présenter le dispositif expérimental nous permettant de mesurer et d'enregistrer nos spectres d'absorption ; nous parlons entre autre de ce qui fait son originalité et son adaptabilité aux mesures effectuées au laboratoire.

Après l'enregistrement des spectres, il nous incombe de les traiter et d'en tirer les différents paramètres de raies qui sont selon l'intérêt de chaque expérimentateur, les positions en fréquences, les intensités, les élargissements collisionnels et éventuellement les déplacements ; ceci est présenté au 5^{ème} chapitre alors que les différents résultats expérimentaux sont présentés au 6^{ème} chapitre. Nous exposons notamment les élargissements du disulfure de carbone dus aux principaux constituants de notre atmosphère à savoir l'azote, l'oxygène et l'argon qui aideront à la détermination des élargissements de la molécule dus à l'air atmosphérique. Nous représentons également les coefficients d'auto élargissement du disulfure de carbone.

Les mesures faites au laboratoire ne pouvant pas couvrir tout le spectre enregistré, un modèle théorique qui permettrait de déterminer les différents paramètres spectroscopiques de toutes les transitions possibles et à toutes les couches atmosphériques est indispensable. Ainsi, la confrontation entre les valeurs mesurées au laboratoire et celles calculées permet de valider les modèles qui conviennent pour un type particulier de mélange gazeux. C'est pour cela que le 7^{ème} chapitre fait l'objet du calcul théorique, ce qui permet de comparer nos résultats à ceux calculés théoriquement et de déterminer le type de potentiel d'interaction intermoléculaire mis en jeu.

Le 8^{ème} chapitre est consacré à la détermination du paramètre n de la loi de dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel. Ce paramètre est très indispensable si on veut que les valeurs mesurées et calculées soient extrapolables à toutes les couches atmosphériques. En effet, les spectres infrarouges du disulfure de carbone -comme toute autre molécule d'intérêt atmosphérique- observés dans les atmosphères terrestres ne peuvent pas être analysés quantitativement sans données de laboratoires fiables aux températures appropriées, c'est-à-dire entre 200 et 300 K.

Nous terminons notre manuscrit avec le 9^{ème} chapitre qui met en évidence une preuve d'applicabilité de nos valeurs mesurées.

CHAP. I. A PROPOS DU DISULFURE DE CARBONE

I.1. Caractéristiques

Le disulfure de carbone de symbole chimique CS_2 est, à température ambiante, un liquide très volatile, incolore et d'odeur faiblement éthérée quand il est pur. A cause des impuretés soufrées qu'il contient, le produit technique possède une couleur jaunâtre et une odeur désagréable. Le disulfure de carbone est peu soluble dans l'eau mais miscible dans de nombreux solvants organiques comme de l'alcool et de l'éther [2]. Par contre, il dissout un grand nombre de composés organiques ainsi que le phosphore et le soufre.

Sa masse moléculaire est de 76,14 u.m.a [3], sa température de fusion à pression atmosphérique est de -110°C ; le point d'ébullition, à la pression atmosphérique, est à $46,2^\circ\text{C}$ [2]. A température ambiante ($\pm 22^\circ\text{C}$), la tension de vapeur saturante est d'environ 420 mbar ; les pressions avec lesquelles nous avons travaillé étant beaucoup plus faibles, le disulfure de carbone reste bien à l'état gazeux lors de notre étude, et il n'y a pas de saturation. La température d'auto-inflammation est de 100°C .

Le disulfure de carbone, se décompose lentement lorsqu'il est exposé au soleil, en soufre et monosulfure de carbone (coloration jaune-brune) et sa décomposition à la chaleur libère du monoxyde et du dioxyde de carbone et des oxydes de soufre [2]. En phase vapeur et à température de 150°C environ, il peut former en présence de l'eau, du sulfure de carbonyle et du sulfure d'hydrogène.

Le disulfure de carbone peut réagir violemment avec des agents oxydants puissants tels que les oxydes d'azote, les métaux réactifs (aluminium, potassium, zinc,...) ; il peut également former avec les azotures métalliques des composés explosifs (azo-dithioformates).

Il n'est pas corrosif pour les métaux usuels comme l'argent [2, 4] mais il peut se colorer au contact du cuivre ou de ses alliages (formation de sulfure à la surface du métal) [2,5]. Aux températures supérieures à 250°C , le liquide ou sa vapeur devient corrosif pour le fer et l'acier.

Le stockage du disulfure de carbone s'effectue généralement dans des récipients en acier, mais pour de petites quantités, le verre est également utilisable.

C'est un produit toxique et l'intoxication (aigue ou chronique) chez l'homme se produit essentiellement par voie respiratoire et un peu par voie cutanée [2].

La molécule du disulfure de carbone est linéaire avec l'atome de carbone au centre de la liaison et la distance entre les atomes de soufre et de carbone de 1,554 Å.

Dans la nature le disulfure de carbone se présente sous forme de quatre isotopes [6, 7]:

$^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ dont l'abondance est de 89,6%, $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ dont l'abondance est de 8%, $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ dont l'abondance est de 1%, $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ dont l'abondance est de 1,4%.

Notre étude se rapporte à la forme isotopique symétrique la plus abondante, $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$.

I.2. Sources du disulfure de carbone

Les travaux déjà effectués sur les différentes sources du disulfure de carbone [8 - 14] révèlent qu'une de ses sources naturelles les plus importantes est la matière organique pourrie, que ce soit dans les océans, les mers, les sols ou dans les marais et que la quantité d'émission varie avec la température, la lumière, le type de sol et de processus microbiologiques qui se déroulent, ainsi que les conditions climatiques. Des marais salins et les estuaires semblent aussi être riches en CS_2 [12]. Une autre source naturelle moins importante consisterait en l'émission volcanique [15].

Les études faites sur les émissions d'origine humaine du CS_2 [9, 16] montrent que les sources humaines les plus importantes sont les industries chimiques, les centrales au charbon et encore les automobiles, et qu'elles contribueraient à moins de 25% de l'émission totale annuelle. Une étude menée sur le cas de l'émission à partir des pneus chauffés montre que le disulfure de carbone est le gaz le plus émis et que le taux d'émission augmente avec la température [16].

Alors qu'on a toujours pensé que la source la plus importante était les océans car, en plus des sources anthropogéniques, il y aurait une source photosynthétique océanique, des études menées par D. J. Cooper *et al*, 1993 [11] et par S.F. Watts (2000) [12] ont montré que cette source n'est ni la seule ni la plus importante, mais par contre que les sources les plus importantes seraient continentales.

Selon des mesures de concentration du disulfure de carbone dans l'atmosphère, il semble que ses sources soient au niveau du sol et que sa concentration diminue rapidement quand on monte en altitude. Sa durée de vie étant d'environ 13 jours, il est impossible de trouver le disulfure de carbone dans la stratosphère.

I.3. Place du disulfure de carbone dans les études atmosphériques

La molécule du disulfure de carbone présente un intérêt aussi bien du point de vue théorique [6] que du point de vue appliqué. En effet, sur le plan théorique, elle est le prototype de la molécule triatomique linéaire symétrique, ce qui permet l'utilisation de formalisme relativement simple pour la prévision théorique des largeurs de raies ainsi que de leur dépendance vis-à-vis de la température. En outre, l'absence de moment dipolaire permanent dans la molécule permet de tester

des termes plus élevés que l'interaction dipôle-dipôle dans le potentiel intermoléculaire. Par-dessus tout, étant l'une des rares molécules polyatomiques dont le potentiel vibrationnel peut en principe être déterminé avec une grande précision, elle peut être utilisée comme référence dans l'analyse expérimentale et théorique [17].

Sur le plan appliqué, le disulfure de carbone existe en trace dans notre atmosphère et participe activement à la chimie de l'atmosphère [10, 18] où ce gaz constituerait le deuxième réservoir de soufre après l'oxysulfure de carbone (OCS) dont il est précurseur [10, 11]. En effet, il a été détecté dans beaucoup d'échantillons de l'air pur et pollué collectés au niveau le plus bas de l'atmosphère [19].

La réaction $\text{CS}_2 + \text{O}$ peut être une source des radicaux CS qui réagissent avec l'ozone (O_3), O_2 , OH, HO_2 , NO_2 pour former l'OCS. Il a été rapporté que l'oxydation du CS_2 contribuerait jusqu'à 30% [18] de la production annuelle de l'OCS. Dû à sa stabilité cinétique et thermodynamique dans l'atmosphère (durée de vie d'environ 1,5 ans), ce dernier se retrouve le seul composant sulfureux diffusant dans la stratosphère [15, 18] et réagit avec l'ozone pour former le gaz carbonique et le dioxyde de soufre. L'oxydation de l'OCS et du CS_2 par le radical OH est une source atmosphérique de dioxyde de soufre (SO_2), aérosol déterminant les changements climatiques, qui, oxydé à son tour par l'oxygène produit le trioxyde de soufre (SO_3). Ce dernier avec l'eau atmosphérique produit les acides sulfurique (H_2SO_4) et sulfureux (H_2SO_3) qui réagissent avec le gaz carbonique de l'air. Le produit formé se dissout dans l'eau et conduit à la pollution atmosphérique acide dont la formation des pluies acides qui sont à l'origine de l'acidification des sols, des lacs..., ainsi que des problèmes de santé.

En outre, le CS_2 a été rapporté comme constituant naturel d'eau de mer et peut jouer un rôle important dans le transport de soufre à travers le filtre d'eau de la troposphère [20]. Aussi force est-il de constater qu'en plus de sa contribution à la pollution atmosphérique, le disulfure de carbone contribue à la destruction de l'ozone d'où l'attention nécessaire pour l'étude de cette molécule.

Notons par ailleurs que l'étude du CS_2 ne se limite pas qu'aux problèmes de notre atmosphère mais que ses traces peuvent être détectées dans les atmosphères des autres planètes comme Jupiter et probablement Venus [21, 22]. En effet, bien qu'il ne puisse pas être détecté dans l'atmosphère normale de Jupiter, il a été observé dans l'atmosphère perturbée durant les impacts sur cette planète, des fragments de Shoemaker-Levy 9 et certains chercheurs vont jusqu'à affirmer que le CS_2 se trouverait dans la mésosphère de Jupiter.

I.4. Etat des connaissances

L'étude du soufre atmosphérique a suscité un intérêt particulier des atmosphéristes depuis qu'on l'a suspecté d'être à l'origine des effets indésirables reliés aux pluies acides, aux problèmes de santé, à la modification des climats et à la réduction de la visibilité. Ainsi comme nous venons de le voir, le disulfure de carbone, un des gaz sulfureux les plus abondants, a été intensément étudié quant à ses origines et plusieurs articles ont été consacrés à l'étude de la position en fréquence de ses raies [22 - 32]. Cependant, très peu de travaux sont dédiés à l'étude des intensités [33-35] et des coefficients d'élargissement collisionnel de raies par des techniques spectroscopiques de vibration-rotation à haute résolution [36 - 38].

A notre connaissance, aucune étude de la dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel de ses raies n'a pas encore été entreprise. Ainsi, notre travail se veut de compléter sinon de combler le vide observé dans la bibliographie concernant la part de la molécule dans notre atmosphère.

CHAP. II. SPECTROSCOPIE VIBRO-ROTATIONNELLE DE LA MOLECULE DU DISULFURE DE CARBONE

II.1. Introduction

Les transitions entre différents niveaux d'énergie d'une molécule donnent lieu à diverses spectroscopies. La spectroscopie infrarouge qui nous intéresse particulièrement correspond à des transitions entre les niveaux rotationnels appartenant à deux niveaux vibrationnels différents. Ainsi dans ce chapitre, on se propose de faire quelques rappels concernant les caractéristiques spectroscopiques rovibrationnelles de la molécule du disulfure de carbone et pour de plus amples explications, le lecteur est renvoyé aux références [42 - 45].

II.2. Energie de vibration

La molécule de disulfure de carbone est une molécule linéaire triatomique symétrique appartenant au groupe de symétrie ponctuel $D_{\infty h}$. Ainsi, elle possède 4 degrés de liberté de vibration correspondant à quatre vibrations normales dont deux correspondent aux vibrations de valence¹ (stretching vibration en Anglais) et deux autres de même fréquence correspondent aux vibrations de déformation (bending vibrations en Anglais). On ne peut observer que trois fréquences fondamentales correspondant aux trois modes fondamentaux. Ces derniers sont conventionnellement notés ν_1 , ν_2 et ν_3 , dont ν_2 est doublement dégénéré.

L'émission et/ou l'absorption de la radiation infrarouge par la molécule ne peut se faire que si la vibration est accompagnée d'une variation de son moment dipolaire durant la vibration. Comme la molécule de disulfure de carbone ($^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$) n'a pas de moment dipolaire permanent, seuls les modes entraînant l'apparition d'un moment dipolaire seront actifs en infrarouge. Ainsi, la vibration de valence ν_1 entièrement symétrique est inactive en infrarouge tandis que les vibrations de déformation ν_2 et de valence antisymétrique ν_3 entraînant une apparition d'un moment dipolaire à l'extrémité de chaque vibration, alors que le moment dipolaire est nul à la position d'équilibre seront actives en infrarouge et on pourra les observer.

Les différents modes fondamentaux de vibration de la molécule de CS_2 sont repris à la figure suivante tandis qu'on a leurs caractéristiques dans le tableau 2.1 où on peut remarquer qu'un

¹ Le nombre de vibrations de valence pour une molécule à N atomes est égal au nombre de liaisons interatomiques, c'est-à-dire (N-1) liaisons pour une molécule non cyclique.

état de vibration de la molécule est considéré comme une combinaison linéaire des trois modes fondamentaux et est caractérisé par quatre nombres quantiques ν_1 , ν_2 , ν_3 et ℓ , généralement noté $\nu_1\nu_2^\ell\nu_3$ où les ν_i représentent les quanta de vibration dans chacun des modes fondamentaux et ℓ est le moment angulaire interne de la molécule le long de son axe (en unités $\hbar$).

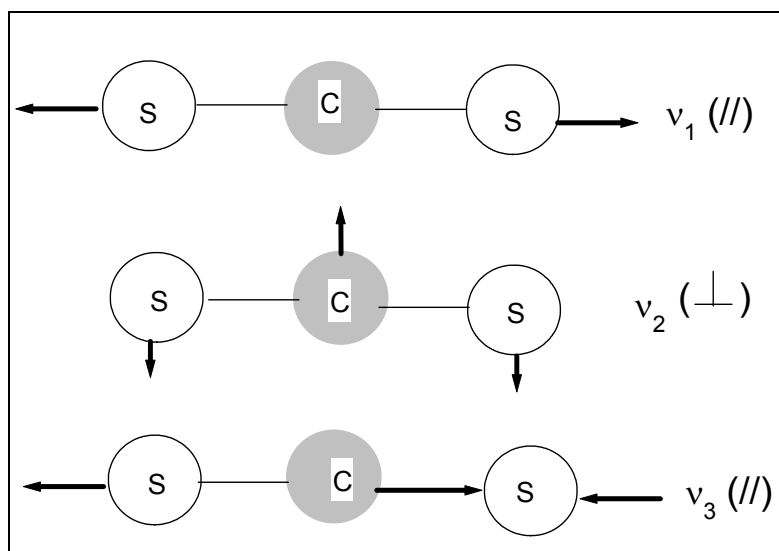


Fig. 2.2 : Modes de vibration de CS_2 ; la vibration ν_2 peut se faire dans le plan de la page comme dans le plan perpendiculaire à ce dernier. Le symbole (//) indique que la vibration s'effectue le long (ou parallèlement) de l'axe de symétrie ici l'axe reliant les atomes et ($\perp$) montre que la vibration se fait perpendiculairement à l'axe de symétrie et les flèches indiquent le sens de la vibration de l'atome.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des modes de vibration du CS_2

Mode de vibration	Nombres quantiques $\nu_1\nu_2^\ell\nu_3$	Degré de dégénérescence d_i	Fréquence (cm^{-1})
ν_1	10^00	1	658
ν_2	01^10	2	396
ν_3	00^01	1	1535

ν_i : nombre quantique de vibration associée au $i^{\text{ème}}$ mode de vibration ν_i ; d_i : le degré de dégénérescence associée au $i^{\text{ème}}$ mode de vibration ν_i ; ℓ : le moment angulaire additionnel associé aux vibrations perpendiculaires à l'axe de symétrie, c'est-à-dire les vibrations de

déformation. Sa grandeur est $\hbar\ell$; $\ell=0$ correspond au niveau Σ ; $\ell=1$ au niveau Π ; $\ell=2$ au niveau Δ ; $\ell=3$ au niveau Φ ;

En général, pour une vibration v_i , $\ell = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots, 0, \dots, -v_i + 2, -v_i$, quand v_i est pair et $\ell = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots, 1, -1, \dots, -v_i + 2, -v_i$ dans le cas contraire.

Avec une bonne approximation², l'énergie de vibration de la molécule de disulfure de carbone est donnée par le terme d'énergie (cm^{-1}):

$$E_V(v_1, v_2, v_3) = \sum_{i=1}^3 \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \leq j}}^3 x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) \left(v_j + \frac{d_j}{2}\right) + x_{\ell\ell} \ell^2 \quad (2.1)$$

où ω_i est la pulsation associée à la $i^{\text{ème}}$ vibration ; d_i son degré de dégénérescence (pour le CS_2 , $d_1=d_3=1$ et $d_2=2$) ; x_{ij} sont les constantes du 1^{er} ordre d'anharmonicité, $x_{\ell\ell}$ est une constante d'anharmonicité liée au mode dégénéré et de même ordre de grandeur que les x_{ij} .

II.3. Energie de rotation

L'analyse de la structure fine des bandes de rotation suggère qu'aux gammes de fréquences pouvant exciter la vibration des molécules, il existe un grand nombre de transitions rotationnelles qui viennent se greffer à la transition vibrationnelle. L'énergie d'un niveau de rotation est donnée (en cm^{-1} et par rapport à un niveau vibrationnel considéré) par :

$$E_R(J) = B_v \left[J(J+1) - \ell^2 \right] - D_v \left[J(J+1) - \ell^2 \right]^2 + \dots \quad (2.2)$$

ℓ étant défini comme précédemment et J le nombre quantique de rotation qui est tel que $|\ell| \leq J$; c'est-à-dire qu'il ne peut pas y avoir un niveau rotationnel $J=0$ pour les niveaux vibrationnels dont $\ell=1$ par exemple ; et avec :

$$B_v = B_e - \sum_{i=1}^3 \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) \text{ et } D_v = D_e - \sum_{i=1}^3 \beta_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) \quad (2.3)$$

$$\text{où } B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} \text{ et } D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad (2.4)$$

² On se limite à l'ordre 2 du développement de l'hamiltonien d'un oscillateur anharmonique puisque le nombre de niveaux de vibration disponibles pour le CS_2 n'est pas élevé.

avec I_e le moment d'inertie de la molécule lorsque les noyaux sont à leur position hypothétique d'équilibre, h , la constante de Planck, c , la vitesse de la lumière exprimée en cm sec^{-1} et d_i et v_i définis comme précédemment. Les constantes α_i et β_i expriment l'interaction vibration-rotation tandis que D_e et ω_e sont respectivement la constante de distorsion centrifuge et la fréquence de vibration symétrique à la position d'équilibre.

Soulignons en passant que le niveau rovibrationnel d'intérêt sera caractérisé par 4 nombres quantiques $v_1 v_2^\ell v_3 J$.

II.4. Règles de sélection

Les transitions les plus probables (« permises ») sont celles de type dipolaire électrique, et pour que ces transitions aient lieu, il est impératif qu'il y ait la variation du moment dipolaire et pour le cas de la rotation, il faut que la molécule ait d'abord un moment dipolaire permanent. Ceci nous fixe les règles de sélection qui disent si oui ou non cette transition est possible.

II.4.1. Nombres quantiques

Pour qu'il y ait transition entre deux niveaux vibrationnels, il faut que : $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ et $\Delta \ell = 0, \pm 1$ où $\Delta v = v' - v''$ et $\Delta \ell = \ell' - \ell''$, v' et ℓ' étant les valeurs conventionnelles de v et ℓ du niveau supérieur tandis que v'' et ℓ'' sont les valeurs conventionnelles de v et ℓ du niveau inférieur, impliqués dans la transition. Quant à la transition rotationnelle, pour une molécule linéaire, il faut que $\Delta J = \pm 1$ pour la vibration parallèle telle que la v_3 et $\Delta J = 0, \pm 1$ pour la vibration perpendiculaire³ comme v_2 , où $\Delta J = J' - J''$; J' et J'' étant respectivement les valeurs conventionnelles de J des niveaux supérieur et inférieur impliqués dans la transition.

L'ensemble de raies de transition entre les niveaux rotationnels appartenant à deux niveaux vibrationnels différents forme une bande de vibration. Les transitions dont $\Delta J = -1$ forment la branche P, celles dont $\Delta J = 0$, la branche Q et la branche R de la bande correspond aux transitions telles que $\Delta J = +1$. Chaque transition (raie) est étiquetée par R(J''), Q(J'') et P(J'').

³ Une bande est dite parallèle lorsque le moment de transition est parallèle à l'axe interatomique et elle dite perpendiculaire lorsque le moment de transition est perpendiculaire à cet axe.

II.4.2. Parité des niveaux

Un niveau de rotation est dit positif ou négatif suivant que la fonction d'onde totale (= produit des fonctions d'onde nucléaire et électronique) change ou pas de signe suite à l'inversion de tous les noyaux de la molécule par rapport à l'origine du repère. Si $\ell = 0$, les niveaux de rotation sont positifs ou négatifs selon que J est pair ou impair tandis que lorsque $\ell \neq 0$, il a été montré qu'en plus de la dégénérescence spatiale $(2J+1)$, chaque niveau rotationnel se dédouble suite au couplage entre la rotation et la vibration, en un niveau positif et un niveau négatif et qu'il y a alternance de niveaux de parité différente : $- +, + -, - +, \dots$. Les transitions « permises » sont celles se passant entre deux niveaux de parité différente : $+ \leftrightarrow -$

II.4.3 Symétrie des niveaux

La molécule linéaire de disulfure de carbone étant du groupe ponctuel $D_{\infty h}$, sa structure nous permet d'imaginer la permutation de la paire de noyaux identiques de soufre par rapport au centre de symétrie (l'atome de C) ; si cette opération laisse invariante la fonction d'onde totale, les niveaux rotationnels seront dits symétriques, tandis qu'ils seront dits antisymétriques dans le cas contraire. Pour qu'il y ait transitions dipolaires électriques, il faut qu'il y ait conservation de la symétrie lors de la transition ; ainsi l'on aura : $s \leftrightarrow s$ et/ou $a \leftrightarrow a$.

On peut réunir les deux règles de sélection en une seule : pour un niveau vibrationnel « gerade » ($\Sigma_g, \Pi_g, \dots$), les niveaux rotationnels positifs sont symétriques (+, s) et les niveaux de rotation négatifs sont antisymétriques (-, a) ; pour un niveau vibrationnel « ungerade » ($\Sigma_u, \Pi_u, \dots$), les niveaux de rotation positifs sont antisymétriques (+, a) tandis que les niveaux de rotation négatifs sont symétriques (-, s). Ceci aboutit à une règle de sélection unique où les seules transitions possibles sont celles entre les niveaux « gerade » et « ungerade » : $u \leftrightarrow g$.

Les règles de sélection permettent actuellement des bandes de combinaison provenant de la somme ou de la différence de deux ou de plusieurs fréquences fondamentales ou harmoniques. C'est le cas de la bande $\nu_3 - \nu_1$ que nous rencontrerons dans la suite et qui est centrée sur 877cm^{-1} ; c'est une bande chaude⁴ constituée de raies de transition de 00^01-10^00 qui peut nous permettre d'avoir accès aux informations concernant la bande ν_1 qui est habituellement non active en infrarouge.

⁴ On dit qu'une bande est chaude si elle part d'un niveau excité et qui est favorisée par les hautes températures.

II.5. Poids statistique et influence du spin nucléaire

Le centre de symétrie des molécules linéaires appartenant au groupe ponctuel $D_{\infty h}$ a un effet sur les intensités de raies dans les branches P et R. En effet, les niveaux d'énergie rotationnels alternatifs ont différents poids statistiques, un effet qui est dû à l'existence du spin nucléaire des noyaux constituant la molécule et qui constitue un facteur additionnel déterminant la population des niveaux rotationnels.

Ainsi, le spin de tous les noyaux du $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ étant nuls, seuls les niveaux symétriques seront peuplés, c'est-à-dire les niveaux « g » dont J est pair et les niveaux « u » dont J est impair.

CHAP. III. PROFILS SPECTRAUX

III.1. Introduction

Les bases de la spectroscopie rovibrationnelle de la molécule du disulfure de carbone présentées dans le chapitre précédent permettent de calculer les niveaux d'énergie de la molécule. A partir de la position de ces niveaux et des différentes règles de sélection, on peut déterminer la position en fréquence des différentes raies d'absorption. En effet, la fréquence de résonance à laquelle on étudie l'absorption est liée à la transition entre deux niveaux d'énergie E_k et E_i tels que $E_k < E_i$, laquelle transition se caractérise par une raie d'absorption de nombre d'onde⁵ (en cm^{-1})

$$\omega_0 = \frac{(E_i - E_k)}{hc} \quad (3.1)$$

avec c la vitesse de la lumière et h la constante de Planck.

Cependant, une raie d'absorption n'est jamais monochromatique, ceci est dû entre autres au fait que le processus d'absorption n'est pas instantané et prend un certain temps équivalent à l'inverse de la fréquence donnée par (3.1) [46]. Ainsi, outre sa position en fréquence et son intensité, une raie se caractérise par sa forme ou plus précisément sa dispersion spectrale autour de la fréquence de résonance.

Si cette dernière peut être déterminée à l'aide de la mécanique quantique, l'étalement de la raie peut trouver son origine dans d'autres phénomènes physiques qui dépendent eux-mêmes notamment des interactions moléculaires dans des conditions physico-chimiques données. Cependant, tout ce dont nous pouvons être sûrs c'est qu'il dépend fortement des temps de vie finis des niveaux d'énergie et de la cohérence temporelle de la radiation absorbée (ou émise) lors de l'interaction rayonnement-matière (d'après le principe de l'incertitude de Heisenberg). Ainsi, de l'analyse détaillée d'une raie d'absorption, on peut obtenir une information moyenne sur les conditions physico-chimiques du système et sur les interactions moléculaires.

Il s'avère donc nécessaire de pouvoir donner la forme la plus exacte d'une raie d'absorption afin de pouvoir déterminer avec précision ses paramètres (intensité, largeur, position et déplacement éventuel par rapport à la fréquence de résonance), qui sont très demandés d'une part, par les atmosphéristes pour une meilleure interprétation des profils de concentration verticaux des polluants atmosphériques ainsi que pour le calcul des concentrations, et d'autre part, par les

⁵ Dans la suite, quand nous parlerons de fréquence de transition, cela sous-entendra le nombre d'onde de transition

spectroscopistes qui veulent développer des modèles théoriques des interactions entre les molécules, nous y reviendrons plus tard.

Sur la figure suivante, nous avons schématisé la transition de la molécule du niveau d'énergie E_k au niveau E_i en absorbant un photon et nous pouvons en outre voir la forme d'une raie centrée sur la fréquence de transition ω_0 .

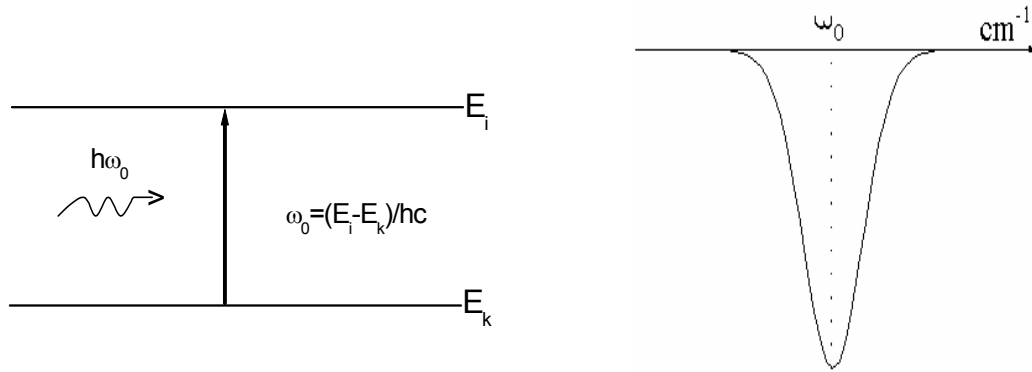


Fig. 3.1 : Raie d'absorption centrée sur ω_0

L'intensité transmise à travers une colonne de gaz est donnée par la loi de Beer-Lambert:

$$I_t(\omega) = I_0(\omega)e^{-k(\omega)L}$$

$$\Rightarrow \frac{I_t}{I_0} = \exp[-k(\omega)L] \quad (3.2)$$

où $I_t(\omega)$ est l'intensité transmise à travers la colonne de gaz ; $I_0(\omega)$ l'intensité incidente ; L , la longueur de la colonne de gaz et $k(\omega)$ le coefficient d'absorption, qui dépend du gaz absorbant et de la radiation absorbée.

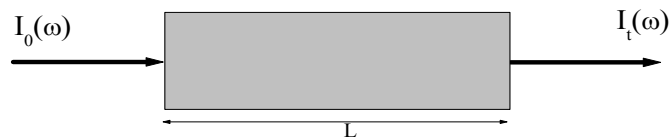


Fig.3.2 : Intensités incidente et transmise à travers une colonne de gaz absorbant de longueur L

Le coefficient d'absorption maximal ($k(\omega_0)$), avec ω_0 fréquence de l'onde au centre de la transition) qui est indépendant du parcours considéré, ne peut pas nous renseigner sur l'intensité d'une raie, c'est pourquoi il convient de considérer l'aire sous la courbe. Ainsi, on intègre le coefficient d'absorption entre deux fréquences ω_1 et ω_2 d'où l'on considère la dispersion autour de

la fréquence de résonance $k(\omega - \omega_0)$. Il peut être exprimé analytiquement à l'aide d'un profil spectral normalisé $\Phi(\omega - \omega_0)$ et nous aurons:

$$k(\omega - \omega_0) = S_0 P \Phi(\omega - \omega_0) \quad (3.3)$$

$$\text{avec } \int_0^{+\infty} \Phi(\omega - \omega_0) d\omega = 1$$

S_0 qui dépend de la population du niveau inférieur de transition et du moment dipolaire, représente l'intensité absolue de la raie et s'exprime en inverse d'une surface par unité de pression ($\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$), nous en parlerons ultérieurement, tandis que $\Phi(\omega - \omega_0)$ en exprime l'étalement et P (atm) est la pression du mélange gazeux.

Lors de nos manipulations, nous observons des transmissions alors que quand il s'agissait de faire les différents traitements, nous avons travaillé sur les profils spectraux des raies d'absorption. Ainsi, quand nous parlerons de paramètres d'une raie, il s'agira des paramètres de son profil ; les profils d'absorption étant reliés à la transmission (ou transmittance) par la relation:

$$\begin{aligned} T(\omega) &= \frac{I_t(\omega)}{I_0(\omega)} = \exp[-k(\omega)L] \\ \Rightarrow -k(\omega)L &= \ln(T(\omega)) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Les différents ajustements de profils se font sur une quantité qu'on appelle absorbance (densité optique ou extinction) représentant la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse et donnée par:

$$\alpha(\omega) = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = -\ln(T(\omega)) = k(\omega)L \quad (3.5)$$

On définit par ailleurs l'absorption A par :

$$A(\omega) = 1 - T(\omega) \quad (3.6)$$

Dans la pratique, la transmission réelle n'est jamais atteinte car en réalité, ce que nous observons c'est le produit de convolution de cette dernière par la fonction d'appareil $f_{\text{app}}(\omega)$ du dispositif expérimental, qui traduit l'élargissement des raies dû à l'appareil de mesure utilisé (ici le spectromètre diode-laser et le système d'acquisition). Notons que cet élargissement devra être pris en compte lors des mesures des paramètres de raies qui se veulent précises.

III.2. Différentes causes de l'élargissement de raie d'absorption

A côté de l'élargissement dû à l'appareil de mesure, existent d'autres facteurs d'élargissement de la raie et nous n'allons reprendre que les plus importants dans notre étude qui sont l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel. L'élargissement naturel est ici introduit pour son importance théorique, c'est-à-dire dans le but d'aider à bien comprendre l'élargissement collisionnel.

III.2.1. Elargissement naturel

L'élargissement naturel est dû à l'incertitude sur la position exacte des niveaux d'énergie. En effet, la radiation incidente réduit la durée de vie du niveau inférieur de la transition par absorption et celle du niveau supérieur du fait de l'absorption et de l'émission stimulée. D'après le principe d'incertitude de Heisenberg, on a :

$$\Delta E_i \Delta t_i \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta E_i \cong \frac{h}{2\pi \Delta t_i} \quad (3.7)$$

avec ΔE_i : l'incertitude en énergie du niveau i d'énergie ; Δt_i : le temps de vie du niveau i d'énergie et h est la constante de Planck.

L'incertitude sur les niveaux d'énergie intervenant dans la transition se répercute sur la façon dont va se faire l'absorption; ce qui va provoquer un élargissement de la raie.

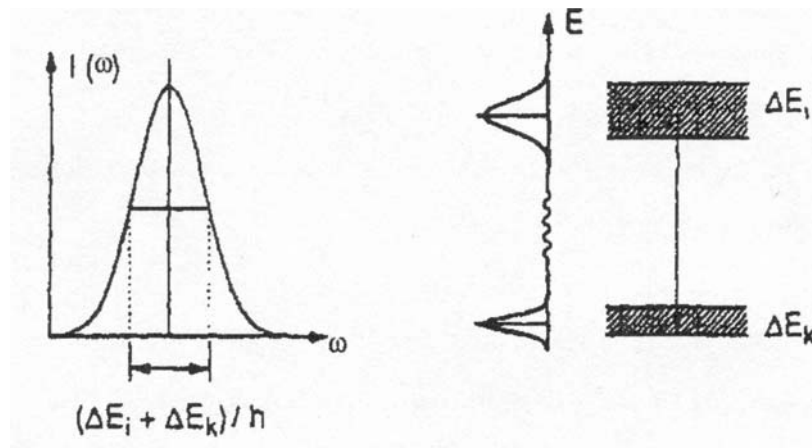


Fig.3.3 Incertitude sur les niveaux d'énergie intervenant dans la transition

En effet, on sait d'après l'équation (3.1) que $\omega_0 = \frac{E_i - E_k}{hc}$; $E_k < E_i$. De la relation (3.7) et du fait que les niveaux d'énergie ne sont pas bien localisés dû aux durées de vie qui sont finies ($\Delta E \neq 0$), on aura :

$$\Delta\omega_0 = \frac{\Delta E_i + \Delta E_k}{hc} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{1}{\Delta t_i} + \frac{1}{\Delta t_k} \right) \quad (3.8)$$

D'où une dispersion autour de la fréquence de résonance comme on peut le voir à la figure 3.3.

La forme analytique du profil résultant de cet élargissement est une lorentzienne qui peut être dérivée d'une façon classique. En effet, la molécule active en interaction avec la radiation est considérée comme un oscillateur harmonique amorti de fréquence angulaire ω , de masse M_1 et de constante de force de rappel F_R . L'absorption de la radiation induit un amortissement de l'oscillation décrite par la constante d'amortissement 2γ .

L'amplitude de l'oscillation peut être obtenue en résolvant une équation différentielle de mouvement,

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (3.9)$$

où $\omega_0 = \sqrt{\frac{F_R}{4\pi c^2 M_1}}$ est la fréquence de transition donnée par la relation (3.1). La solution de l'équation (3.9), en posant comme valeurs initiales $x(0) = x_0$ et $\dot{x}(0) = 0$, est :

$$x(t) = x_0 e^{-\gamma t} [\cos \omega t + (\gamma / 2\pi c \omega) \sin \omega t] \quad (3.10)$$

La fréquence angulaire de l'oscillateur non amorti correspond à la fréquence de la transition radiative. Pour de petits amortissements ($2\gamma \ll \omega_0$), ce qui est le cas pour les molécules, la fréquence de l'oscillateur amorti $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - (2\gamma)^2 / 4}$ se rapproche de la fréquence du cas non amorti ω_0 et on peut négliger le 2^{ème} terme de (3.10) ; la solution devient alors :

$$x(t) = x_0 e^{-\gamma t} \cos \omega_0 t \quad (3.11)$$

Comme l'amplitude de l'oscillation (3.11) décroît graduellement, la fréquence de la radiation absorbée ne peut pas être monochromatique comme dans le cas non amorti, mais montre une distribution en fréquence reliée à l'amplitude de l'oscillation par une transformation de Fourier.

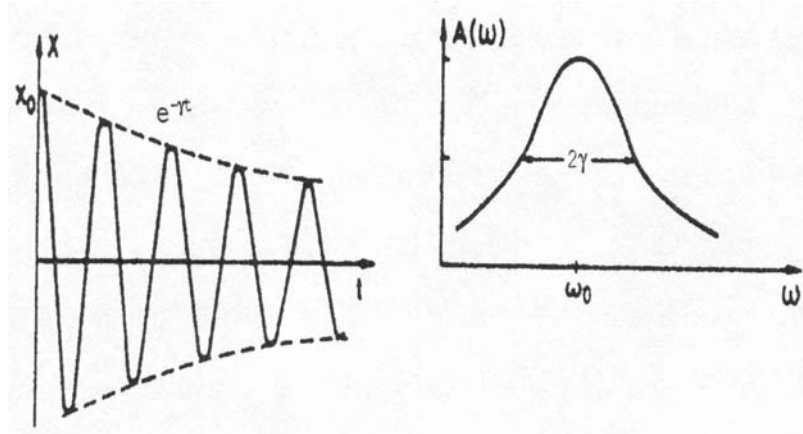


Fig.3.4. : Amplitude de l'oscillation amortie de la molécule active, et l'étalement des fréquences émises (absorbées) autour de la fréquence de résonance, 2γ provient de la théorie quantique où il représente la largeur dans l'espace de la transformée de Fourier

Ainsi, l'amplitude de l'oscillation peut être décrite comme une superposition d'oscillations monochromatiques $\exp(i\omega t)$ avec des amplitudes $A(\omega)$ [48]:

$$x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty A(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (3.12)$$

Les $A(\omega)$ peuvent être calculés à partir de (3.11) et (3.12) par transformée de Fourier ce qui donne :

$$A(\omega) = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left(\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \gamma} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \gamma} \right) \quad (3.13)$$

L'intensité réelle $I(\omega)$ est proportionnelle au produit de $A(\omega)$ par son conjugué [$I(\omega) \propto A(\omega) \cdot A^*(\omega)$]. Au voisinage de la fréquence de transition où $(\omega - \omega_0)^2 \ll \omega_0^2$, le profil de l'intensité de la raie spectrale devient

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (2\gamma/2)^2} \quad (3.14)$$

Pour la comparaison de différents profils de raie, il est pratique de définir un profil normalisé d'intensité $\Phi(\omega - \omega_0) = 2\pi c I(\omega - \omega_0)$ tel que :

$$\int_0^\infty \Phi(\omega - \omega_0) d\omega = \int_{-\infty}^\infty \Phi(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) = 1 \quad (3.15)$$

L'intégration donne la valeur de C qui est égale à $\gamma / \pi I_0$.

Le profil de raie normalisé prend la forme d'une lorentzienne

$$\Phi(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{2\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (2\gamma/2)^2} \quad (3.16)$$

De la relation (3.3) le coefficient d'absorption devient:

$$k(\omega - \omega_0) = \frac{S}{\pi} \frac{2\gamma}{(2\gamma)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (3.17)$$

où S est défini comme précédemment et γ est la demi largeur à mi-hauteur du profil; elle est donnée, d'après le résultat de la mécanique quantique par [48] :

$$\frac{1}{2} \Delta\omega_0 = \gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta E_k}{hc} + \frac{\Delta E_i}{hc} \right) = \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{1}{\Delta t_i} + \frac{1}{\Delta t_k} \right) \quad (3.18)$$

On se rend compte qu'on rejoint bel et bien l'expression (3.8).

On a constaté que les durées de vie en infrarouge sont telles que γ est de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1} , une valeur négligeable par rapport aux contributions des autres phénomènes élargissant la raie et par ailleurs non détectable par notre spectromètre. Bien que présente dans notre domaine, elle ne sera pas prise en compte dans la suite.

III.2.2. Elargissement par l'effet Doppler

Une des majeures contributions à l'élargissement des raies dans les gaz à de basses pressions est l'élargissement Doppler dû au mouvement thermique des molécules optiquement actives. En effet, dans une phase gazeuse, les molécules sont toujours en mouvement et une molécule absorbante de vitesse $\vec{v} \{v_x, v_y, v_z\}$ par rapport au système de référence de l'observateur, va percevoir une fréquence déplacée du rayonnement infrarouge incident ; même phénomène qu'en acoustique. La fréquence de l'onde dans le système au repos ω , apparaît dans le système en mouvement de la molécule active comme

$$\omega' = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v} \quad (3.19)$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde du rayonnement infrarouge avec $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$. La molécule ne pourra absorber que quand la fréquence ω' coïncide avec la fréquence de résonance ω_0 . La fréquence d'absorption $\omega = \omega_a$ devient alors

$$\omega_a = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} \quad (3.20)$$

Si l'observation se fait suivant l'axe OZ, ou plus précisément si on choisit cet axe dans la direction de la propagation, ce qui va nous intéresser c'est la composante z de la vitesse, i.e., v_z car on aura $\vec{k} = (0, 0, k_z)$ et l'équation (3.20) devient

$$\begin{aligned}\omega_a &= \omega_0 \pm \frac{2\pi}{\lambda} v_z \Leftrightarrow \omega_a = \omega_0 \pm \frac{\omega_0}{c} v_z \\ \Leftrightarrow \omega_a &= \omega_0 \left(1 \pm \frac{1}{c} v_z\right)\end{aligned}\quad (3.21)$$

où le signe « + » correspond au cas où la molécule s'éloigne de la source c'est-à-dire $\vec{k} \cdot \vec{v} > 0$ et le signe « - » au cas où $\vec{k} \cdot \vec{v} < 0$ et c représente la vitesse de la lumière.

A l'équilibre thermique, les molécules en phase gazeuse obéissent à une distribution de vitesses de Maxwell-Boltzmann qui dépend de la nature du gaz considéré et de la température de l'échantillon. A la température T, le nombre de molécules $n_i(v_z)dv_z$ dans le niveau d'énergie E_i par unité de volume, ayant une composante de vitesse entre v_z et $v_z + dv_z$ est donné par :

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_p \sqrt{\pi}} e^{-(v_z/v_p)^2} dv_z \quad (3.22)$$

où $N_i = \int n_i(v_z)dv_z$ est la densité de toutes les molécules dans le niveau d'énergie E_i et

$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{M_1}}$ la vitesse la plus probable. M_1 est la masse de la molécule en unités de masse atomique, k_B la constante de Boltzmann et T la température du système en degrés kelvin. De l'équation (3.21) et dans la direction du rayonnement, on a :

$$v_z = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} c \quad (3.23)$$

L'introduction de cette dernière expression dans l'équation (3.22), après changement de variable $dv_z \leftrightarrow d\omega$, mène à :

$$n_i(\omega)d\omega = \frac{N_i}{v_p \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \cdot \frac{c}{v_p}\right)^2 d\omega \quad (3.24)$$

Cette équation donne le nombre de molécules ayant des fréquences d'absorption déplacées à partir de ω_0 dans l'intervalle $[\omega, \omega + d\omega]$. Sachant que la puissance absorbée et ainsi l'intensité

de la raie est proportionnelle à la densité $n_i(\omega)d\omega$, le profil d'intensité de la raie d'absorption élargie par l'effet Doppler est un profil gaussien d'équation :

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \exp\left(-\frac{c(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0 v_p}\right) \quad (3.25)$$

Le profil de raie normalisé prend la forme d'une gaussienne et nous avons, après transformations :

$$\Phi_D(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma_D}\right)^2\right) \quad (3.26)$$

Le coefficient d'absorption sera donné par :

$$k_D(\omega - \omega_0) = \frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma_D}\right)^2\right) \quad (3.27)$$

où $S \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ représente l'intensité de la raie d'absorption et $\gamma_D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ la demi largeur à mi-hauteur Doppler donnée par :

$$\gamma_D = \sqrt{\left(\frac{8\omega_0^2 k_B \ln 2}{c^2 M_1}\right)} = 3,5812 \times 10^{-7} \omega_0 \sqrt{\frac{T}{M_1}} \quad (3.28)$$

avec ω_0 , M_1 et T définis comme plus haut et où $k_B = R / N_A$; R étant la constante des gaz parfaits et N_A le nombre d'Avogadro.

On se rend compte que cet élargissement dépend de la température du mélange gazeux, de la masse de la molécule active et de la fréquence de transition mais est indépendant de la pression ; ce qui le rend prédominant à de basses pressions ($\leq 0,5 \text{ mbar}$). C'est un profil qualifié d'inhomogène car la distribution des vitesses intervient explicitement dans le processus d'élargissement ; autrement dit, l'absorption d'une radiation causant la transition rovibrationnelle n'est pas identique pour toutes les molécules, elle varie avec la vitesse de ces dernières. Dans notre travail, nous avons trouvé des demi largeurs à mi-hauteur Doppler γ_D variant de $1,09 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à la température ambiante jusqu'à $0,89 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à $198,2 \text{ K}$, quantités pouvant être détectées par notre spectromètre et dont nous devons tenir compte lors de la détermination des coefficients d'élargissement collisionnel.

Remarquons qu'on peut déduire le profil (3.26) en calculant la partie réelle d'une fonction de corrélation qui ne tient compte que de la diffusion. Pour plus de détail, le lecteur peut se référer à [47].

III.2.3. Elargissement collisionnel

Cet élargissement trouve son origine dans les processus collisionnels se passant dans un mélange gazeux. Dès que la pression est différente de zéro, en plus du mouvement des molécules et de l'élargissement naturel, il y a interaction entre différentes molécules qui peut causer l'élargissement des raies spectrales. En effet, lorsqu'une molécule active interagit avec une autre molécule active ou non, les niveaux d'énergie de la molécule absorbante sont déplacés et ce déplacement dépend des configurations électroniques des deux molécules et de la distance R entre leurs centres de masse. Si la collision ⁶ se fait au moment de l'absorption, ce déplacement ΔE des niveaux d'énergie, qui ne doit pas être nécessairement le même pour les différents niveaux, peut déphaser l'absorption et ainsi causer un élargissement et un éventuel déplacement des raies d'absorption.

C'est Lorentz (1906) [49] qui, le premier, a pu mettre en évidence ce fait. Il a développé un modèle simple pour rendre compte de l'élargissement des raies quand la pression du gaz augmente. Pour lui, les chocs moléculaires instantanés provoqueraient des déphasages successifs de la radiation émise ou absorbée. Les intervalles de temps entre collisions sont pondérés par une statistique de Poisson et le profil résultant obtenu en manipulant la fonction de corrélation en l'absence du terme de diffusion $\vec{k} \cdot \vec{r}(t)$ présente une demi largeur à mi-hauteur et un déplacement par rapport au nombre d'onde de transition (de résonance) à pression nulle, proportionnels à la pression totale. Il s'agit de ce qu'il est convenu d'appeler profil de Lorentz.

La fréquence de la radiation absorbée durant la collision, par une molécule active pour effectuer une transition radiative entre deux niveaux d'énergie E_i et E_k , dépend de la distance $R(t)$ à l'instant t de la transition et satisfait à la relation

$$hc\omega_{ki} = |E_i(R) - E_k(R)| \quad (3.29)$$

La durée de la transition est supposée courte par rapport à celle entre deux collisions, pour garder la distance R constante durant la transition.

⁶ On parlera de collision quand les deux molécules active et perturbatrice sont suffisamment proches pour interagir d'une façon significative.

Dans un mélange de gaz, les distances entre chaque paire de molécules varient d'une façon aléatoire et présente une distribution autour d'une valeur moyenne $\bar{R}$ qui dépend de la température et de la pression. Ainsi, d'après l'équation (3.29), nous aurons une distribution correspondante de fréquences de la radiation absorbée autour d'une valeur $\bar{\omega}(R_m)$ où R_m représente la distance où la probabilité d'absorption est maximale; cette fréquence peut être déplacée par rapport à la fréquence ω_0 de la molécule active non perturbée. Le déplacement de la fréquence $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{ki}(R_m)$ dépend de la manière dont les niveaux d'énergie E_i et E_k sont déplacés au moment où la distance séparant les deux molécules interagissant est R_m . Ce déplacement est causé par des collisions élastiques, celles n'impliquant pas de transfert d'énergie interne des molécules durant la collision, par des transitions non radiatives; autrement dit, celles au cours desquelles les particules n'échangent que de l'énergie de translation.

A côté des collisions élastiques, des collisions inélastiques⁷ peuvent avoir lieu, ce qui contribue à un dépeuplement additionnel des niveaux d'énergie à travers des transitions collisionnelles rotationnelles et toutes les deux contribuent à l'élargissement des raies spectrales. On verra plus loin que c'est le non prise en compte de ce type de relaxation qui a voué à l'échec certaines théories dont celle de Lorentz, qui voulaient expliquer l'origine des élargissements et des déplacements en fréquences de raies d'absorption.

Ce déplacement et cet élargissement peuvent être décrits quantitativement à l'aide d'un modèle traitant la molécule active comme un oscillateur harmonique amorti subissant des collisions de la part d'une autre molécule. Dans ce modèle, les collisions inélastiques amortissent l'amplitude de l'oscillation tandis que les collisions élastiques déphasent l'oscillateur amorti de par les déplacements de fréquence $\Delta\omega(R)$ durant les collisions.

Les oscillations amorties sont décrites par la dépendance temporelle de l'amplitude comme :

$$x(t) = x_0 e^{i\omega_0 t + i\eta(t) - \Gamma t} \quad (3.30)$$

où $\eta(t) = \int_0^t [\omega(t) - \omega_0] dt = \int_0^t \Delta\omega dt$ représente tous les déphasages de l'oscillateur dus aux collisions dans l'intervalle de temps de 0 à t et Γ représente la somme des constantes d'amortissements collisionnel et radiatif.

⁷ Une collision est dite inélastique quant il y a transfert d'énergie de la molécule active qui est partiellement ou complètement transformée en énergie interne de la molécule perturbatrice ou en énergie de translation des deux molécules.

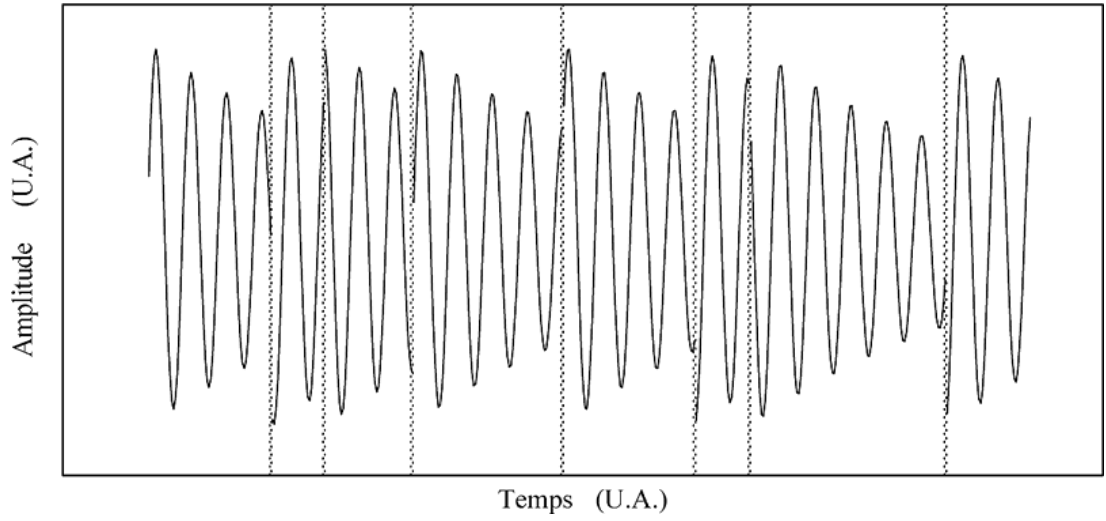


Fig. 3.5 : Représentation schématique de l'effet des collisions (élastiques et inélastiques) sur l'onde absorbée.

Lorsque le temps d'intégration est plus long que le temps moyen $T = \Lambda / \bar{v}$ entre 2 collisions élastiques successives (avec Λ le libre parcours moyen et $\bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$ est la vitesse relative moyenne des deux molécules en collision, μ étant leur masse réduite, k_B : la constante de Boltzmann et T la température), le déphasage $\eta(t)$, en ne traitant que les collisions élastiques (c'est-à-dire $\Gamma = 0$), est la somme de tous les déphasages causés par des collisions aléatoires avec divers paramètres d'impact b . Le déphasage moyen par collision, qui dépend de la corrélation entre l'oscillation avant et après les collisions, est décrit par une fonction dite fonction de corrélation $\varphi(\tau)$ décrivant la molécule active avant et après les collisions.

$$\begin{aligned} \varphi(\tau) &= \frac{1}{x_0^2} e^{-i\omega_0 \tau} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{-t/2}^{t/2} x^*(t) x(t + \tau) dt \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{-t/2}^{t/2} e^{i[\eta(t + \tau) - \eta(t)]} dt \end{aligned} \quad (3.31)$$

On peut montrer que la fonction de corrélation est liée au profil d'intensité de la raie via la transformée de Fourier du carré de l'amplitude. En effet,

$$\begin{aligned} x_0^2 \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \varphi(\tau) e^{i(\omega_0 - \omega)\tau} d\tau \\ = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{-t/2}^{t/2} x^*(t) e^{i\omega t} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} x(t + \tau) e^{-i\omega(t + \tau)} d\tau \end{aligned} \quad (3.32)$$

L'intégration sur $d\tau$ ne dépend pas du choix de l'origine [50] et par conséquent on peut déplacer l'échelle de temps de $t + \tau$ à t . En remplaçant la variable muette τ par t au côté droit de l'équation précédente on a :

$$\begin{aligned} x_0^2 \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \varphi(\tau) e^{i(\omega_0 - \omega)\tau} d\tau &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi t} \int_{-t/2}^{t/2} x^*(t) e^{i\omega t} \int_{-t/2}^{t/2} x(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= T.F(x x^*) \\ &= I(\omega) \end{aligned} \quad (3.33)$$

Par ailleurs, la fonction de corrélation peut être définie comme

$$\varphi(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{-t/2}^{t/2} e^{i\Delta\eta} dt = \langle e^{i\Delta\eta(\tau)} \rangle \quad (3.34)$$

où la notation $\langle \dots \rangle$ signifie qu'il s'agit d'une moyenne temporelle et où $\Delta\eta(\tau) = \eta(t + \tau) - \eta(t)$. La variation de $\varphi(\tau)$ durant l'intervalle de temps $d\tau$ est donnée par :

$$\begin{aligned} d\varphi(\tau) &= \varphi(\tau + d\tau) - \varphi(\tau) = \langle e^{i\Delta\eta(\tau + \Delta\tau)} \rangle - \langle e^{i\Delta\eta(\tau)} \rangle \\ &= \langle e^{i\Delta\eta(\tau)} (e^{i\varepsilon} - 1) \rangle \end{aligned} \quad (3.35)$$

où ε représente un déphasage additionnel qui se produit durant l'intervalle de temps $d\tau$.

Quand le déphasage dû à une collision est indépendant de la phase avant la collision, on peut remplacer la moyenne temporelle du produit par le produit des moyennes des facteurs et on peut aussi la remplacer par une moyenne sur toutes les collisions (théorème d'ergodicité); ce qui donne

$$d\varphi(\tau) = \langle e^{i\Delta\eta(\tau)} \rangle \langle e^{i\varepsilon} - 1 \rangle = \varphi(\tau) \langle e^{i\varepsilon} - 1 \rangle \quad (3.36)$$

Or, la phase doit être proportionnelle à la densité de molécules perturbatrices, à la vitesse, à la section efficace complexe et doit suivre en première approximation une loi linéaire par rapport au temps. Ainsi en toute généralité, l'élargissement et le déplacement collisionnels spectraux sont liés à une section efficace complexe de collision et pour une densité n_2 de molécules perturbatrices, une molécule active subit $dZ = 2\pi b db n_2 \bar{v} d\tau$ collisions durant l'intervalle de temps $d\tau$, avec des paramètres d'impact entre b et $b + db$, $\bar{v}$ étant défini comme précédemment et on a :

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi(\tau)}{\varphi(\tau)} &= \langle e^{i\varepsilon} - 1 \rangle = 2\pi n_2 \bar{v} d\tau \int_0^\infty [e^{i\eta(b)} - 1] b db \\ &= -n_2 \bar{v} (\sigma_{\Re} - i\sigma_I) d\tau \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\text{avec} \begin{cases} \sigma_{\mathfrak{R}_e} = 2\pi \int_0^\infty [1 - \cos \eta(b)] b db \\ \sigma_I = 2\pi \int_0^\infty [\sin \eta(b)] b db \end{cases} \quad (3.38)$$

Ici $\eta(b)$ représente le déphasage provoqué par une collision dont le paramètre d'impact est b . L'intégration de l'équation (3.37) donne la valeur de la fonction de corrélation $\varphi(\tau) = e^{-n_2 \bar{v} \tau (\sigma_{\mathfrak{R}_e} - i\sigma_I)}$ qui, introduite dans l'équation (3.33) nous donne un profil lorentzien de la raie en présence des collisions élastiques :

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{n_2 \bar{v} \sigma_{\mathfrak{R}_e}}{(n_2 \bar{v} \sigma_{\mathfrak{R}_e})^2 + (\omega - \omega_0 - n_2 \bar{v} \sigma_I)^2} \quad (3.39)$$

de largeur à mi-hauteur collisionnelle $2 n_2 \bar{v} \sigma_{\mathfrak{R}_e}$ et dont le centre de la raie s'est déplacé de $n_2 \bar{v} \sigma_I$.

En tenant compte des collisions inélastiques, le profil de la raie prend la forme:

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{2\gamma_c^{\text{inél}} + n_2 \bar{v} \sigma_{\mathfrak{R}_e}}{(n_2 \bar{v} \sigma_{\mathfrak{R}_e} + 2\gamma_c^{\text{inél}})^2 + (\omega - \omega_0 - n_2 \bar{v} \sigma_I)^2} \quad (3.40)$$

De façon normalisée et en écriture spectroscopique, le profil de la raie s'écrit :

$$\Phi(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_c}{(\gamma_c)^2 + (\omega - \omega_0 - \delta_c)^2} \quad (3.41)$$

où $2\gamma_c = 2\gamma_c^{\text{inél}} + n_2 \bar{v} \sigma_{\mathfrak{R}_e}$ représente la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne et δ_c le déplacement de la fréquence de résonance, tous exprimés en cm^{-1} et l'on aura en nombre d'onde :

$$\gamma_c + i\delta_c = \frac{n_2 \bar{v} \sigma_{\text{eff}}}{2\pi c} \quad (3.42)$$

Ce profil est qualifié d'homogène⁸ car l'absorption de la radiation est identique pour toutes les molécules se trouvant dans le niveau d'énergie inférieur.

Ainsi on se rend compte que pour la « construction » d'un profil de raie d'absorption, il est très important de calculer les parties réelle $\sigma_{\mathfrak{R}_e}$ et imaginaire σ_I de la section efficace, dont la compréhension découle du choix du potentiel d'interaction entre les molécules. Le détail peut être consulté dans l'annexe 1 qui parle de la manière dont les largeurs collisionnelles sont déterminées théoriquement.

⁸ Rigoureusement, cette caractéristique n'est qu'une approximation car l'élargissement et le déplacement collisionnels dépendent de la vitesse des molécules [47].

Il est clair que les transitions collisionnelles augmentent avec la densité du gaz et par conséquent avec la pression, et l'élargissement collisionnel qui dépendra ainsi de la pression du système étudié sera largement prédominant aux pressions très élevées (>1000 mbar).

Dans un mélange de plusieurs gaz où seul le gaz étudié est actif dans la région spectrale considérée et en se limitant à l'approximation des gaz parfaits [47, 51], on aura l'expression de la demi largeur collisionnelle qui sera donnée par :

$$\gamma_c = \gamma_{\text{self}} p + \sum_{i=1}^n \gamma_0^i p_i \quad (3.43)$$

où γ_{self} est le coefficient d'auto élargissement du gaz actif considéré (en $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$), γ_0^i le coefficient d'élargissement du gaz n° i (en $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$), p est la pression du gaz actif (en atm) et p_i est la pression partielle du gaz n° i (en atm).

III.3. Profil de Voigt

Nous venons de voir qu'à faible pression ($\leq 0,5$ mbar), le profil de la raie est en bonne approximation une gaussienne et qu'à pression élevée (>1000 mbar), et, dans l'hypothèse de l'approximation d'impact, nous avons en bonne approximation une lorentzienne.

Pour des pressions intermédiaires, lequel cas nous concerne, les deux effets contribuent à l'élargissement. En outre, il a été montré que pour certains gaz et à certaines conditions, les deux concourent à part égale [52]. Dans ce cas, il devient tout naturel de penser que la forme spectrale est représentée par le profil de Voigt. En effet, ce dernier propose de décrire les profils de raies d'émission ou d'absorption des substances en phase gazeuse à partir d'une convolution⁹ entre le profil homogène collisionnel de Lorentz et le profil inhomogène associé à l'effet Doppler. C'est comme si chaque composante de l'équation (3.40) était élargie selon l'équation (3.25) [53]. Le profil de Voigt est donné par [52]:

$$P(x, y) = \frac{1}{\gamma_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} K(x, y) \quad (3.44)$$

où $\int_{-\infty}^{+\infty} P(x, y) d(\omega - \omega_0) = 1$ représente une probabilité de distribution et $K(x, y)$ est la fonction de Voigt donnée par :

⁹ Si deux ou plusieurs phénomènes indépendants provoquent un élargissement spectral, le profil spectral global s'exprime comme la convolution entre les profils associés à chaque effet, ou de façon équivalente, la fonction de corrélation totale est le produit des fonctions

$$K(x, y) = \frac{k_\omega}{k_0} = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x - t)^2} dt \quad (3.45)$$

$$\text{où } y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_c}{\gamma_D} ; x = \sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_0 - \delta_c}{\gamma_D} \text{ et } k_0 = \frac{S}{\gamma_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3.46)$$

sont les paramètres réduits ajustables avec γ_c et γ_D qui sont respectivement les demi largeurs à mi-hauteur collisionnelle et Doppler; cette dernière étant donné par la relation (3.28); S (cm^{-2}) représente l'intensité de la raie; ω_0 (cm^{-1}) est la fréquence au centre de la raie; δ_c (cm^{-1}) le déplacement collisionnel du centre de la raie, souvent très faible; y est le rapport des largeurs collisionnelle et Doppler; x est l'échelle de nombre d'onde en unités de la largeur Doppler; k_0 est la constante de dimension du coefficient d'absorption réduit $K(x, y)$.

On peut montrer que $K(x, 0) = \exp(-(x)^2)$ (Doppler pur, $\gamma_c = 0$) et que

$$\lim_{x \rightarrow \infty} K(x, y) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_c}{(\gamma_c)^2 + (\omega - \omega_0 - \delta_c)^2} \text{ (Lorentzien pur, } \gamma_D = 0 \text{)}.$$

L'expression normalisée du profil de Voigt est :

$$k_\omega(x, y, k_0) = k_0 \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x - t)^2} dt \quad (3.47)$$

Ce profil peut aussi être exprimé en fonction de la fonction d'erreur complexe comme :

$$k_\omega(x, y, k_0) = k_0 \Re[W(x, y)] \quad (3.48)$$

$$\text{où } W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{x + iy - t} dt \quad (3.49)$$

et contribue à une représentation de la fonction de probabilité complexe aussi longtemps que $y > 0$. Etant liée à la fonction d'erreur complémentaire $\text{erfc}(y)$, le profil de Voigt a bénéficié de l'intérêt des mathématiciens sur cette fonction spéciale. Les algorithmes de calcul de la fonction d'erreur complexe utilisés par les expérimentateurs pour traiter les spectres sont nombreux et nous avons adopté le cas où la fonction d'erreur complexe a été évaluée comme rapport de deux polynômes [47]:

$$W(x, y) = \frac{\sum_{m=0}^6 a_m (y - ix)^m}{\sum_{n=0}^7 b_n (y - ix)^n} \quad (3.50)$$

avec a_m et b_n qui ont été optimisés et tabulés.

Cependant, nombreux sont les expérimentateurs [47, 53, 54], comme on a pu le remarquer nous-mêmes tout au long de nos expériences, qui se sont rendu compte que le profil de Voigt ne reflète pas la réalité car il ne s'ajuste pas parfaitement au profil expérimental ; il va toujours sous-estimer la raie expérimentale surtout au sommet. C'est ainsi qu'en essayant d'élucider ce comportement, les chercheurs sont parvenus à se rendre compte que ces déviations trouvent leur origine dans les effets physiques non pris en compte dans la construction des profils Doppler et collisionnel. En effet, dans la construction du premier profil, on n'a pas tenu compte de la réduction du libre parcours moyen des molécules actives due aux collisions ; et dans le second, on a considéré que les collisions se faisaient avec une même vitesse relative moyenne ce qui n'est pas toujours le cas. Ces écarts peuvent amener à des erreurs de l'ordre de quelques pourcents sur la mesure des paramètres collisionnels, des valeurs à ne pas négliger surtout quand on est amené à faire des extrapolations aux conditions non considérées en laboratoire [55].

Faute de spectromètres de très haute résolution pour mettre en évidence ces effets fins, le profil de Voigt a beaucoup servi et reste toujours d'application dans des domaines comme l'étude des atmosphères stellaires, la spectroscopie atomique et des plasmas, les calculs de transmission atmosphérique..., malgré ses limites. La figure 3.6 représente les déviations du profil de Voigt par rapport au profil expérimental.

Dans ce qui suit, nous allons présenter la façon dont certains de ces effets phénoménologiques, notamment l'effet Dicke, ont été pris en compte dans la construction des profils théoriques qui s'ajustent un peu plus efficacement aux profils expérimentaux.

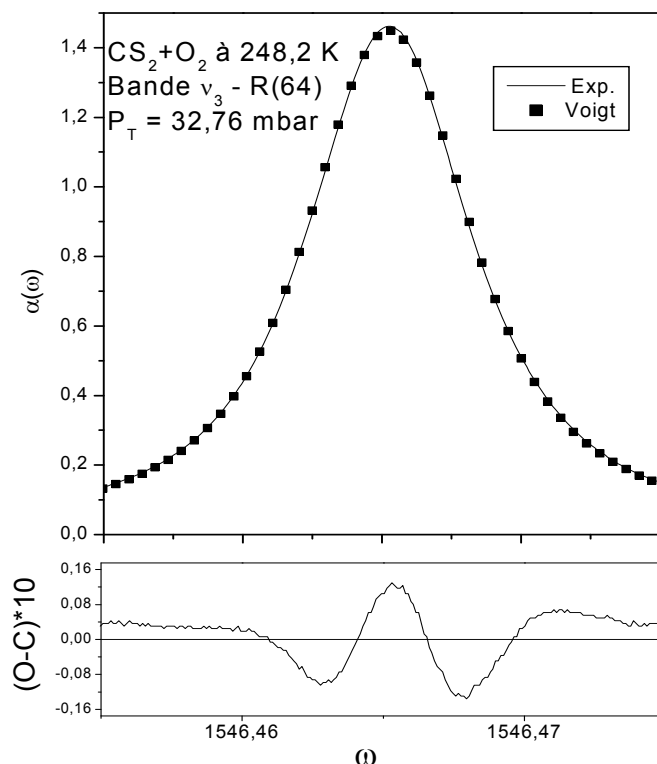


Fig.3.6 Ajustement du profil de Voigt (■) sur le profil expérimental (ligne continue) de la raie R(64) du CS₂ (0,0361 mbar) dilué dans 32,72 mbar d'O₂ à 248,2K. Pour plus de clarté, 1 point sur 5 du profil de Voigt est représenté. Les résidus (O-C), multipliés par 10, sont donnés en bas de la figure.

III.4. Effet Dicke et sa prise en compte

III.4.1. L'effet des collisions sur l'élargissement Doppler des raies spectrales

C'est Dicke en 1953 [56], qui a pu expliquer pour la première fois, le comportement anormalement observé du profil Doppler dès que la pression du gaz n'est pas nulle. En effet, faisant ses études théoriques sur une particule active confinée dans une cage et se déplaçant à une vitesse $\vec{v}$, par l'analyse de Fourier, il a pu démontrer que lorsque la longueur de la boîte est inférieure ou égale à la longueur d'onde λ de la radiation émise (ou absorbée), ce confinement peut entraîner un rétrécissement du profil Doppler. Il a pu mettre en évidence que le profil spectral lié à l'effet Doppler tel qu'il était connu jusqu'alors ne tenait pas compte de la réduction du libre parcours moyen Λ de la molécule lorsque la pression du gaz augmente. Ceci a été confirmé par L. Galatry [53] lorsqu'il étudiait l'effet simultané des élargissements Doppler et collisionnel. Strictement parlant, le profil Doppler donné par l'équation (3.26) n'est correct que quand la vitesse de chaque molécule considérée comme un oscillateur reste constante pour un temps infini et qu'on

suppose implicitement, tel qu'on l'a fait précédemment, que le spectre de l'oscillateur de vitesse $\bar{v}$ dans la direction de la radiation contient les fréquences $\omega_0[1 \pm v_z/c]$. Pourtant, si l'oscillateur ne se meut pas librement et que sa vitesse ne reste constante que pour un temps τ fini, alors l'absorption dans cet intervalle de temps donnera un spectre ayant une largeur $\Delta\omega \cong 1/\tau$ autour de $\omega_0[1 \pm v_z/c]$ [57]. Pour que l'équation (3.26) soit valable, cette largeur doit être suffisamment inférieure à la largeur Doppler ; ce qui revient à dire que la longueur d'onde de la radiation est largement inférieure au libre parcours. En effet, $1/\tau \ll \omega_0(\bar{v}/c)$, or le libre parcours moyen est donné par $\Lambda = \bar{v}\tau$, $\bar{v}$ défini comme précédemment. Ainsi l'on aura :

$$\begin{aligned} \Lambda = \tau\bar{v} &\gg c / \omega_0 = \lambda / 2\pi \\ \Rightarrow \lambda &\ll 2\pi\tau\bar{v} \Leftrightarrow \lambda \ll 2\pi\Lambda \end{aligned} \quad (3.51)$$

Pourtant, cette condition n'est pas toujours respectée surtout dans les régions spectrales de petites fréquences (IR lointain, ondes millimétriques et centimétriques par exemple) et/ou pour des gaz de densité élevée [57]. Pour ce dernier cas, si le mouvement libre des particules est restreint pour n'importe quelle raison, l'influence de l'effet Doppler sur les raies spectrales peut être substantiellement différente de celle déjà décrite. Dicke a montré que la contribution spectrale associée à l'effet Doppler et en présence des collisions tend vers le profil gaussien à pression nulle et vers un profil lorentzien de demi largeur à mi-hauteur inversement proportionnelle à la pression, quand la pression du gaz devient suffisamment élevée. Evidemment, les collisions des molécules dans les gaz augmentent la durée moyenne nécessaire pour parcourir la distance $\lambda/2\pi$; ce qui élargit la fonction de distribution et rétrécit la largeur du spectre [53]. L'effet de rétrécissement collisionnel du profil Doppler, appelé effet Dicke (en mémoire à celui qui l'a identifié le premier), se présente alors comme une correction à apporter au profil gaussien associé à l'effet Doppler. La signature illustrée par le profil de Voigt est typique d'un profil calculé, dont la contribution Doppler est trop importante en raison de l'absence de l'effet Dicke.

Ainsi, l'interaction entre une molécule active et des molécules environnantes est considérée non seulement comme une perturbation du mouvement interne de l'oscillateur (variation de phase et d'amplitude) mais également comme une modification de la nature du mouvement de translation de la molécule en entraînant une variation de la vitesse de la molécule active. Ces deux effets collisionnels sont liés entre eux et peuvent avoir lieu simultanément lors d'une même collision. Ainsi, ils doivent être traités conjointement dans la construction de profils théoriques plus réalistes.

Or, pour déduire la forme d'un profil de raie, on doit calculer la transformée de Fourier d'une fonction de corrélation tout en tenant compte des deux effets simultanément ; la fonction de corrélation prend alors la forme :

$$\varphi(\tau) = \langle e^{-i\eta(\tau)} e^{-i\vec{k}\vec{r}(\tau)} \rangle \quad (3.52)$$

où $\langle \dots \rangle$ représente une moyenne sur les évolutions possibles du vecteur position $\vec{r}$ et de la phase $\eta(\tau)$, tenant ainsi compte de l'influence des collisions sur la vibration des molécules. $\vec{k}$ est le vecteur d'onde et $\vec{r} = \int_t^{t+\tau} \vec{v}(t') dt'$ est le déplacement de l'oscillateur durant le temps τ .

Considérons τ_η le temps nécessaire pour que la phase η change et τ_v la durée nécessaire pour que la vitesse de la molécule active varie considérablement. Si $\tau_\eta \ll \tau_v$ c'est-à-dire si la phase change avec une plus grande efficacité que pour la vitesse; l'effet de la collision sur le profil Doppler peut être négligé et on aura le profil de Voigt en bonne approximation. Si par contre $\tau_\eta \sim \tau_v$ ou $\tau_\eta > \tau_v$ il n'y a pas de raison de considérer que les deux effets dans l'équation 3.52 sont statistiquement indépendants.

III.4.2. Profils de Rautian et de Galatry

a) Introduction

Il a été montré que le confinement moléculaire dû aux interactions moléculaires est étroitement lié à la cinétique des gaz de telle sorte qu'on puisse penser que la théorie des profils spectraux et celle de la cinétique des gaz sont deux aspects d'un même problème [58]. En particulier, le rétrécissement Dicke est d'autant plus intense que le coefficient de friction dynamique est important [47]. Pour tenir compte des deux effets évoqués au paragraphe précédent, deux modèles furent élaborés dans le cadre de deux hypothèses limites appelées modèle des collisions douces et modèle des collisions dures en utilisant comme outil, l'équation cinétique de Boltzmann. On suppose dans un premier temps que $\tau_\eta \gg \tau_v$, ce qui est le cas pour que le rétrécissement Dicke ne soit pas masqué par l'élargissement collisionnel. Ainsi, la fonction de corrélation est en bonne approximation représentée par $\varphi(\tau) = \langle e^{-i\vec{k}\vec{r}(\tau)} \rangle$.

b) Modèle de collisions douces - Profil de Galatry

Le modèle des collisions douces consiste à supposer que la mémoire du vecteur vitesse est conservée après une collision et qu'il en faut plusieurs pour qu'il y ait la perte de mémoire du vecteur vitesse. Pour les collisions douces, on transforme l'équation cinétique de Boltzmann en une équation semblable associée aux phénomènes de diffusion. Ainsi, le confinement de la molécule active est traité par une fonction de diffusion issue du modèle brownien et donne lieu au profil dit de Galatry. Pratiquement, il est appliqué dans le cas où la masse de la molécule active est largement supérieure à celle de la molécule perturbatrice. Il donne également une bonne description des collisions impliquant de petits angles de diffusion.

On introduit une fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{v}, t; \vec{v}_0)$ qui donne le nombre de molécules qui acquièrent une vitesse $\vec{v}$ à la distance $\vec{r}$ au temps t , avec les conditions initiales $\vec{r} = \vec{0}$ et $\vec{v}_0$ à $t = 0$. Cette fonction doit satisfaire à l'équation cinétique de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla} f = S \quad (3.53)$$

où S est l'intégrale de collision décrivant l'effet des collisions sur le flux des particules et pour ce problème spécifique, il est donné par [57]

$$S = - \int [A(\vec{v}, \vec{v}') f(\vec{r}, \vec{v}, t; \vec{v}_0) - A(\vec{v}', \vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v}', t; \vec{v}_0)] d\vec{v}' \quad (3.54)$$

où $A(\vec{v}, \vec{v}')$, la probabilité par unité de temps des collisions impliquant un changement de vitesse $\vec{v} \rightarrow \vec{v}'$, détermine la cinétique des collisions et par conséquent la forme du spectre $\Phi(\omega)$. Son intégrale sur les vitesses post-collisionnelles a les dimensions d'une fréquence (inverse du temps). Soulignons que c'est l'équation (3.53) qui donne un point de départ général pour le développement d'un profil de raie (que ce soit dans ce cas-ci ou dans le cas des collisions dures) en tenant compte de l'effet Doppler en présence des collisions et la forme dépend du modèle adopté pour la probabilité $A(\vec{v}, \vec{v}')$.

L'équation cinétique devient alors :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla} f = - \int [A(\vec{v}, \vec{v}') f(\vec{r}, \vec{v}, t; \vec{v}_0) - A(\vec{v}', \vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v}', t; \vec{v}_0)] d\vec{v}' \quad (3.55)$$

Remarquons que lorsqu'il n'y a pas de collision, $S=0$ et on retrouve la distribution Doppler.

Les conditions initiales sont données par :

$$f(\vec{r}, \vec{v}, 0; \vec{v}_0) = W(\vec{v}_0) \delta(\vec{v} - \vec{v}_0) \delta(\vec{r}) \quad (3.56)$$

où $W(\vec{v}_0)$ est la distribution des vitesses des molécules au temps $t=0$. En utilisant la fonction f et en supposant le problème stationnaire, la fonction de corrélation devient :

$$\varphi(\tau) = \langle e^{-i\vec{k}\vec{r}(\tau)} \rangle = \int d\vec{v} \int d\vec{v}_0 \int e^{-i\vec{k}\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}, \tau; \vec{v}_0) d\vec{r} \quad (3.57)$$

Pour faciliter la résolution, on introduit une nouvelle fonction de distribution définie comme suit :

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t; \vec{v}_0) d\vec{v}_0 \quad (3.58)$$

et l'équation cinétique prend la forme :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla} F = - \int [A(\vec{v}, \vec{v}') F(\vec{r}, \vec{v}, t) - A(\vec{v}', \vec{v}) F(\vec{r}, \vec{v}', t)] d\vec{v}' \quad (3.59)$$

Cette fonction satisfait à l'équation (3.53) à part que les conditions initiales changent et deviennent

$$F(\vec{r}, \vec{v}, 0) = W(\vec{v}) \delta(\vec{r}). \quad (3.60)$$

Avec cette nouvelle fonction, la fonction de corrélation devient

$$\varphi(\tau) = \int d\vec{v} \int e^{-i\vec{k}\vec{r}} F(\vec{r}, \vec{v}, \tau) d\vec{r}. \quad (3.61)$$

Le profil de raie qui est la transformée de Fourier de l'équation précédente devient alors :

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{\pi} \Re \int_0^\infty e^{i\omega\tau} \varphi(\tau) d\tau = \frac{1}{\pi} \Re \int d\vec{v} \int_0^\infty e^{i(\omega\tau - \vec{k}\vec{r})} F(\vec{r}, \vec{v}, \tau) d\vec{r} d\tau \quad (3.62)$$

où on a posé $\omega_0 = 0$.

Utilisant l'approximation de diffusion pour l'intégrale de collision¹⁰ [59] on a :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla} F = v_d \text{div}_{\vec{v}} (\vec{v} F) + q \Delta_{\vec{v}} F \quad (3.63)$$

avec $q = \frac{v_p^2}{2} v_d$. v_d dont l'inverse donne le temps τ_v que prend une molécule pour perdre la mémoire de sa vitesse initiale, représente la fréquence effective des collisions et est relativement

¹⁰ Keilson et Storer expliquent en détail les conséquences de l'hypothèse de collisions douces sur l'équation cinétique de Boltzmann ; ils procèdent avant tout au développement d'un modèle analytique simple pour $A(v, v')$.

plus grand que la durée entre deux collisions successives ; v_p étant la vitesse la plus probable définie comme au paragraphe III.2.2.

L'équation (3.63) avait été obtenue par Chandrasekhar [60] sur base de l'équation de Langevin -décrivant la dynamique d'un corpuscule immergé dans un fluide- appliquée à la description du mouvement brownien. Grâce à l'analogie pouvant être établie entre cette équation et celle de Langevin, la fréquence effective des collisions ν_d peut être comparée au coefficient de friction dynamique β_{diff} qui est le paramètre essentiel de la loi de diffusion. D'autre part, le parallélisme établi entre les résultats de Keilson *et al* et de Chandrasekhar permet de donner une signification physique du paramètre β_{diff} et de le lier à d'autres grandeurs physiques telles que la viscosité et le coefficient de diffusion à travers la relation :

$$\beta_{\text{diff}} = \frac{k_B T}{2\pi M_1 c D_{\text{diff}}} \quad (3.64)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température du mélange en Kelvin, M_1 la masse de la molécule active, c la vitesse de la lumière et D_{diff} est le coefficient de diffusion qui modélise la réponse linéaire d'un système à un gradient de concentration de matière ; il est défini à partir du flux de matière j_z ($\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) comme

$$j_z = -D_{\text{diff}} \frac{d\rho}{dz} \quad (3.65)$$

ρ (g cm^{-3}) étant la concentration.

En utilisant le potentiel d'interaction de Lennard-Jones (12-6), le coefficient de diffusion D_{diff} d'une molécule 1 (active) dans un bain de molécules 2 (perturbatrices) est exprimé comme dans [61]

$$D_{12} = \frac{2,628 \times 10^{-3}}{p \sigma^2 \Omega_{12}^{(1,1)} T_{12}^*} \sqrt{T^3 \frac{M_1 + m_2}{M_1 m_2}} \quad (3.66)$$

où p est la pression en atmosphères, $\Omega_{12}^{(1,1)}$ est une intégrale réduite de collision sans dimension qui est fonction de la température réduite $T_{12}^* = KT / \varepsilon$. $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2$ et $\varepsilon = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2}$; $\sigma_1, \sigma_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ étant les paramètres de Lennard-Jones des molécules en collision.

La résolution de l'équation (3.62) peut se faire grâce à la méthode de transformée de Fourier [57] et pour cela, on suppose une autre fonction ψ telle que

$$\psi(\vec{k}, \vec{\chi}, t) = \int F(\vec{r}, \vec{v}, t) \exp[-i(\vec{k}\vec{r} + \vec{\chi}\vec{v})] d\vec{r} d\vec{v} \quad (3.67)$$

D'après les relations (3.63) et (3.60), cette fonction satisfait à l'équation

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + (v_d \vec{\chi} - \vec{k}) \frac{\partial \psi}{\partial \vec{\chi}} = -q \vec{\chi}^2 \psi \quad (3.68)$$

et aux conditions initiales

$$\psi(\vec{k}, \vec{\chi}, 0) = \int W(\vec{v}) \exp[-i(\vec{k}\vec{v})] d\vec{v} \quad (3.69)$$

Des équations (3.61) et (3.67), on se rend compte que

$$\varphi(\tau) = \psi(\vec{k}, 0, \tau) \quad (3.70)$$

Ainsi l'équation (3.67) représente une fonction de corrélation dont la résolution sous les conditions initiales données par (3.69), pour une distribution de Maxwell des vitesses de molécules, donne :

$$\psi(\vec{k}, \vec{\chi}, t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[G \vec{\chi} + 2H \vec{\chi} \vec{k} + P \vec{k}^2 \right] \right\} \quad (3.71)$$

$$\text{où } G = \frac{v_p^2}{2}; H = \frac{v_p^2}{2v_d} \left(1 - e^{-v_d t} \right); P = \frac{v_p^2}{v_d} \left(v_d t - 1 + e^{-v_d t} \right) \quad (3.72)$$

De l'équation (3.67), la fonction de corrélation $\varphi(\tau)$ devient

$$\varphi(\tau) = \exp \left[-\frac{\Delta \omega_D^2}{2v_d^2} \left(v_d \tau - 1 + e^{-v_d \tau} \right) \right]; \quad \Delta \omega_D = k_B v_p \quad (3.73)$$

La distribution d'intensité peut être déterminée à partir de la relation (3.62) ; elle peut être exprimée [57], pour la fonction de corrélation (3.73) en termes d'une fonction hypergéométrique confluente:

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) &= \Re e \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \exp \left[i\omega \tau - \frac{\Delta \omega_D^2}{2v_d^2} \left(v_d \tau - 1 + e^{-v_d \tau} \right) \right] d\tau \\ &= \Re e \frac{1}{\pi} \frac{1}{\frac{\Delta \omega_D^2}{2v_d^2} - i\omega} \mathfrak{S} \left(1, 1 + \frac{\Delta \omega_D^2}{2v_d^2} - i \frac{\omega}{v_d}, \frac{\Delta \omega_D^2}{2v_d^2} \right) \end{aligned} \quad (3.74)$$

où la fonction hypergéométrique $\mathfrak{S}$ est définie comme :

$$\aleph(a, b, c) = 1 + \frac{a}{b} \frac{c}{1!} + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{c^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{c^3}{3!} + \dots \quad (3.75)$$

c) Modèle de collisions dures - Profil de Rautian

Un autre cas limite qu'on peut rencontrer consiste à supposer que la collision est tellement efficace que la vitesse après collision est indépendante de celle d'avant. La mémoire du vecteur vitesse est totalement perdue après chaque collision. Ainsi, contrairement à ce qui est dit dans le cas des collisions douces, une seule collision suffit à la particule active pour modifier sa vitesse. Dans ce cas on parle de collisions fortes (ou dures) et le modèle reflète les caractéristiques du cas de collision entre les molécules actives très légères et les molécules perturbatrices très lourdes et donne lieu au profil développé par Rautian et Sobel'man.

Pour la détermination de la forme du profil spectral, on revient à l'équation (3.59) avec $\int A(\vec{v}', \vec{v}) d\vec{v}' = v(\vec{v})$. Afin de passer à l'espace des fréquences, on définit une équation décrivant la transformée de Fourier de la fonction définie en (3.58). Ainsi on aura que

$$\Phi(\omega) = \Re e \int F(\vec{k}, \vec{v}, \omega) d\vec{v} \quad (3.76)$$

où on pose $\omega_0 = 0$ et où la fonction $F(\vec{k}, \vec{v}, \omega)$ est donnée par:

$$F(\vec{k}, \vec{v}, \omega) = \frac{1}{v + i(\vec{k}\vec{v} - \omega)} \int A(\vec{v}', \vec{v}) F(\vec{k}, \vec{v}', \omega) d\vec{v}' + \frac{W(\vec{v})}{v + i(\vec{k}\vec{v} - \omega)} \quad (3.77)$$

Le second terme de cette équation tient compte des conditions initiales définies en (3.60) et sa résolution nécessite la forme concrète de la fonction $A(\vec{v}', \vec{v})$ qui est déterminée par la condition $S=0$ à l'équilibre statistique. Le modèle des collisions dures consiste à supposer que $A(\vec{v}', \vec{v})$ ne dépend pas de la vitesse avant la collision. Ainsi, on peut écrire que

$$A(\vec{v}, \vec{v}') = A(\vec{v}'), \quad (3.78)$$

c'est-à-dire que la vitesse $\vec{v}'$ après collision se retrouve dans une distribution d'équilibre régie par la loi de Maxwell-Boltzmann qui lui est propre.

On peut toujours montrer que dans ce cas

$$A(\vec{v}') = v W_M(\vec{v}'); \quad W_M(\vec{v}') = \frac{1}{[\sqrt{\pi} v_p]^3} e^{-\frac{v'^2}{v_p^2}} \quad (3.79)$$

où v ne dépend pas de la vitesse. Ceci implique qu'une distribution arbitraire $W(\vec{v}')$ se transforme en une distribution d'équilibre après un temps $\frac{1}{v}$. Ainsi, v et v_d ont une même signification puisque $\frac{1}{v}$ et $\frac{1}{v_d}$ représentent le temps que prend une particule pour oublier complètement sa vitesse initiale, à la seule différence que $\frac{1}{v_d} > \frac{1}{v}$.

Avec cette expression de $A(\vec{v}', \vec{v})$ l'équation (3.59) prend alors la forme

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \vec{v}' \cdot \vec{\nabla} F = -v \left[F - W_M(\vec{v}') \int F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \right] \quad (3.80)$$

où v ne dépend pas de la vitesse.

Et la composante de Fourier devient

$$F(\vec{k}, \vec{v}', \omega) = \frac{v W_M(\vec{v}')}{v + i(\vec{k}\vec{v}' - \omega)} \int F(\vec{k}, \vec{v}, \omega) d\vec{v} + \frac{W(\vec{v}')}{v + i(\vec{k}\vec{v}' - \omega)} \quad (3.81)$$

En supposant que $W(\vec{v}')$ est une fonction de distribution d'équilibre, après calcul on trouve pour le profil, l'expression [57]

$$\Phi(\omega) = \Re e \frac{\frac{1}{\pi} \int \frac{W_M(\vec{v}') d\vec{v}'}{v + i(\vec{k}\vec{v}' - \omega)}}{1 - v \int \frac{W_M(\vec{v}') d\vec{v}'}{v + i(\vec{k}\vec{v}' - \omega)}} \quad (3.82)$$

Le numérateur de cette équation montre que l'absorption (ou l'émission) par la particule active est morcelée en une séquence de trains d'onde incohérents de durée $\frac{1}{v}$ et dans chacun des trains, la fréquence absorbée (émise) est déplacée d'une quantité $\vec{k}\vec{v}'$ dû à l'effet Doppler. Or, les trains d'ondes en lesquels l'absorption (l'émission) peut se morceler par changement de vitesse de la molécule en collision, ne peuvent être incohérents qu'après un temps τ que met la molécule pour parcourir la distance $\Lambda = \frac{\lambda}{2\pi}$, c'est-à-dire quand $v \ll \Delta\omega_D$, $\Delta\omega_D = \omega_0(\bar{v}/c)$, où l'on retrouve la distribution ordinaire de Doppler. Sinon durant ce temps-là, l'absorption peut interférer et chaque fois que $v \cong \Delta\omega_D$, ces trains d'onde interfèrent considérablement conduisant ainsi au rétrécissement; c'est le dénominateur qui en rend compte.

Pour le rendre plus pratique, le profil peut être exprimé en fonction d'erreur $W(x,y)$ définie comme en (3.50):

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\omega_D} \Re e \left[\frac{W\left(\frac{\omega}{\Delta\omega_D}, \frac{v}{\Delta\omega_D}\right)}{1 - \sqrt{\pi} \frac{v}{\Delta\omega_D} W\left(\frac{\omega}{\Delta\omega_D}, \frac{v}{\Delta\omega_D}\right)} \right], \quad (3.83)$$

Il a été montré [55] que les deux modèles discutés ci-dessus aboutissent aux mêmes résultats surtout dans la gamme des hautes fréquences de collision c'est-à-dire quand $v, v_d \gg \Delta\omega_D$, autrement dit quand $\Lambda \ll \frac{\lambda}{2\pi}$ et le facteur déterminant le choix du modèle approprié réside dans celui de la quantité caractéristique $\tau_v = \frac{1}{v_d} = \frac{1}{v}$ représentant le temps que prend une particule active pour oublier complètement sa vitesse initiale. Et la différence entre ces deux modèles se voit principalement au centre du profil. On peut aussi montrer que quand v et $v_d \rightarrow 0$, on retrouve le profil gaussien de Doppler [57].

Le modèle des collisions fortes est relativement simple mathématiquement et le fait qu'il y ait intervention de la fonction d'erreur le rend plus facilement applicable [47].

III.4.3. Couplage des effets Doppler et collisionnel

Jusqu'ici, nous avons considéré le rétrécissement de la raie qui serait élargie par effet Doppler sans tenir compte de l'élargissement dû aux collisions. Or, comme on l'a vu au paragraphe III.2.3, tout comme l'effet Doppler, les collisions élargissent la raie d'absorption (d'émission) ce qui influe bien entendu sur sa forme. Ainsi, pour tenir compte des deux effets couplés à l'effet Dicke, c'est-à-dire le cas où $\tau_\eta \sim \tau_v$, on recourt à la même méthode que précédemment à part qu'on utilise l'équation cinétique modifiée pour tenir compte simultanément des relaxations rotationnelles et vibrationnelles [47].

Pour cela, on introduit la fonction de distribution $F(\vec{r}, \vec{v}, \eta, t)$ qui dépend, en plus des variables déjà rencontrées dans les deux modèles précédents, de la phase η . Cette fonction doit satisfaire à la fois à l'équation cinétique, base de toute « construction » de profil

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} F = S \quad (3.84)$$

et aux conditions initiales

$$F(\vec{r}, \vec{v}, \eta, 0) = W(\vec{v})\delta(\vec{r})\delta(\eta). \quad (3.85)$$

Avec la nouvelle fonction de distribution, la fonction de corrélation (3.52) devient

$$\begin{aligned} \varphi(\tau) = \langle e^{-i\vec{k}\vec{r}(\tau) - i\eta(\tau)} \rangle &= \int e^{-i\vec{k}\vec{r} - i\eta} F(\vec{r}, \vec{v}, \eta, \tau) d\vec{r} d\vec{v} d\eta \\ &= \int e^{-i\vec{k}\vec{r}} \mathcal{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v} \end{aligned} \quad (3.86)$$

où

$$\mathcal{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) = \int e^{-i\eta} F(\vec{r}, \vec{v}, \eta, t) d\eta \quad (3.87)$$

On peut se rendre compte que l'expression (3.86) a la même forme que l'équation (3.61).

L'intégrale de collision impliquant les variations de la phase et de la vitesse a la forme générale :

$$S = - \int [A(\vec{v}, \vec{v}', \eta' - \eta) F(\vec{r}, \vec{v}, \eta, t) - A(\vec{v}', \vec{v}, \eta - \eta') F(\vec{r}, \vec{v}', \eta', t)] d\vec{v}' d\eta' \quad (3.88)$$

En multipliant les deux membres de cette équation par $e^{-i\eta}$ et en intégrant sur η on trouve, après avoir effectué un changement de variable, l'équation cinétique

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla} \mathcal{F} = - \int [A(\vec{v}, \vec{v}', \eta) \mathcal{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) - A(\vec{v}', \vec{v}, \eta) \mathcal{F}(\vec{r}, \vec{v}', t)] d\vec{v}' \quad (3.89)$$

Si le changement de vitesse ($\vec{v} \rightarrow \vec{v}'$) et de déphasage ($\eta \rightarrow \eta'$) dus aux collisions sont des événements exclusifs lors d'une collision, i.e. indépendance statistique des deux phénomènes, la probabilité $A(\vec{v}, \vec{v}', \eta)$ de changement de phase et du vecteur vitesse prend la forme

$$A(\vec{v}, \vec{v}', \eta' - \eta) = A_1(\vec{v}, \vec{v}') \delta(\eta' - \eta) + A_2(\vec{v}, \eta' - \eta) \delta(\vec{v}' - \vec{v}) \quad (3.90)$$

où $A_2(\vec{v}, \eta)$ permet d'identifier les paramètres collisionnels (élargissement et déplacement de la raie d'absorption (émission)) via la relation :

$$\gamma_c + i\delta_c = \int A_2(\vec{v}, \eta) e^{-i\eta} d\eta \quad (3.91)$$

avec γ_c et δ_c définis comme précédemment.

Ainsi, on peut facilement dériver l'équation cinétique suivante pour la fonction $\mathcal{F}$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla} \mathcal{F} = -(\gamma_c + i\delta_c) \mathcal{F} - \int [A_1(\vec{v}, \vec{v}') \mathcal{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) - A_1(\vec{v}', \vec{v}) \mathcal{F}(\vec{r}, \vec{v}', t)] d\vec{v}' \quad (3.92)$$

Dans le cadre du modèle de collisions dures, on peut exprimer $A_1(\vec{v}, \vec{v}')$ comme on l'a fait précédemment

$$A_1(\vec{v}, \vec{v}') = A_1(\vec{v}') = v W_M(\vec{v}') \quad (3.93)$$

où v est la fréquence effective de changement de vitesse.

Ainsi l'équation (3.89) devient

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} + \vec{v}' \cdot \vec{\nabla} \mathbf{f} = -(\gamma_c + i\delta_c) \mathbf{f} - v \left\{ \int [\mathbf{f}(\vec{r}, \vec{v}', t) - W_M(\vec{v}') \mathbf{f}(\vec{r}, \vec{v}, t)] d\vec{v} \right\} \quad (3.94)$$

Après intégration de cette équation tout en posant les conditions initiales

$$\mathbf{f}(\vec{r}, \vec{v}, 0) = W_M(\vec{v}') \delta(\vec{r}), \quad (3.95)$$

on peut trouver, comme au cas précédent (équation (3.82)) le profil

$$\Phi(\omega) = \frac{\frac{1}{\pi} \int \frac{W_M(\vec{v}') d\vec{v}'}{v + \gamma_c - i(\omega - \delta_c - \vec{k} \cdot \vec{v}')}}{1 - v \int \frac{W_M(\vec{v}') d\vec{v}'}{v + \gamma_c - i(\omega - \delta_c - \vec{k} \cdot \vec{v}')}} \quad (3.96)$$

où on a supposé que chaque collision aboutit soit à un déphasage soit à une distribution maxwellienne des vitesses des molécules. On remarque que cette expression ne diffère de (3.82) que par la quantité $\gamma_c + i\delta_c$ aux dénominateurs. Dans le cas où les paramètres collisionnels ne dépendent pas de la vitesse de la particule active, cas que nous avons considéré, il a été montré que le profil précédent dit profil dé- ou non corrélé de Rautian peut être écrit sous forme de convolution entre un profil de Lorentz et une contribution spectrale associée à l'effet Doppler avec confinement de la molécule active représenté par l'équation (3.82) qui définit le contour de la raie lorsque $\gamma_c = \delta_c = 0$. On peut en outre affirmer que dans ce cas, les élargissements dus aux interactions entre molécules et à l'effet Doppler sont statistiquement indépendants et que la raie est symétrique par rapport à $\omega = \delta_c$.

Si on suppose que $\delta_c = 0$, on peut voir, à partir de l'équation précédente, que le déphasage dû aux collisions diminue l'effet de rétrécissement de la raie. Ceci est notamment dû au fait que pour une valeur donnée de $v + \gamma_c$ l'intégrale du terme du dénominateur est diminué de $1 + \frac{\gamma_c}{v}$, comparé à (3.82). Dans le cas limite où $\gamma_c \gg v$ on peut l'annuler complètement, c'est-à-dire qu'il n'y a plus d'écart dû à l'effet Dicke et l'équation (3.96) vire en une convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne qui n'est rien d'autre que le profil de Voigt :

$$\Phi(\omega) = \frac{\gamma_c}{\pi^{3/2} v_p} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-v^2/v_p^2}}{\gamma_c^2 + (\omega - k\vec{v})^2} d\vec{v} \quad (3.97)$$

Ainsi, suite à l'indépendance en vitesse des paramètres γ_c , δ_c et v , le profil non corrélé de Rautian peut être écrit en utilisant les variables réduites (équations (3.46)), ce qui nous donne le profil standardisé de Rautian qui s'exprime à partir de la fonction d'erreur complexe comme :

$$\Phi(x, y, z, k_0) = k_0 \Re e \left[\frac{W(x, y + z)}{1 - z\sqrt{\pi}W(x, y + z)} \right] \quad (3.98)$$

et qui est avantageux quant au temps de calcul et où les paramètres standards gardent la même signification que précédemment, avec $z = \sqrt{\ln 2} \frac{v}{\gamma_D}$.

On peut retrouver les équations semblables aux précédentes pour le modèle des collisions douces approché au problème de diffusion comme précédemment.

En effet, l'équation (3.92) prend la forme

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla} \mathbf{f} = -(\gamma_c + i\delta_c) \mathbf{f} + v_d \text{div}_{\vec{v}} (\vec{v} \mathbf{f}) + q \Delta_{\vec{v}} \mathbf{f} \quad (3.99)$$

En résolvant cette équation dans l'hypothèse que γ_c , δ_c et v_d ne dépendent toujours pas de la vitesse et en utilisant la fonction de corrélation (3.86), on trouve le profil non corrélé de Galatry exprimé en termes de paramètres réduits [55]

$$\Phi(\omega) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\gamma_D} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Re e \left[\int_0^\infty \exp \left(i\omega t - i\sigma t - y t - \frac{\xi t - 1 + \exp(-\xi t)}{2\xi^2} \right) dt \right] \quad (3.100)$$

qui peut être exprimé en termes de la fonction spéciale hypergéométrique $\mathbb{S}(\dots, \dots)$

$$\Phi(x, y, \xi, k_0) = \frac{k_0}{\sqrt{\pi}} \Re e \left[\frac{\mathbb{S}(1, 1 + \frac{1}{2\xi^2} + \frac{y - ix}{\xi}, \frac{1}{2\xi^2})}{\frac{1}{2\xi} - ix + y} \right] \quad (3.101)$$

avec ξ le paramètre de rétrécissement collisionnel lié au coefficient de friction dynamique :

$$\xi = \sqrt{\ln 2} \frac{\beta_{\text{diff}}}{\gamma_D} \quad (3.102)$$

Qualitativement, le comportement de ce dernier profil est identique au modèle non corrélé de Rautian mais quantitativement, pour un même rétrécissement Dicke il faut une valeur plus élevée de β_{diff} que de v car il faut moins de collisions fortes que de collisions douces.

Ainsi, comme nous avons pu s'en rendre compte lors de nos résultats expérimentaux sur le CS_2 perturbé par le N_2 , les modèles de Galatry et de Rautian aboutissent aux mêmes résultats si le rapport entre les masses des molécules active et perturbatrice n'est pas très grand. Effectivement, on devait s'y attendre puisque les deux modèles ont un même contenu physique et que dans ce cas $v \approx v_d$.

Pour des paramètres de rétrécissement égaux, les deux profils présentent les mêmes caractéristiques à part que le profil de Rautian est légèrement plus intense au centre et plus cintré que le profil de Galatry comme on peut le voir sur la figure 3.7.

Pour la détermination des paramètres de raie, le profil expérimental est ajusté par un profil théorique (Rautian, Galatry, Voigt) ; ce qui donne directement la valeur des paramètres ajustables qui sont la longueur d'onde de transition, le facteur d'intensité et la demi largeur à mi-hauteur collisionnelle de la raie pour le profil de Voigt et un paramètre additionnel qu'est le paramètre de rétrécissement collisionnel pour les modèles de Rautian et de Galatry, nous y reviendrons plus tard.

Dans ce travail, nous avons utilisé le profil de Voigt qui est couramment utilisé et pour améliorer la qualité des résultats, nous avons utilisé le profil de Rautian. La figure 3.8 met en évidence l'amélioration apportée à l'ajustement du profil expérimental lorsque les profils de Rautian et de Galatry sont utilisés au lieu de celui de Voigt.

Dans les mêmes cas limites de masse (collisions douces et collisions faibles), d'autres profils théoriques ont été construits notamment dans le cadre de la dépendance statistique des deux facteurs à l'élargissement, c'est-à-dire quand le déphasage et la variation de vitesse se passent simultanément dans une même collision ainsi que dans le cadre de la dépendance en vitesse des paramètres de raies [62].

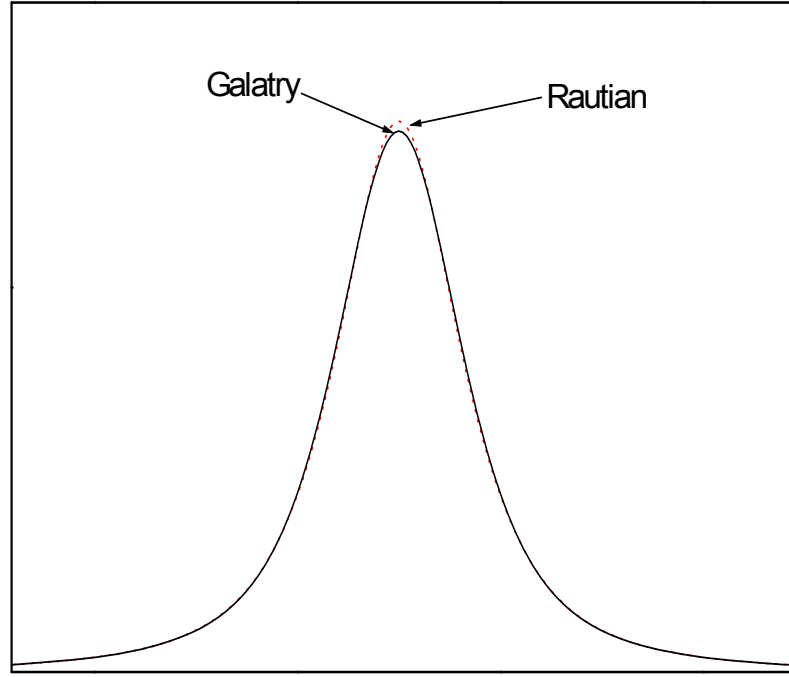


Fig.3.7 : Comparaison entre les profils de Galatry et de Rautian pour $\gamma_c = \nu = \nu_d = 0,7\gamma_D$;
 $\gamma_D = 1,51 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Pour le cas de la dépendance statistique en effet, on résout l'équation (3.89) avec la probabilité $A(\vec{\nu}, \vec{\nu}', \eta)$ de changement de phase et du vecteur vitesse qui prend la forme

$$A(\nu, \nu', \eta) = A_1(\nu, \nu') A_2(\eta) \quad (3.103)$$

Ainsi, que ce soit dans le modèle des collisions dures ou celui des collisions douces, on aboutit aux profils dits corrélés semblables aux profils théoriques décorrélés discutés précédemment, si l'on suppose que le déplacement collisionnel δ_c est nul ou à des profils asymétriques dans le cas contraire.

Quant au cas de la dépendance en vitesse des paramètres de raies, on suppose la dépendance en vitesse de la section efficace de collision pour la construction des profils théoriques appropriés. Ainsi au lieu d'avoir un profil collisionnel lorentzien, on aboutit à une somme de profils lorentziens pondérée par une distribution de Maxwell-Boltzmann ; chacun des profils lorentziens sommés correspondant à une classe de vitesse. Pour plus de détails, le lecteur est renvoyé à la thèse de B. Lance [47].

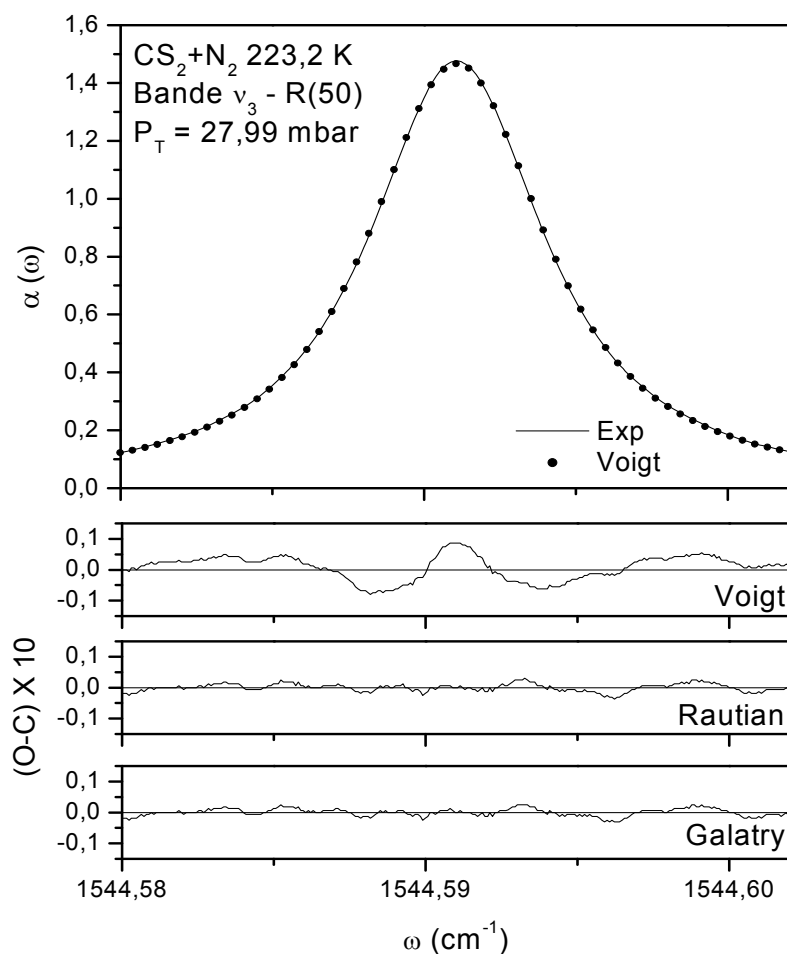


Fig.3.8. Exemple d'ajustement sur le profil expérimental des profils de Voigt, de Rautian et de Galatry pour la raie R(50) à 223,2 K, de la bande ν_3 du CS₂ perturbé par N₂ à une pression de 27,99 mbar. Pour plus de clarté, on a représenté le profil expérimental et celui de Voigt (1 point sur 5) ainsi que les différents résidus multipliés par 10.

Dans tous les cas, les profils expérimentaux des systèmes CS₂-N₂, CS₂-O₂, CS₂-Ar et CS₂-CS₂, caractérisés par un petit rapport de masses sont parfaitement décrits par des modèles de collision douces ou fortes n'incluant pas l'inhomogénéité des paramètres collisionnels et il est par conséquent inutile d'avoir recours à des modèles plus sophistiqués.

Par ailleurs, comme le déplacement collisionnel est pratiquement nul pour ces mêmes systèmes moléculaires et dans la gamme de pressions que nous avons considérées -puisque la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels n'est significative qu'à de hautes pressions (≥ 120 mbar) [62]- les profils théoriques non corrélés de Rautian et de Galatry représentés par les équations (3.98) et (3.101) peuvent mener à un très bon accord et ce sont ceux là que nous avons utilisés lors du traitement de nos spectres.

CHAP.IV. DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE MESURE

Pour réaliser nos mesures, nous nous sommes servis d'un spectromètre diode-laser. Ce chapitre sera ainsi consacré à sa brève description ainsi qu'à celle du système d'acquisition auquel il est couplé.

IV.1. Spectromètre à diode-laser

Le spectromètre utilisé dans ce travail est un spectromètre diode-laser haute résolution ($5 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$), commercialisé par le *Laser Analytics* (modèle LS03) [63], dont certaines modifications ont été apportées à l'infrastructure initiale afin d'améliorer sa qualité et de l'adapter aux besoins spécifiques des mesures faites au laboratoire.

Un schéma global du spectromètre dans sa configuration lors de nos mesures est représenté à la figure suivante (Fig.4.1) tandis que les différents éléments qui le constituent sont passés en revue dans les paragraphes qui vont suivre. L'utilisation éventuelle d'un laser He-Ne émettant dans le visible (632,9 nm) et d'un séparateur de faisceau facilitent l'alignement optique.

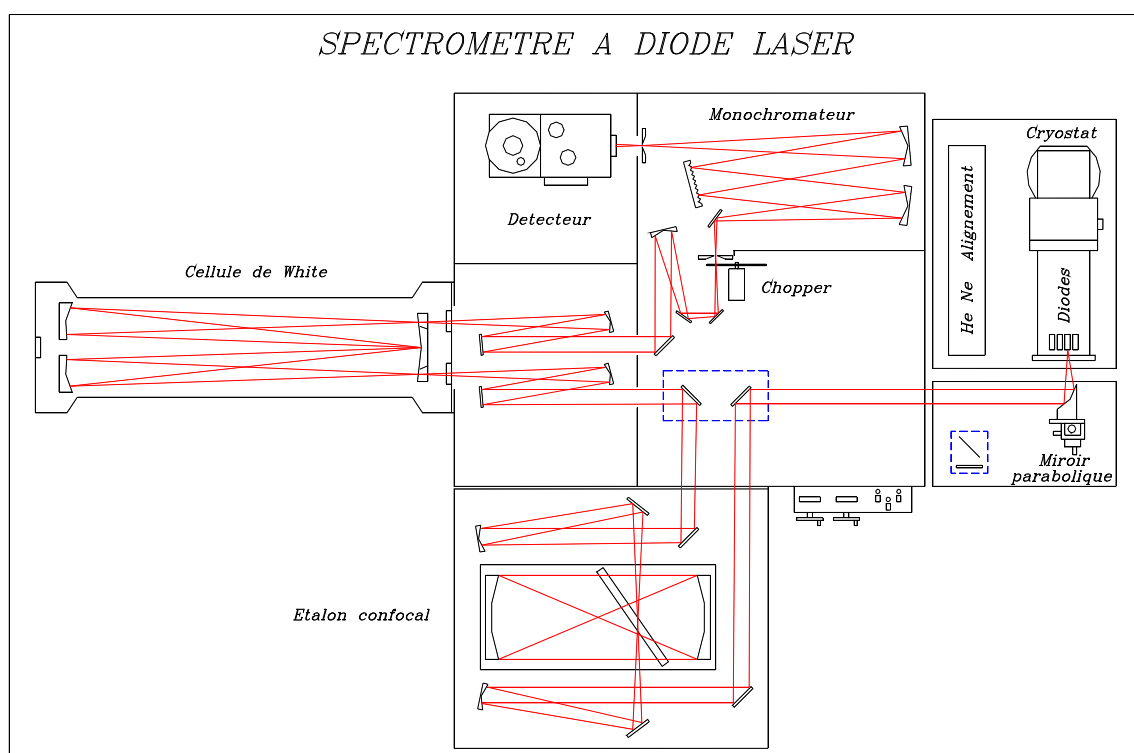


Fig. 4.1. Schéma du spectromètre diode-laser

IV.1.1. Source de rayonnement

La source de radiation est une diode-laser. Il s'agit d'une diode électroluminescente (LED: Ligth Emitting Diode) dont le mode de fonctionnement repose sur le principe de recombinaison radiative électron-trou au sein d'un cristal semi-conducteur. Le matériau de la diode est un semi-conducteur fortement dopé, c'est-à-dire que le niveau de Fermi se trouve légèrement dans la bande de conduction du côté dopé n et légèrement dans la bande de valence du côté dopé p (Fig.4.2.a).

Lorsqu'on applique une différence de potentiel ΔV à la diode dans le sens passant (c'est-à-dire potentiel positif du côté p, Fig.4.3), un courant lui est imposé et les bandes électroniques des deux côtés de la jonction p-n sont déplacées de $e\Delta V$ ce qui entraîne un abaissement de la barrière de potentiel (Fig.4.2.b). Ainsi, le nombre de particules libres diffusant dans la région où elles sont minoritaires (les électrons diffusant dans la région p et les ions positifs du côté n) augmente, favorisant ainsi la recombinaison radiative électron-trou; d'où l'émission d'un rayonnement.

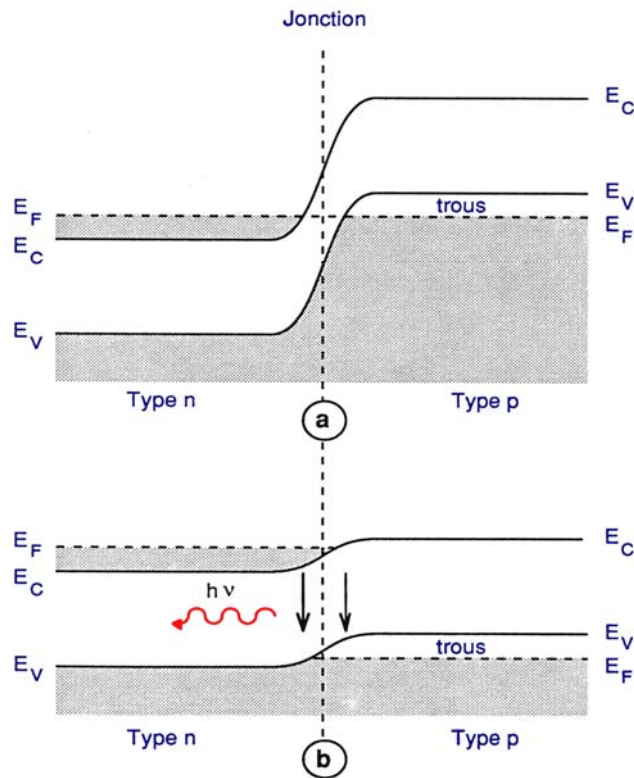


Fig.4.2 Bandes d'énergie électroniques. (a) jonction p-n fortement dopée à l'équilibre. (b) jonction p-n fortement dopée polarisée dans le sens passant

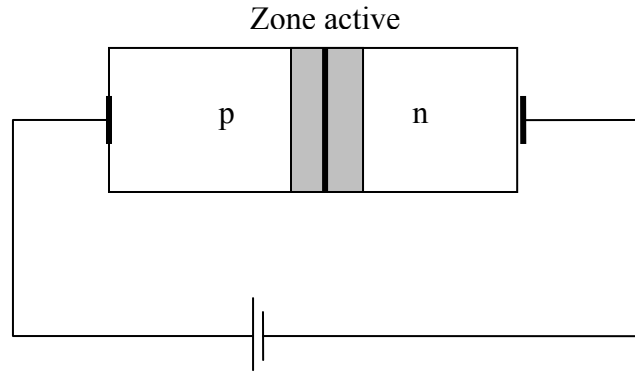


Fig.4.3. Polarisation de la diode dans le sens passant

Pour que ce dernier ait les caractéristiques d'un rayonnement laser, il faut remplir trois conditions, à savoir le milieu actif, l'inversion de population pour stimuler l'émission et la cavité résonante.

Pour cela, le système de pompage qui apporte l'inversion de population est ici réalisé grâce au courant de polarisation et au dopage important; ainsi l'injection permanente des électrons du côté n et des trous du côté p est assurée. Ce courant ne peut pas être aussi faible que l'on veut, il existe ainsi une valeur de courant de polarisation, appelée courant seuil, en dessous de laquelle l'émission laser n'est pas possible. C'est le courant produisant un gain maximum suffisamment élevé pour compenser les pertes subies par l'onde pendant ses allers-retours dans la cavité. Cette valeur dépend de beaucoup de paramètres et est notamment d'une dépendance croissante vis-à-vis de la température.

Le milieu actif est la jonction p-n de la diode tandis que la cavité résonante qui permet de concentrer l'énergie émise en quelques modes de résonance est réalisée en clivant deux extrémités opposées du cristal semi-conducteur constituant la diode, perpendiculaires au plan de la jonction ; ce sont les deux faces qui jouent le rôle de miroirs et la réflexion du rayonnement à l'intérieur de la cavité est assurée par un grand indice de réfraction des matériaux utilisés dans la construction des diode-lasers qui est d'environ 3,5. Les deux autres faces sont dépolies pour éviter les réflexions parasites (Fig. 4.4).

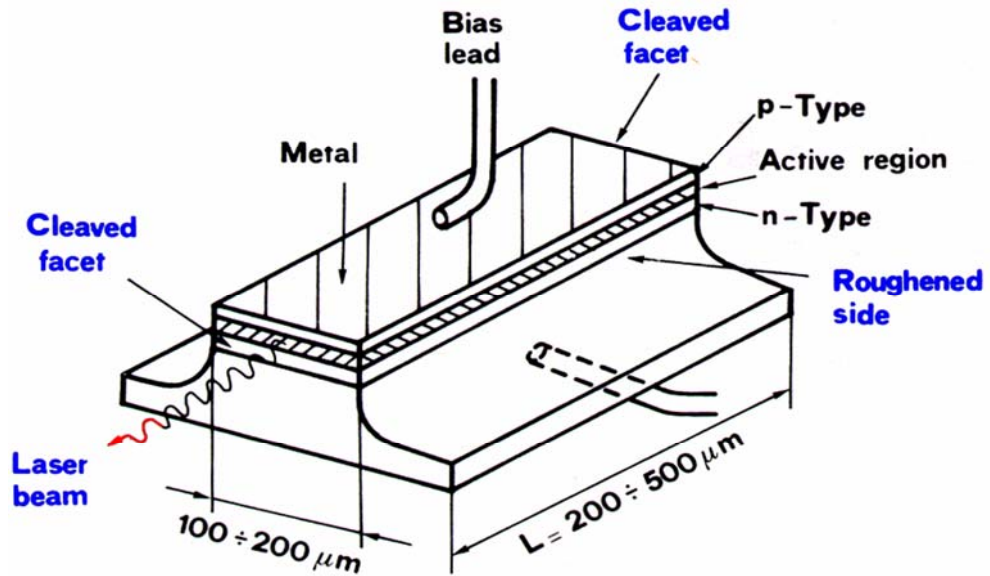


Fig.4.4 Représentation schématique d'une diode-laser

La fréquence d'émission de la radiation dépend de l'énergie de la bande interdite et donc essentiellement de la composition du matériau semi-conducteur employé dans la fabrication de la diode-laser. Les diode-lasers que nous utilisons sont constituées d'un sel ternaire de plomb, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, ce qui permet de couvrir une zone d'émission de 500 à 1600 cm^{-1} ; il s'agit d'une émission dans le proche infrarouge ($200\text{-}13000 \text{ cm}^{-1}$) (Fig. 4.5). Nous pouvons modifier l'énergie de la bande interdite et donc la fréquence de la radiation émise en faisant varier la proportion d'étain.

En outre, la longueur d'onde de la radiation émise dépend de la température du cristal car cette dernière induit une variation de l'énergie de la barrière de potentiel et de l'indice de réfraction ainsi qu'un changement de la longueur de la cavité suite à la dilatation thermique. C'est pourquoi les diodes que nous utilisons doivent être constamment refroidies à de très basses températures (entre 20 et 70 K) pour une plus grande stabilisation et pour éviter tout endommagement de celles-ci par de courants très forts (effet Joule). Ce refroidissement est assuré par un cryogénérateur (*CTI Cryogenics*) à double détente d'hélium permettant de refroidir un « doigt froid » sur lequel est fixée la diode jusqu'à 12 K .

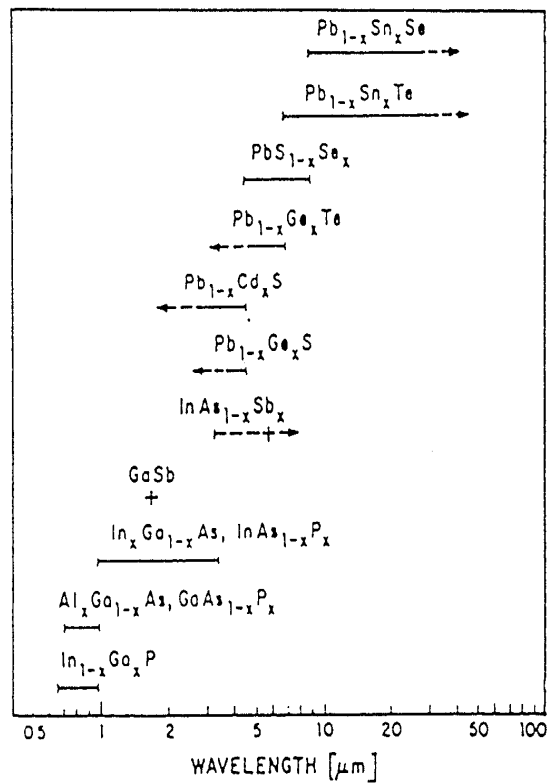


Fig.4.5 : Dépendance de la fréquence d'émission vis-à-vis de la composition de la diode

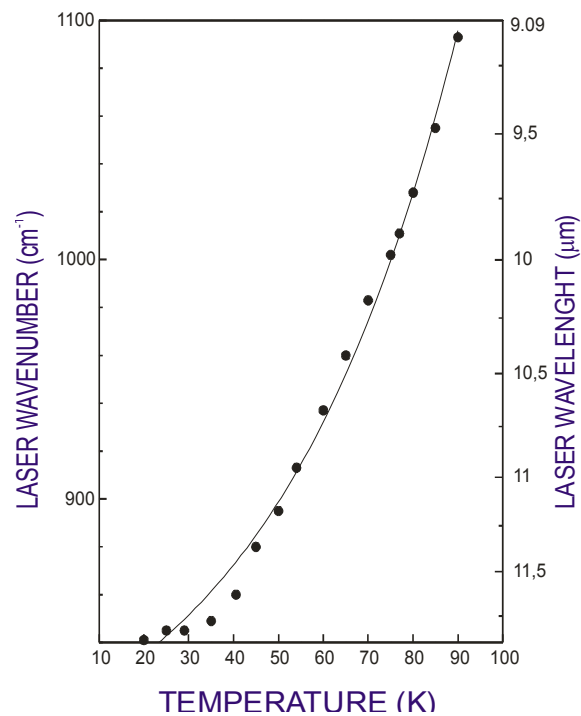


Fig.4.6 : Représentation schématique de la dépendance en température de la fréquence d'émission

Enfin, la fréquence de la radiation émise dépend également du courant de polarisation. En effet, ce dernier influence le nombre d'onde de la radiation émise car l'indice de réfraction dépend de la densité des porteurs de charges injectés dans la zone active. La variation du nombre d'onde de la radiation émise en fonction du courant de polarisation dépend de la diode utilisée et est appelée « tuning rate » de la diode. C'est une quantité pratiquement constante (variation linéaire) d'un ordre de $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$. Le courant de polarisation maximal est généralement de 1 à 2 A.

Ainsi, sur l'installation du spectromètre utilisé, et pour une composition donnée de la diode, la longueur d'onde de la radiation émise peut être contrôlée en variant deux paramètres : la température pour sélectionner le mode d'émission de la diode-laser et le courant qui permet de balayer en fréquence ce mode d'émission. Effectivement, un contrôle de la température permet un premier réglage et celle-ci est stabilisée par une électronique adéquate. Pour cela, le support de la diode est en contact avec une résistance qui, par effet Joule, réchauffe la diode à la température voulue supérieure à celle fixée par le cryogénérateur et commandée par l'expérimentateur. Une fois la température stabilisée (au millième de Kelvin près par minute), un deuxième réglage plus fin s'effectue à l'intérieur d'un mode, grâce à une autre électronique agissant sur le courant de polarisation traversant la diode.

Une diode permet de couvrir un domaine spectral d'environ 100 cm^{-1} mais la cavité n'amplifie évidemment que certains modes correspondant aux modes de résonance existants. Ainsi, à une température donnée, la diode n'émet pas de spectre continu, mais des modes isolés (1 à 2 cm^{-1}), séparés par des zones sans émission (trous d'émission) d'une longueur d'onde de l'ordre du cm^{-1} ou par des discontinuités provenant des sauts de mode, c'est-à-dire des passages brusques d'un mode de résonance à un autre, dus à un désaccord entre la longueur d'onde de la cavité et le maximum du gain d'amplification. Ceci a pour conséquence de limiter le balayage continu en fréquence qui peut être effectué en faisant varier le courant de polarisation (Fig.4.7). Un autre inconvénient des diode-lasers est qu'elles ont un temps de vie fini.

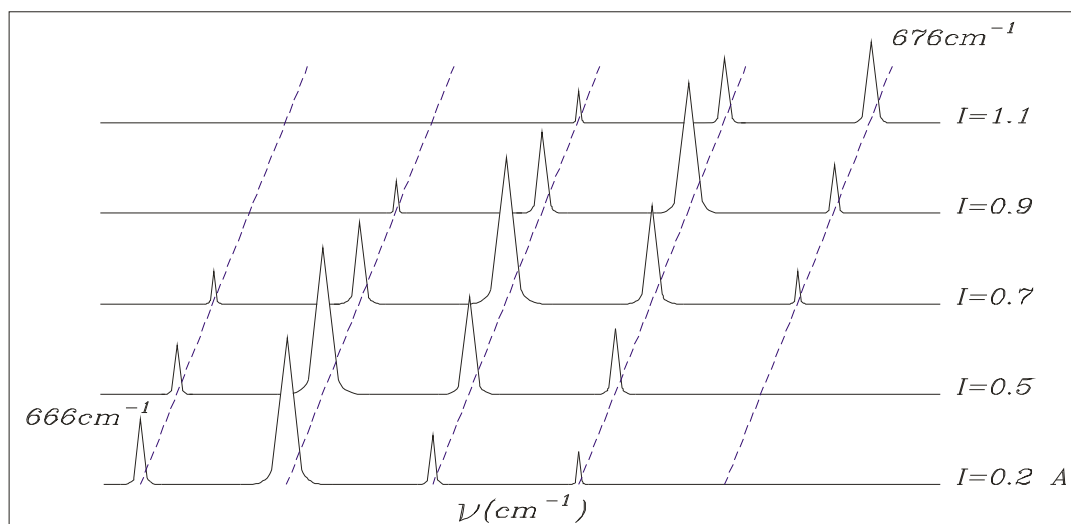


Fig.4.7. Modes d'émission de la diode

Cependant, une diode-laser présente aussi des avantages. En effet, elle est accordable, elle émet d'une manière quasi monochromatique et constitue une des rares sources électromagnétiques suffisamment puissantes dans l'infrarouge lointain, ce qui fait d'elle la source la plus utilisée pour les études à haute résolution [64].

IV.1.2. Miroir parabolique

Les dimensions de la diode en général et celles de la partie active en particulier étant très faibles (Fig.4.4), le faisceau émis diverge fortement. Pour récupérer un maximum de puissance du laser, il est nécessaire de le rendre parallèle. Pour cela, un miroir parabolique - dont le foyer hors-axe coïncide avec la position des diodes- est placé juste à la sortie de la diode. Ce genre de miroir est préférable à un sphérique car il permet de diminuer les aberrations d'astigmatisme et d'éviter l'interférence entre le faisceau émis par la diode et celui réfléchi par le miroir.

IV.1.3. Cellules d'absorption

A la sortie du miroir, le faisceau est alors dirigé vers une cellule d'absorption contenant le gaz (ou les mélanges gazeux). Etant donné que l'énergie absorbée par les molécules lors d'une transition rovibrationnelle dépend du produit de la pression par la longueur de parcours ainsi que de la température, il est important de savoir adapter ces paramètres lors de nos mesures. C'est ainsi que pour des bandes qui n'absorbent pas beaucoup et pour des études à température ambiante, la

cellule utilisée dans notre laboratoire est la cellule à réflexion multiple de type White [65] conçue pour garantir un long parcours (pour utiliser de petites pressions).

Le corps de la cellule est composé d'une cuve étanche en acier inoxydable percée de deux ouvertures munies de fenêtres pouvant être en bromure de potassium (KBr) ou en fluorure de baryum (BaF_2) suivant le domaine spectral d'étude. Ce sont des sels transparents à la fois à l'infrarouge et au visible ce qui a facilité le réglage. Dans ce travail, nous avons utilisé des fenêtres en KBr. La cellule est en outre équipée d'un système optique fait de trois miroirs sphériques concaves ; deux d'entre eux placés à une extrémité et le troisième à l'autre extrémité de la cellule. Ils sont de distances focales identiques et placés au centre de courbure les uns des autres, c'est-à-dire les deux premiers au centre de courbure du 3^{ème} miroir et vice-versa; ils assurent les réflexions multiples (Fig.4.8). En effet, le faisceau émis entre par une fenêtre percée dans le miroir M_2 se dirige vers un des miroirs de l'autre extrémité, disons M_1 qui le renvoie à son tour au miroir M_2 et ce dernier le renvoie au deuxième miroir, M_3 , de l'autre extrémité qui lui, le renvoie soit à la fenêtre de sortie soit sur le miroir M_2 pour recommencer le parcours.

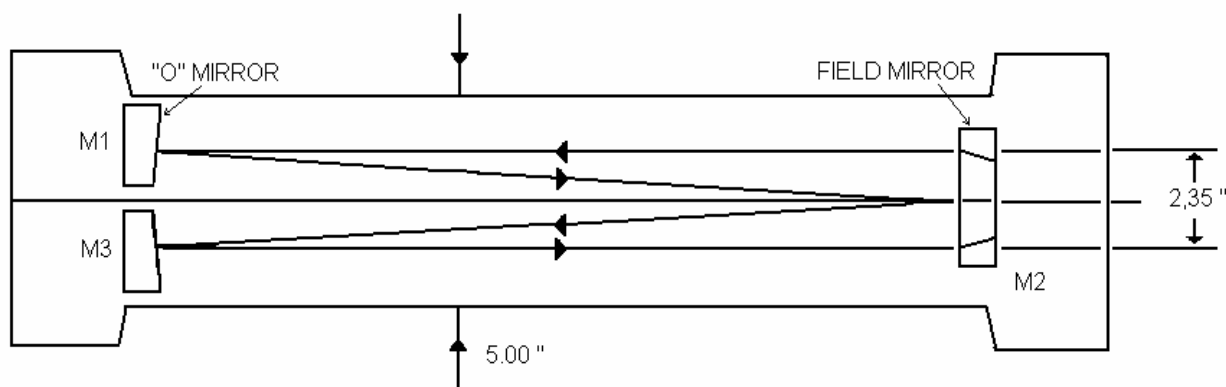


Fig.4.8. Schéma de la cellule de White

La longueur de la cellule (entre les miroirs) est d'un mètre mais en variant l'inclinaison d'un des miroirs, le parcours optique peut varier de 4,17 à 120,17 m par pas de 4 m. La cellule est raccordée à travers des vannes à des flacons pouvant contenir différents gaz.

L'agencement espacé du spectromètre permet l'insertion d'enceintes supplémentaires - suivant le type de mesure à effectuer- en série avec la cellule de White. Elles sont généralement montées entre le miroir parabolique et le spectromètre, en déviant ou non le faisceau et elles sont amovibles.

Description de l'appareil de mesure

Pour nos mesures à basses températures, nous avons utilisé une cellule d'absorption de longueur optique de 40,43 cm, permettant des mesures à des températures allant d'une température légèrement supérieure à celle de l'azote liquide à la température ambiante [66]. Cette cellule était placée juste après le miroir, et le faisceau était dévié d'un angle de 90° afin de traverser la cellule avant de rejoindre par un jeu de miroir son trajet habituel.

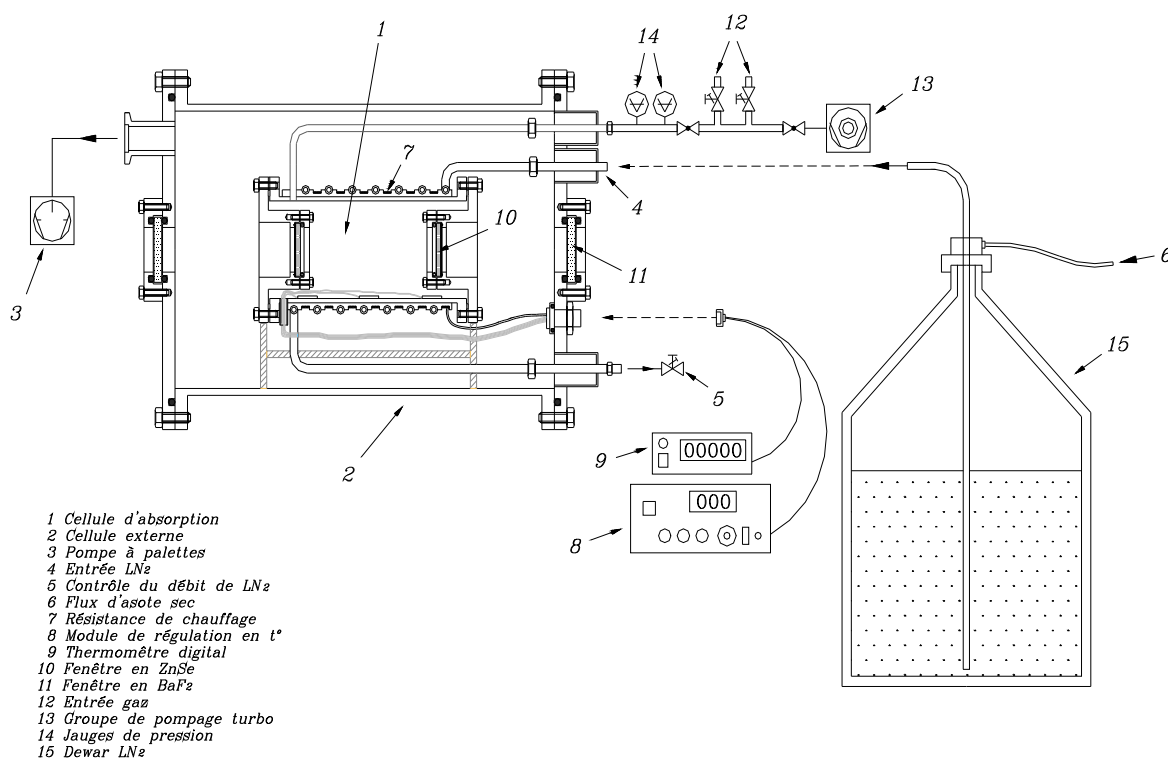


Fig. 4.9. Schéma de la cellule basse température

Cette cellule est constituée de deux enceintes cylindriques concentriques en inox; un vide étant établi entre les deux pour éviter la conduction thermique. C'est la cellule interne contenant le gaz (ou le mélange gazeux) qui est refroidie d'une façon uniforme à l'aide d'un serpentín en cuivre enroulé autour de celle-ci, dans lequel circule de l'azote froid à un débit constant. Cet azote provient d'un Dewar contenant de l'azote liquide sur lequel on exerce une pression constante par un flux d'azote sec provenant d'une bombonne à gaz. En ajustant le débit de l'azote dans le serpentín, on parvient à une régulation grossière de la température tandis que pour une régulation précise ($\pm 0,1$ K), la cellule interne est entourée de fils de cuivre jouant un rôle de résistance de chauffe dans lesquels circule un courant contrôlé électroniquement par un module de stabilisation. Ce dernier est relié aux différents capteurs de température (résistances dont la valeur varie avec la

température) se trouvant dans la cellule et vérifiant l'homogénéité de la température qui règne dans la cellule par la mesure de la résistivité. La fenêtre de la cellule externe est en KBr tandis que la fenêtre de la cellule interne est en sélénure de zinc (ZnSe) qui est moins transparent à l'infrarouge que le premier mais plus résistant aux contraintes thermiques.

La cellule basse température que nous avons utilisée peut être reliée à deux flacons, et pour notre cas, l'un contenait le CS₂ sous forme liquide d'une pureté de 99,8% et protégé par un cache pour éviter la dégradation du produit par absorption de la lumière environnante; et l'autre pouvant contenir le gaz perturbateur (l'azote, l'oxygène ou l'argon que nous avons considéré dans nos mesures à basses températures).

A l'intérieur de chaque cellule d'absorption sont placées des jauges de température ($\pm 0,2$ K) et de pression de type capacitif et absolu (MKS Baratron), il s'agit de modèles stabilisés en température permettant la lecture de la pression avec 4 chiffres significatifs lorsque le fond d'échelle est bien choisi [47].

Quant aux mesures de l'auto perturbation ou d'intensités de raies du CS₂, il arrivait des cas où nous devons utiliser de petites cellules montées de façon que le faisceau ne dévie pas de son parcours. Finalement, l'évacuation des cellules ainsi que des différents conduits se fait grâce à un pompage à deux niveaux, composés d'une pompe primaire à palette et d'une pompe turbomoléculaire pouvant ainsi atteindre rapidement un vide de 10^{-6} mbar.

IV.1.4. Monochromateur

Comme nous l'avons souligné précédemment, l'émission de la diode-laser est multimode à différentes fréquences, pourvu que le courant de seuil soit atteint pour chacun de ces modes. Chaque mode peut être quasi monochromatique ($\Delta\omega \approx 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) mais la présence simultanée de plusieurs modes pour une même valeur de courant de polarisation gêne une application spectroscopique. Il est donc nécessaire de filtrer le signal afin d'éliminer les modes indésirables. Pour ce faire, un monochromateur de faible pouvoir de résolution, de bande passante de l'ordre du cm^{-1} est utilisé¹¹. Ce monochromateur est composé de deux miroirs concaves de distances focales $f = -500 \text{ mm}$, d'un réseau de diffraction et de deux fentes d'entrée et de sortie.

Le faisceau incident est focalisé au niveau de la fente d'entrée qui correspond au foyer du premier miroir concave, ce dernier rend parallèle le faisceau qui en est sorti et le dirige vers le

¹¹ Idéalement la bande passante du monochromateur doit être inférieure à l'espacement entre 2 modes d'émission de la diode-laser mais doit être également assez large pour laisser passer l'énergie nécessaire pour la détection.

réseau de diffraction (50 traits/mm). Ce réseau plan, disperse le faisceau en ses composantes et les renvoie vers un 2^{ème} miroir concave, qui focalise les rayons sur une fente de sortie.

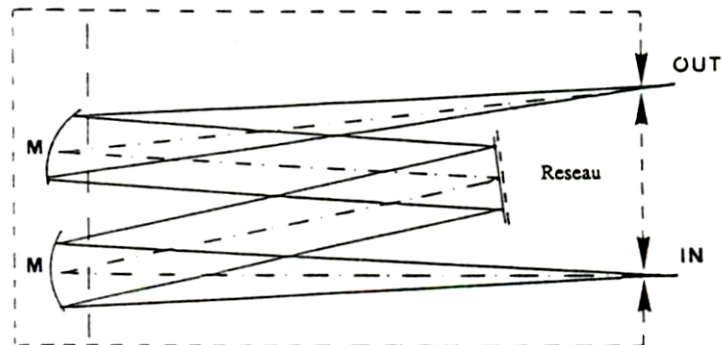


Fig. 4.10. Schéma du monochromateur

IV.1.5. Détecteur

Le faisceau issu de la fente de sortie du monochromateur est focalisé à l'aide d'une optique adéquate sur la surface sensible d'un détecteur 1 mm² [67]. Il s'agit d'un transformateur du signal optique en un signal électrique proportionnel. Son fonctionnement est basé sur un effet de photoconduction. En effet, la radiation incidente modifie la conductivité électrique du semi-conducteur en produisant une paire électron-trou : un électron de la bande de valence est excité vers la bande de conduction et la conductivité du matériau est ainsi augmentée. Pour les semi-conducteurs intrinsèques, l'énergie du photon incident ($h\nu$) doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite. Le courant passant par une résistance en série avec le circuit du détecteur est proportionnel à l'intensité lumineuse reçue.

Les détecteurs sensibles à l'infrarouge sont basés sur des semi-conducteurs de type tellure de cadmium-mercure, $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$ où le paramètre x permet d'ajuster la composition et d'en modifier la courbe de détectivité [68]. Ils sont en outre couplés à un petit Dewar et constamment refroidis à la température de l'azote liquide ; ceci permet d'éviter d'éventuelles ionisations thermiques qui ne feraient qu'augmenter le bruit.

Le détecteur utilisé lors de nos mesures est formé du semi-conducteur HgCdTe , il possède une détectivité maximale vers 625 cm⁻¹ et une réponse spectrale de 360 V/Watt. Le signal obtenu par effet de photoconduction est enfin transmis à un étage de pré-amplification. C'est à ce moment que le signal peut être visible à l'oscilloscope.

IV.1.6. Etalon confocal

L'étude en fréquence du CS₂ ayant été déjà réalisée, nous n'avons pas besoin, lors de nos mesures, de recourir à la calibration absolue. Il n'y avait plus qu'à retrouver notre raie sur les spectres ayant déjà été dépouillés, ainsi nous pouvions savoir si la raie faisait partie de la bande d'intérêt ou non et lui attribuer sa fréquence.

Par contre, pour s'affranchir d'éventuels écarts de linéarité entre la fréquence émise et le courant de polarisation de la diode, il est nécessaire de procéder à une calibration relative des spectres. En effet, lors de nos mesures, nous effectuons des balayages en fréquence sur un domaine de quelques cm⁻¹ autour de la raie individuelle. Or, seule la fréquence du centre de la raie d'absorption est connue (d'après les tables), nous ne pouvons pas déterminer la fréquence des autres points du spectre enregistré. C'est pour cette raison que pour chaque raie, nous enregistrons un spectre supplémentaire en faisant passer le faisceau à travers un système étalon. Il s'agit d'un interféromètre de type confocal [69] dont les miroirs sont courbes et dont la figure d'interférence - qui va servir d'échelle de fréquence- a un intervalle spectral libre (interfrange) constant et déterminé de façon précise [70]. Les miroirs sphériques M₁ et M₂ sont de même rayon de courbure, placés face-à-face et séparés d'une distance égale à leur rayon de courbure (foyers confondus ≡ confocal) (Fig. 4.11). Une pellicule séparatrice partiellement transparente (BS de beam splitter en Anglais) est placée entre les deux miroirs, à un angle de 45°. Elle sépare en deux parties le faisceau qui arrive dans le système perpendiculairement à l'axe reliant les deux miroirs, l'un traversant la pellicule sans déviation et l'autre subissant des réflexions entre les miroirs avant d'interférer de façon constructive ou destructive avec le premier.

L'interfrange dépend de la différence de marche entre les deux faisceaux et vaut approximativement

$$\Delta\omega = \frac{1}{4nL} ; n \text{ étant l'indice de réfraction et } L \text{ la longueur de la cavité. L'étalon que nous}$$

avons utilisé possède un intervalle spectral libre de 0,007958cm⁻¹.

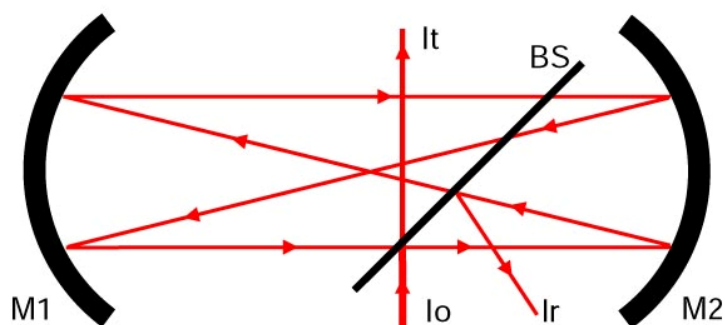


Fig.4.11. Trajet optique d'un rayon lumineux dans la cavité de l'étalon confocal. I_0 est l'intensité initiale, I_t l'intensité transmise par la lame séparatrice (beam splitter) et I_r est un faisceau parasite, réfléchi par la lame séparatrice, dont on ne tient pas compte

Notre étalon confocal est préférable à l'interféromètre de Fabry-Pérot à miroirs plans car pour ce dernier, seuls les rayons perpendiculaires peuvent revenir sur eux-mêmes. En outre, l'interfrange de notre étalon est deux fois plus faible que celui obtenu avec des miroirs plans.

IV.2. Système d'acquisition des spectres

A côté du spectromètre, un ensemble électronique a été développé en vue d'enregistrer, visualiser et stocker les mesures pour un traitement ultérieur des spectres. A la figure 4.12, nous pouvons voir le schéma des principaux constituants.

Il est constitué d'un système spécialement conçu pour relier les instruments de mesure à un ordinateur PC. Il s'agit donc d'une interface entre le dispositif de mesure et l'utilisateur quant à l'acquisition et le traitement des données. Ce système se charge également de piloter le module de commande en courant de polarisation de la diode et de l'acquisition des résultats.

Il s'articule en effet autour d'un PIC (16F871), un microcontrôleur qui sert de contrôle de tous les autres éléments. A côté de celui-ci, un autre PIC génère une rampe de tension périodique en forme de dent de scie, qui sera appliquée au module du courant de polarisation, en envoyant un signal de 12 bits dans un convertisseur D/A. Cette rampe, dont l'amplitude est choisie par l'utilisateur, peut produire des balayages allant de $0,02$ à $0,7 \text{ cm}^{-1}$.

A chaque pas de la rampe de tension, une acquisition du signal issu du détecteur est effectuée, celui-ci étant lié à un des canaux d'un multiplexeur. Les autres canaux sont reliés aux jauges de pression et de température.

Les mesures analogiques effectuées sur les différents canaux sont d'abord digitalisées puis stockées dans une mémoire temporaire FIFO (First In First Out).

Description de l'appareil de mesure

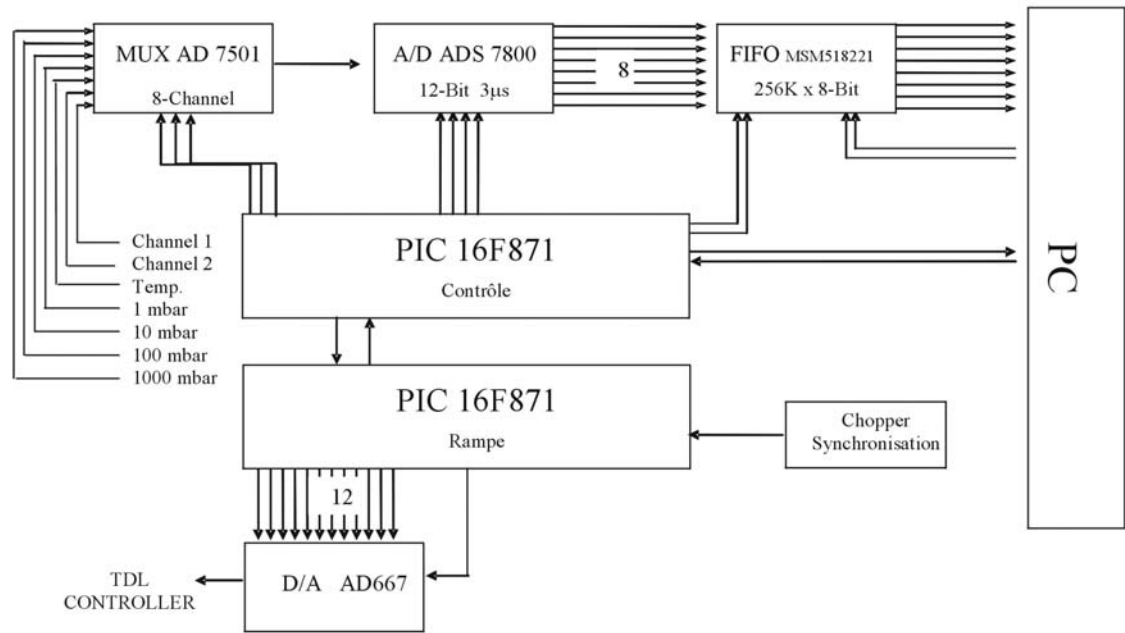


Fig.4.12 : Schématisation des différentes parties du système d'acquisition

Le faisceau laser est modulé par un chopper (hacheur de faisceau) qui synchronise le moyennneur de signaux. En effet, sa fréquence de rotation ($\sim 13,5$ Hz) règle la fréquence à laquelle la rampe de tension est reproduite en assurant la synchronisation entre le début de la montée en tension et l'enregistrement du spectre. Comme le chopper obture périodiquement le faisceau infrarouge, il donne également le 0 % électronique de transmission.

CHAP.V. TECHNIQUES DE MESURE ET DETERMINATION DES PARAMETRES DE RAIE D'ABSORPTION.

V.1. Introduction

Après la description de l'appareil de mesure, nous allons détailler la démarche effectuée pour mesurer les paramètres de raies d'absorption infrarouge. Pour ce faire, nous allons expliciter les conditions expérimentales pour réaliser des mesures précises, les spectres à enregistrer ainsi que les différentes étapes de traitement qui, à partir des spectres enregistrés aboutissent aux paramètres de raies, c'est-à-dire aux coefficients d'élargissement et aux intensités de raies dans le cas qui nous concerne. Cependant, ici nous allons nous restreindre au cas de l'étude des élargissements collisionnels tandis que l'étude des intensités sera traitée ultérieurement.

V.2. Conditions expérimentales

De prime abord, il faut noter que le choix des conditions de travail est dicté par le souci d'avoir des mesures aussi précises que possible et que nos mesures ont été effectuées grâce au spectromètre et au système d'acquisition des spectres décrits au chapitre précédent.

V.2.1 Cas de l'élargissement par un gaz perturbateur

Pour une certaine quantité de gaz actif, nous avons une énergie absorbée qui est proportionnelle à la surface sous la courbe du profil. Ainsi, cette surface est une constante pour la quantité de gaz actif considérée et lorsqu'on augmente la quantité de gaz perturbateur, il y a élargissement de la raie mais aussi diminution de la hauteur d'absorption au centre de la raie. La figure 5.1 montre cet effet dû à l'augmentation du gaz perturbateur.

Lors de la détermination des coefficients d'élargissement du CS_2 perturbé par le N_2 , l' O_2 et l' Ar , les gammes de pression avec lesquelles nous avons travaillé ont été dictées par les compromis à faire. En effet, pour avoir de bons résultats, il faut avoir une absorption suffisante et une plus grande largeur possible, ceci pour pouvoir d'une part limiter l'erreur relative que nous pouvons commettre sur la mesure et d'autre part minimiser l'importance de l'élargissement dû à l'effet Doppler et à l'effet de l'appareil de mesure par rapport à l'effet collisionnel. Ceci suppose qu'il faut travailler à de fortes pressions.

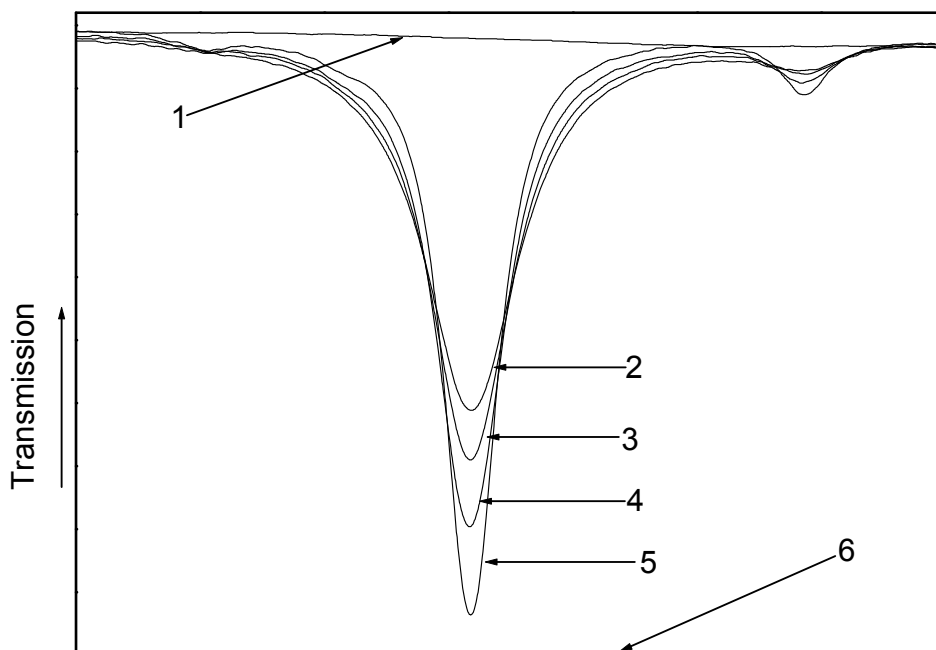


Fig.5.1: Exemple de spectres d'élargissement collisionnel de la raie P(36) de la bande ν_3 du CS_2 à 273,2 K, perturbé par N_2 aux pressions: 5 : $P_1=25,08$ mbar; 4 : $P_2=35,43$ mbar; 3 : $P_3=45,18$ mbar; 2 : $P_4=54,36$ mbar ; 1 : l'émission de la diode et 6 : 0 % de transmission.

Or, rares sont les raies isolées dans la région spectrale de la bande ν_3 du disulfure de carbone de constante rotationnelle $B \cong 0,1 \text{ cm}^{-1}$ et dont le spectre est superposé aux bandes chaudes ou aux bandes isotopiques provenant essentiellement de $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ [37]. Comme toutes les raies s'élargissent quand la pression augmente, les raies voisines à celles d'intérêt vont perturber nos mesures et fausser les résultats ; ce qui suppose de travailler à des pressions relativement moins fortes.

Ces différentes contraintes nous ont poussés à travailler avec des pressions partielles du CS_2 négligeables (de 0,01 à 0,34 mbar) par rapport à celles des gaz perturbateurs (allant à peu près de 12,00 mbar à 85,32 mbar).

Comme nos mesures consistaient non seulement à la détermination des coefficients d'élargissement collisionnel du CS_2 perturbé par l'air atmosphérique mais également à leur dépendance en température, les mélanges gazeux se faisaient dans la cellule basse température déjà décrite au chapitre précédent.

Dans tous les cas, nous avons remarqué que les conditions expérimentales de pression dans lesquelles sont enregistrés les différents spectres varient d'une raie d'absorption à l'autre selon que

la raie intéressante est ou non isolée, selon son intensité, le gaz perturbateur, selon que la bande d'intérêt absorbe plus ou moins fortement, ...

V.2.2. Cas de l'auto élargissement

On parlera d'auto élargissement lorsque le gaz étudié n'est pas dilué dans un gaz étranger et que le gaz responsable de l'élargissement de ses raies est le gaz actif lui-même. Dans ce cas, l'augmentation de la pression mène à une augmentation de la surface de la raie et celle-ci s'élargit sans que son intensité au centre diminue comme on peut le constater sur la figure 5.2.

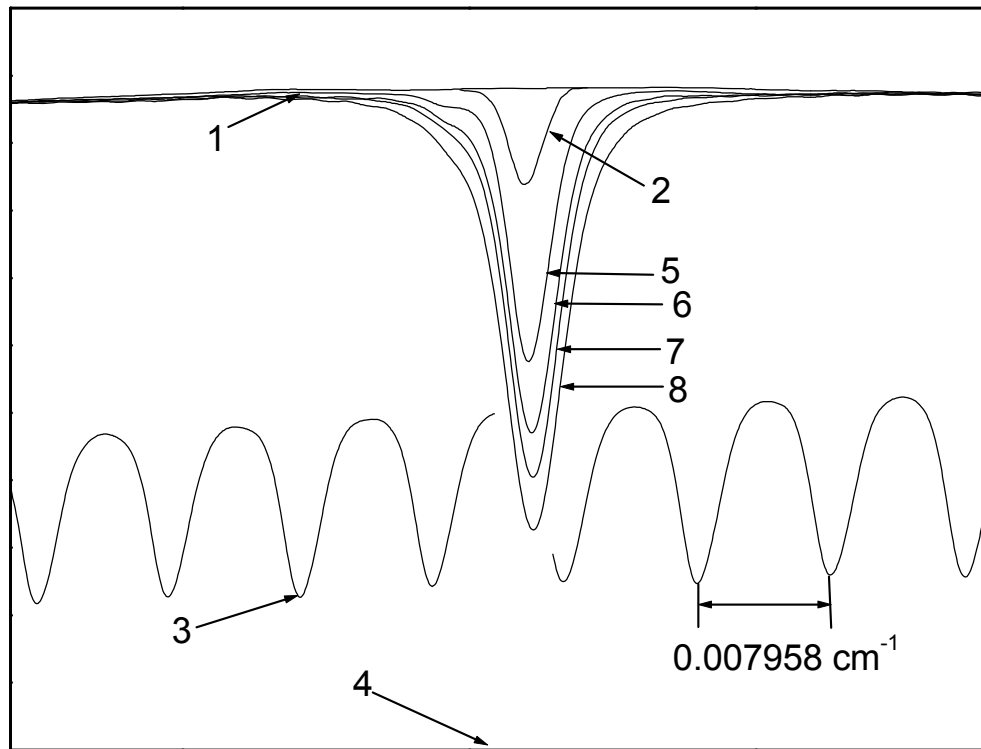


Fig.5.2: Exemple de spectres d'auto élargissement de la raie P(30) de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2 à température ambiante. 1 : Emission de la diode, 2 : Raie Doppler, 3 : Franges d'interférence de l'étalon confocal; 5, 6, 7, 8 : Raie élargie aux 4 pressions : 4,080 mbar, 6,162 mbar, 8,467 mbar et 10,640 mbar respectivement ; 4 : 0% de transmission.

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, l'absorption dépend du produit de la pression par la longueur de la cellule. Ici le choix des conditions, surtout de la longueur de parcours doit être judicieux d'autant plus que le gaz élargissant absorbe en même temps.

Des études déjà effectuées [67] ont montré que pour une longueur de parcours donnée, l'augmentation de la pression induit celle de la hauteur d'absorption au centre de la raie, jusqu'à

une valeur limite au-dessus de laquelle l'absorption au sommet reste constante et la raie continue à s'élargir surtout au niveau de ses ailes.

Les conditions expérimentales diffèrent d'une raie à l'autre certes, mais d'une façon générale la longueur doit être choisie de façon à garantir une absorption suffisante permettant de faire les mesures nécessaires tout en veillant à ce que, lorsqu'on augmente la pression, la raie ne sature pas. C'est l'œil de l'expérimentateur qui est mis en jeu pour assurer une absorption maximale d'environ 60 à 70 %, au centre de la raie. Nous avons choisi des pressions variant systématiquement entre 3 et 11 mbar et la longueur de la cellule était soit de 0,1762, de 0,411 ou de 4,17 m selon les cas. Ici le gaz était mis dans une cellule fonctionnant à température ambiante car l'auto élargissement a été déterminée à cette température.

V.3. Spectres enregistrés

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de parler des différents spectres nécessaires à l'extraction des paramètres d'une raie d'absorption.

Pour étudier l'élargissement d'une raie, nous avons en effet utilisé le programme « avere.net ». Ce programme est basé sur un moyenneur de signaux afin d'augmenter la qualité des enregistrements. Pour faire la moyenne, le PC accumule 100 spectres identiques¹² et en extrait « le spectre moyen » en divisant le résultat par 100. Ceci permet d'augmenter le rapport signal-sur-bruit qui serait abaissé par les dérives de la diode [75].

Pour une température donnée, on enregistre 9 spectres et tous les résultats sont mis dans un fichier nommé par exemple j04121501.a0 où les 6 premiers chiffres correspondent à la date de la prise des mesures et les 2 derniers représentent le numéro du fichier. Dans cet exemple, le fichier a été enregistré le 15 décembre 2004 et il était le premier du jour. Ce fichier est constitué de 10 blocs, le premier bloc contient les commentaires et les paramètres de l'expérience et les 9 autres correspondent aux spectres enregistrés.

Ces 9 spectres doivent être enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales en ce qui concerne la température de la diode-laser et le balayage en courant de polarisation, afin qu'ils aient tous la même échelle en nombre d'onde.

Ces spectres sont :

- 4 spectres correspondant à la raie du disulfure de carbone, élargie par 4 pressions différentes du gaz perturbateur de plus en plus fortes avec la même pression partielle du disulfure

¹² La moyenne sur 100 spectres représente un compromis entre l'augmentation du rapport signal/bruit et la durée d'acquisition.

de carbone. Le mélange était mis dans la cellule basse température pour les élargissements par le gaz étranger et dans une cellule non refroidie dans le cas de l'auto élargissement.

- Un spectre avec le gaz perturbateur uniquement dans la même cellule que celle qui a contenu le mélange, à la pression égale à la moyenne arithmétique des 4 pressions du perturbateur dans le cas précédent; ce qui nous permet de nous affranchir de légères modifications de la ligne de base (100% de transmission) dues à d'éventuelles déformations mécaniques de la cellule qui seraient induites par la pression.

- Une raie saturée du CS₂ non perturbé dans la grande cellule de White ce qui nous fournit le niveau du 0% de transmission;

- Le spectre Doppler de la raie étudiée à de très basses pressions qui va nous permettre de retirer la contribution de l'élargissement dû à la fonction d'appareil.

- Un enregistrement avec la cellule d'absorption vide, ce qui permet d'observer le profil d'émission de la diode-laser ou ligne de fond, et ainsi mesurer l'intensité incidente $I_0(\omega)$.

- Le spectre des franges d'interférence, obtenues en intercalant l'étalon confocal dans le trajet optique ; ce qui permet la calibration relative, en nombre d'onde, des différents spectres. De plus, la régularité de ces franges est un des facteurs permettant d'estimer la qualité du mode d'émission considéré, entre autre sa pureté et sa «monochromaticité».

Sur la figure suivante, nous pouvons voir les différents spectres enregistrés pour chaque raie et à chaque température.

Remarque : Le spectre avec le gaz perturbateur seul à la pression égale à la moyenne arithmétique des 4 pressions du perturbateur coïncide avec la ligne de base.

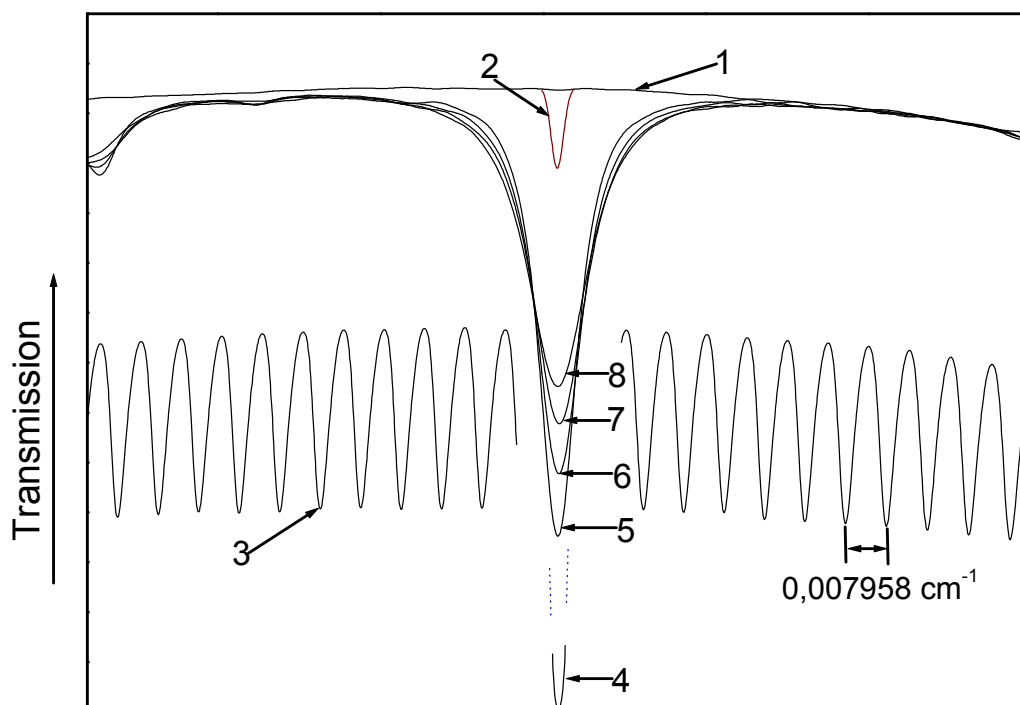


Fig.5.3: Exemple de spectres enregistrés pour la raie P(62) à 223,2 K, de la bande ν_3 du CS_2 (0,044 mbar) mélangé à de l' O_2 . 1: Ligne de base (100% de transmission) ; 2 : Raie Doppler ; 3 : Franges de l'étalon confocal ; 4 : Raie saturée ; 5, 6, 7 et 8 : Raie élargie par l' O_2 aux pressions totales 30,66 mbar, 41,20 mbar, 51,06 mbar et 60,85 mbar.

V.4. Traitement des données

Dès que l'expérimentateur juge de l'enregistrement adéquat, les données sont alors transmises, via une ligne d'interface, à un ordinateur PC sur lequel seront affichées les moyennes des spectres en temps réel et permettant ainsi les différents traitements de ces derniers. Le fichier d'acquisition subit une série de traitements informatiques, les uns directement après l'enregistrement, les autres peuvent être effectués plus tard. Dans l'ordre chronologique, les programmes de traitements utilisés sont :

- **LASTG** permet la visualisation des franges d'interférence et de fixer le domaine d'étude en éliminant éventuellement les zones perturbées.
- **CORLANEW** pour apporter des corrections éventuelles au bloc des commentaires de ce fichier.

Il s'agit de la fréquence de la référence, de la pression du gaz de référence s'il ne s'agit pas de l'auto perturbation et la température du mélange si celle-ci est différente de la température ambiante.

- **SEPFESP** permet la séparation du fichier de base en 5 autres fichiers avec lesquels on va travailler dans la suite. C'est d'une part pour garder intact le fichier initial et d'autre part pour séparer les différents spectres. En effet, le premier fichier séparé correspond à la raie Doppler et les 4 autres correspondent aux 4 raies élargies aux 4 différentes pressions du perturbateur. Chacun d'eux comprenant les spectres de la raie élargie, du 0% et du 100% de transmission et des franges d'interférence. Ils ont le même nom que le fichier-source à part que leur numéro diffère.

A partir de ce moment, ces nouveaux fichiers subissent chacun des étapes de traitement où ils sont glissés sur :

1. **AVECE** qui réalise un premier lissage par une convolution du signal avec l'opérateur du type

$$\left(\frac{\sin x}{x} \right) \text{ transformée de Fourier d'une fonction rectangulaire, pour éliminer le bruit de}$$

haute fréquence. Pour limiter son étendue, on le multiplie par une fonction triangulaire.

2. **AJUSPC** pour un ajustement de fond par rapport au spectre nous intéressant, en redécalant horizontalement la ligne de fond par rapport à la raie, ce qui permet d'éliminer les éventuelles franges d'interférence parasites.

3. **ROTFOND** pour une rotation de la ligne de base, il tourne un peu la ligne de fond et l'ajuste à la raie.

4. **POSOPC** et **POSEPC** recherchent les raies d'absorption sur les spectres et effectuent un lissage supplémentaire. **POSOPC** pour la raie Doppler et **POSEPC** pour les 4 autres raies élargies.

5. **LINEAR** utilise différentes méthodes d'ajustement de polynômes et d'interpolation [47] et permet de reconstruire une nouvelle échelle linéaire des nombres d'onde en fonction d'un pas de linéarisation déterminé par l'utilisateur ou calculé suivant la taille du domaine spectral étudié. Dans notre cas le pas de linéarisation était à peu près égal à 10^{-4}cm^{-1} . Pour ce faire, un polynôme de troisième ordre est ajusté sur la position des minima des franges d'interférence, ce qui permet d'obtenir une correspondance entre les points fichiers et la valeur des nombres d'onde. Et puis, une deuxième linéarisation fait une interpolation par spline cubique sur l'ensemble des données $[\omega_i, k(\omega_i)]$, ce qui permet la reconstruction de l'échelle linéaire. Il crée un nouveau fichier « linéarisé » ayant une extension « a0l » contenant les profils à ajuster. Lors de cette opération, les franges d'interférence sont utilisées pour fournir une échelle de fréquence pour nos spectres.

Remarque : A tout moment le programme **POINTE** peut être utilisé pour le dessin éventuel de ces différents fichiers et pour la délimitation du domaine d'ajustement sur le spectre.

Les fichiers sont alors prêts à être utilisés pour la détermination des paramètres de raies qui se réalise à l'aide de la méthode de l'ajustement de profil.

V.5. Fonction d'appareil

Comme on l'a déjà souligné plus haut, pour une étude d'élargissement collisionnel qui se veut aussi précise que possible, la fonction d'appareil doit être très bien étudiée et sa contribution, qui est souvent non négligeable, extraite lors de la détermination des paramètres spectroscopiques des raies d'absorption. Ainsi, avant de parler de la manière dont on détermine les coefficients d'élargissement collisionnel, nous allons détailler la façon dont nous pourrions nous affranchir de l'élargissement dû au spectromètre et au système d'acquisition.

Lors de nos mesures, nous avons en effet toujours observé des transmissions qui constituent la fraction de l'intensité incidente transmise à travers la colonne de gaz. Le problème qui se pose est qu'il est impossible d'observer directement cette transmission $T(\omega)$ car ce que nous observons c'est en réalité le spectre élargi par la fonction d'appareil $f_{\text{app}}(\omega)$ du spectromètre.

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, l'émission de la diode-laser n'est pas parfaitement monochromatique. Des études à haute résolution ont montré que le profil d'émission naturel d'une diode-laser est une lorentzienne de demi largeur à mi-hauteur de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} cm^{-1} [76, 77]. Cependant, en pratique, le profil de l'instrument de mesure que nous avons utilisé est à caractère gaussien [78, 79]. En effet, le balayage à basse fréquence de l'émission permet à toute sorte de bruit de plus haute fréquence de venir détériorer ce profil. Il sera entre autre influencé par l'instabilité de la température et du courant de polarisation de la diode, les chocs mécaniques induits par le cycle de refroidissement du doigt froid, les mauvais réglages de l'optique, ... En plus, il a été montré que la procédure d'accumulation des spectres [75] et l'électronique d'acquisition influe sur la forme du profil instrumental original. Par conséquent, le profil effectif observé présente une largeur à mi-hauteur bien supérieure à la largeur naturelle d'émission de la diode [76].

Ainsi, on se rend compte que la transmission expérimentale observée d'une raie dépend, d'une façon significative, des déformations instrumentales dues au dispositif expérimental ; ce qui la rend très différente de la transmission expérimentale réelle. La fonction d'appareil, modélisant

l'élargissement dû aux différentes déformations instrumentales tend qualitativement à élargir les spectres suivant une loi de convolution de la transmission [47, 76]. Ainsi on aura :

$$T_{\text{obs}}(\omega) = T(\omega) \otimes f_{\text{app}}(\omega) \quad (5.1)$$

où $T_{\text{obs}}(\omega)$ et $T(\omega)$ sont respectivement la transmission expérimentalement observée avec et sans déformations instrumentales et $f_{\text{app}}(\omega)$ la fonction d'appareil. L'absorption donnée en (3.6) étant la fraction de l'intensité incidente qui est absorbée par la colonne de gaz, on aura :

$$A(\omega) = 1 - T(\omega) = 1 - \exp(-k(\omega)L) \quad (5.2)$$

Comme la convolution de deux gaussiennes donne une gaussienne, la forme gaussienne du profil des raies enregistrées à de très basses pressions (spectre Doppler) lors de cette étude nous permet de rejoindre les conclusions de A. Mouchet *et al* (1985) et de B. Lance *et al* (1998) et d'attribuer à la fonction d'appareil une forme gaussienne d'équation :

$$f_{\text{app}}(\omega - \omega_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\gamma_{\text{app}}} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma_{\text{app}}} \right)^2 \right] \quad (5.3)$$

où γ_{app} est la demi largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil avec

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{app}}(\omega - \omega_0) d\omega = 1 \quad (5.4)$$

Comme on travaille avec les profils de raie, il nous appartient d'abord de montrer que le profil observé est également le produit de convolution entre le profil réel et celui de la fonction d'appareil. En effet, l'équation (5.1) peut s'écrire, par définition du produit de convolution, comme

$$\begin{aligned} T_{\text{obs}}(\omega - \omega_0) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{app}}(\omega - \omega_0 - \omega_i) T(\omega_i) d\omega_i \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{app}}(\omega_i) T(\omega - \omega_0 - \omega_i) d\omega_i \end{aligned} \quad (5.5)$$

Or on sait, d'après la loi de Beer-Lambert, que le profil d'absorption est donné en fonction de la transmission par :

$$\begin{aligned} T(\omega) &= \frac{I_t(\omega)}{I_0(\omega)} = \exp[-k(\omega)L] \\ \Leftrightarrow k(\omega) &= -[\ln(T(\omega))]/L \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\Rightarrow T_{\text{obs}}(\omega - \omega_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{app}}(\omega_i) \exp[-k(\omega - \omega_0 - \omega_i)L] d\omega_i \quad (5.7)$$

où $k(\omega - \omega_0)$ est le profil réel de la raie.

En développant l'exponentielle en fonction puissance on a :

$$T_{\text{obs}}(\omega - \omega_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{app}}(\omega_i) \left[1 - k(\omega - \omega_0 - \omega_i)L + \left(\frac{k(\omega - \omega_0 - \omega_i)L}{2!} \right)^2 - \left(\frac{k(\omega - \omega_0 - \omega_i)L}{3!} \right)^3 + \dots \right] d\omega_i$$

En utilisant la relation (5.4) et en ne se limitant qu'au 1^{er} ordre du développement, on a

$$\begin{aligned} T_{\text{obs}}(\omega - \omega_0) &\approx 1 - L \int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{app}}(\omega_i) k(\omega - \omega_0 - \omega_i) d\omega_i \\ &\approx 1 - L \left[k(\omega - \omega_0) \otimes f_{\text{app}}(\omega - \omega_0) \right] \\ \Rightarrow -\ln[T_{\text{obs}}(\omega - \omega_0)] &\approx \ln \left\{ 1 - L \left[k(\omega - \omega_0) \otimes f_{\text{app}}(\omega - \omega_0) \right] \right\} \\ \Rightarrow -\frac{\ln[T_{\text{obs}}(\omega - \omega_0)]}{L} &\approx \frac{\ln \left\{ \exp - L \left[k(\omega - \omega_0) \otimes f_{\text{app}}(\omega - \omega_0) \right] \right\}}{L} \\ \Rightarrow k_{\text{obs}}(\omega - \omega_0) &\approx k(\omega - \omega_0) \otimes f_{\text{app}}(\omega - \omega_0) \end{aligned} \quad (5.9)$$

On en déduit que le profil de raie observé peut effectivement être approximé par le produit de convolution de la fonction d'appareil et du profil réel de la raie, ce qui nous permettra de tenir compte des déformations dues à l'appareil de mesure et de les extraire lors de l'ajustement des profils théoriques sur les profils expérimentaux.

Effectivement, si nous voulons connaître les élargissements dus aux collisions, nous devons d'abord déterminer ceux dus à la fonction d'appareil pour enfin corriger nos résultats, l'élargissement Doppler étant connu théoriquement. Pour cela, on utilise les raies du CS₂ enregistrées en régime Doppler, c'est-à-dire à de très basses pressions, car l'élargissement collisionnel étant ainsi évité, l'élargissement des raies n'est dû qu'à l'effet Doppler et à la fonction d'appareil. Aussi, pouvons-nous mesurer la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil à l'aide de deux méthodes dites explicite et implicite qui se basent sur le caractère gaussien de la fonction d'appareil et du profil de raies enregistrées à de très basses pressions du CS₂. Pratiquement, on fait une « déconvolution » du profil de la fonction d'appareil et du profil Doppler théorique.

En effet la première, celle qu'on a utilisée lors de cette étude, se base sur la relation (5.9) et consiste à ajuster le mieux possible au profil Doppler expérimental, un profil théorique basé sur la convolution entre le profil Doppler théorique qui est évidemment gaussien et dont la demi largeur à

mi-hauteur est donnée par la relation (3.28) et la gaussienne représentant la fonction d'appareil à demi largeur à mi-hauteur variable c'est-à-dire ajustable. Ce profil d'ajustement est donné par :

$$k_{\text{fit}}(\omega - \omega_0) = -\ln \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{app}}(\omega_i) (\exp[-k_D(\omega - \omega_0 - \omega_i)L]) d\omega_i \right] / L \quad (5.10)$$

Une fois l'ajustement -sur la partie non perturbée de la raie Doppler observée- terminé, nous avons directement la demi largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil γ_{app} .

La seconde se base sur la propriété de convolution de deux gaussiennes de demi largeurs à mi-hauteur γ_1 et γ_2 , qui dit que leur produit de convolution est aussi une gaussienne de demi largeur à mi-hauteur donnée par

$$\gamma = \sqrt{\gamma_1^2 + \gamma_2^2} \quad (5.11)$$

Pour chaque profil expérimental (ou chaque raie) enregistré(e), la largeur totale à mi-hauteur ici $2\gamma_{\text{Dobs}}$ peut être directement calculée car il suffit de déterminer la distance entre deux points dont le profil (ou la transmission) est donné par $k(\omega) = \frac{k(\omega_0)}{2}$ (ou $T(\omega) = \sqrt{T(\omega_0)}$) et de la convertir en nombre d'onde grâce aux franges d'interférence de l'étalon confocal dont l'interfrange est ici égal à $0,007958 \text{ cm}^{-1}$, ce qui nous donne d'après (5.11) :

$$2\gamma_{\text{app}} = \sqrt{(2\gamma_{\text{Dobs}})^2 - (2\gamma_{\text{D}})^2} \quad (5.12)$$

où $2\gamma_{\text{Dobs}}$ est la largeur observée en régime Doppler (basses pressions), $2\gamma_{\text{D}}$ est la largeur Doppler théorique obtenue grâce à la formule (3.28) et $2\gamma_{\text{app}}$ (en cm^{-1}) est la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil. Cette méthode est la plus rapide des deux, mais conduit à de petites erreurs systématiques car elle sous-estime l'intensité de la raie et surestime l'élargissement collisionnel [47].

Lors de cette étude, nous avons trouvé des demi largeurs à mi-hauteur de la fonction d'appareil variables d'un mode d'émission à l'autre¹³ et s'étendant de $0,08$ à $1,93 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, des valeurs non négligeables vu la résolution de notre spectromètre et vis-à-vis de l'élargissement dû aux collisions et à l'effet Doppler. Force est de constater qu'une non prise en compte ou une description inadéquate de l'élargissement dû à l'appareil de mesure se répercute de manière non négligeable sur le paramètre d'élargissement recherché.

¹³ Le mode d'émission peut varier d'une température d'étude à l'autre.

V.6. Mesure des paramètres de raie

V.6.1. Méthode d'ajustement

La méthode que nous avons utilisée pour mesurer les largeurs collisionnelles est celle d'ajustement consistant à ajuster le mieux possible à la partie non perturbée du profil expérimental, une courbe théorique issue des modèles de Voigt, de Rautian et de Galatry décrits au chapitre III. Cet ajustement de profil est basé sur la méthode non linéaire des moindres carrés de Levenberg et Marquard et pour plus de détails, le lecteur peut se référer à [80]. Nous avons montré un exemple de tels ajustements au chapitre III, où nous avons mis en évidence que les profils de Galatry et de Rautian qui tiennent compte de l'effet Dicke s'adaptent particulièrement bien aux profils expérimentaux.

Pour chaque raie étudiée, nous devons déterminer 4 largeurs collisionnelles pour les profils élargis aux 4 pressions différentes. Or, nous venons de voir que le profil expérimental enregistré est une convolution entre le profil réel et la fonction d'appareil. Ainsi, pour tenir compte de cette dernière, on utilise le profil d'ajustement :

$$k_{\text{fit}}(\omega - \omega_0) = -\ln \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{app}}(\omega_i) (\exp[-k_x(\omega - \omega_0 - \omega_i)L]) d\omega_i \right] / L \quad (5.13)$$

où $k_x(\omega)$ représente le profil théorique de Voigt, de Rautian ou de Galatry selon ce que l'expérimentateur veut. Pratiquement, nous faisons les ajustements au profil observé, la courbe théorique issue des modèles précités, tout en tenant compte de la demi largeur à mi-hauteur γ_{app} qui est, tout comme celle Doppler, maintenant bien connue et fixée ; ce qui nous donne directement les paramètres ajustables et entre autres, la demi largeur à mi-hauteur collisionnelle γ_c de la raie et le paramètre additionnel de rétrécissement collisionnel β_c pour les modèles de Rautian et de Galatry.

Quand les raies sont fortement perturbées par leurs voisines, un ajustement de profils superposés, basés sur les modèles de Voigt, de Galatry et de Rautian, est effectué où nous devons ajuster plusieurs raies en même temps tout en négligeant les effets du line mixing comme l'ont proposé G. Blanquet *et al* (1994) [81].

Dans cette étude, nous avons déterminé les coefficients d'élargissement collisionnel qui sont les largeurs collisionnelles par unité de pression. Pratiquement, on a les profils théoriques k_ω qu'on ajuste sur le profil expérimental et les programmes d'ajustement développés au L.L.S. (Raute_97, Voigte_97, Galate_97...) calculent les k_ω de chacun des 2048 points (représentant les

fréquences) des profils théorique et expérimental et font la différence avec un facteur multiplicatif (MUL).

V.6.2. Coefficients d'élargissement collisionnel

a) Elargissement par un gaz perturbateur

Il importe de remarquer qu'ici l'élargissement collisionnel comprend non seulement l'élargissement dû au gaz perturbateur (N_2 , O_2 , Ar) mais également au gaz actif lui-même car présent en petite quantité soit-elle. La demi largeur à mi-hauteur collisionnelle est donnée par la formule (3.43) où cette fois-ci on n'a qu'un gaz perturbateur. Ainsi on aura

$$\gamma_c = \gamma_{\text{auto}} P_0 + \gamma_0 P \quad (5.14)$$

où P_0 et P sont respectivement les pressions du gaz actif et du gaz perturbateur, et γ_{auto} et γ_0 sont respectivement les coefficients d'auto élargissement et d'élargissement dû à un autre gaz perturbateur (N_2 , O_2 , Ar) et c'est ce dernier qu'on doit déterminer dans ce cas-ci. Les coefficients d'auto élargissement que nous avons utilisés sont issus d'un calcul fait par G. Blanquet *et al* (1999) [28] et sont égaux à $108,6 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ pour une raie de $J > 25$ et $143,5 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ pour une raie de $J < 25$.

De la relation (5.14), nous remarquons que la largeur collisionnelle dépend linéairement de la pression. Ainsi, pour déterminer les coefficients d'élargissement collisionnel, nous faisons un graphe représentant la largeur collisionnelle en fonction de la pression totale du mélange et nous menons une régression linéaire à travers 4 points représentant les 4 demi largeurs à mi-hauteur collisionnelles précédemment déterminées par ajustement des profils aux quatre pressions différentes. Bien que la pression partielle du CS_2 dans les mélanges soit faible ($< 0,4\%$ de la pression totale qui pouvait aller jusqu'à $85,66 \text{ mbar}$) une correction de l'auto perturbation est systématiquement apportée. Pour en tenir compte en effet, dans un premier temps, nous avons fait passer la droite de régression par un point de l'auto perturbation (5^{ème} point sur le graphe), représenté par le premier terme de l'équation (5.14). Ce point est proche de l'origine car nous avons essayé de minimiser cette contribution en utilisant de très faibles pressions du gaz actif. Sur la figure 5.5 nous avons schématisé un exemple de telles régressions linéaires où nous avons comparé les résultats obtenus par régression à travers les points obtenus par les profils de Voigt, de Rautian et de Galatry pour une même raie à une même température donnée.

En mesurant la pente de la droite obtenue par régression linéaire sur les cinq points, nous avons alors obtenu le coefficient d'élargissement collisionnel γ_0^{14} du CS_2 élargi par le gaz perturbateur. Comme il était prévisible, nous pouvons voir sur la figure que la dépendance des largeurs collisionnelles vis-à-vis de la pression est linéaire.

Dans le tableau 5.1 nous pouvons remarquer que les résultats issus de l'ajustement par les profils de Galatry et de Rautian sont pratiquement les mêmes. Ceci est tout à fait normal vu le rapport des masses des acteurs de la collision et que les équations (3.98) et (3.101) renferment la même physique [55].

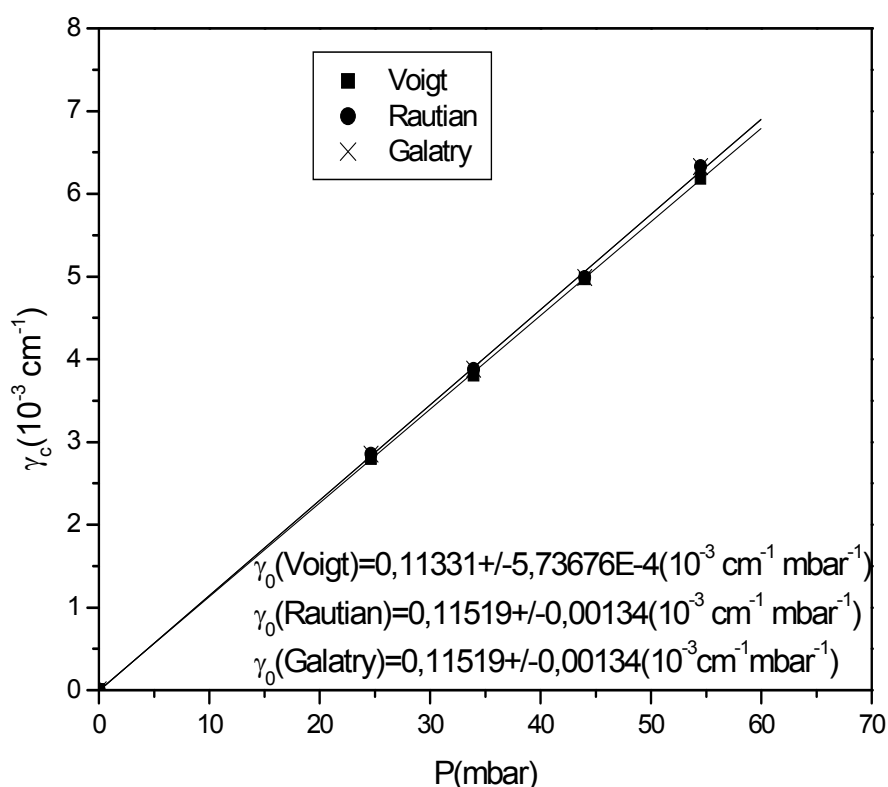


Fig.5.5 : Détermination du coefficient d'élargissement collisionnel de la raie P(36) de la bande ν_3 du CS_2 dilué dans du N_2 à 248,2K, par régression linéaire à travers les 4 points déterminés par Voigt, Rautian et Galatry et le point représentant l'auto perturbateur; ce dernier étant celui qui est proche de l'origine.

Ceci nous a conduit à ne considérer, dans la suite de l'étude, que les modèles de Voigt et de Rautian, le premier parce qu'il est utilisé par beaucoup de spectroscopistes et le second pour sa simplicité et son économie de temps de calcul par rapport au modèle de Galatry.

¹⁴ Lors de nos mesures, nous avons travaillé avec des mbar et γ_0 était en $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$. Il a fallu faire une conversion pour qu'on ait γ_0 en $\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Pour cela, on a multiplié γ_0 par le facteur 1,01325.

Tableau 5.1. Comparaison entre les coefficients d'élargissement collisionnel obtenus par les ajustements des modèles de Galatry et de Rautian pour CS_2+N_2

Raie	ω_0 (cm^{-1})	T(K)	γ_0 ($cm^{-1} atm^{-1}$)		$\left(\frac{ R-G }{R}\right)\%$
			Rautian (R)	Galatry (G)	
R(6)	1536,84406	298,0	0,1115±0,0034	0,1114±0,0035	0,09
		248,2	0,1266±0,0050	0,1266±0,0050	0,00
		223,2	0,1390±0,0085	0,1390±0,0086	0,00
P(12)	1532,6432	298,0	0,1119±0,0047	0,1119±0,0047	0,00
		273,2	0,1169±0,0056	0,1169±0,0056	0,00
		248,2	0,1279±0,0046	0,1279±0,0047	0,00
		223,2	0,1327±0,0073	0,1326±0,0074	0,08
R(28)	1541,06428	298,0	0,1024±0,0041	0,1024±0,0031	0,00
		248,2	0,1168±0,0061	0,1168±0,0050	0,00
		223,2	0,1257±0,0072	0,1257±0,0062	0,00
		198,2	0,1336±0,0040	0,1336±0,0040	0,00
P(36)	1526,60325	298,0	0,0996±0,0039	0,0996±0,0040	0,00
		273,2	0,1062±0,0028	0,1062±0,0029	0,00
		248,2	0,1167±0,0050	0,1167±0,0050	0,00
		223,2	0,1198±0,0031	0,1198±0,0031	0,00
		198,2	0,1311±0,0046	0,1311±0,0046	0,00
R(50)	1544,59056	298,0	0,0947±0,0023	0,0946±0,0023	0,11
		273,2	0,1034±0,0043	0,1034±0,0043	0,00
		223,2	0,1151±0,0042	0,1151±0,0042	0,00
		198,2	0,1252±0,0035	0,1252±0,0035	0,00
P(62)	1519,1400	298,0	0,0908±0,0045	0,0908±0,0045	0,00
		273,2	0,0973±0,0021	0,0973±0,0031	0,00
		248,2	0,1030±0,0029	0,1030±0,0029	0,00
		198,2	0,1193±0,0045	0,1193±0,0045	0,00

Le coefficient d'élargissement, comme nous allons le voir au chapitre VII, dépend du potentiel d'interaction entre les molécules en collision. Or, la prise en compte de l'auto élargissement tel que nous l'avons précédemment conçu, suppose un mélange de deux gaz

« perturbateurs », le gaz actif CS₂ et le gaz perturbateur ici le N₂, O₂ et l'Ar d'autant plus que dans les quatre largeurs collisionnelles nous y retrouvons les pressions des deux gaz. En outre, lorsqu'il n'y a pas de pression, l'élargissement est sensé être nul, ce qui suppose que la droite de régression doit passer par l'origine. Ceci nous a poussés à changer de méthode et à retirer complètement l'auto perturbation.

Ainsi, dans le graphe représentant la dépendance de la largeur collisionnelle vis-à-vis de la pression, nous avons représenté $\gamma_c - \gamma_{\text{auto}} P_0$ en fonction de la pression du gaz perturbateur seul ($P_{\text{pert}} = P_{\text{tot}} - P_{\text{CS}_2}$), ce qui permet de bien mettre en évidence les différentes interactions entre le CS₂ et les différents gaz perturbateurs que l'on a considérés. Sur la figure 5.6, nous avons représenté de telles régressions où la droite de régression était contrainte de passer par l'origine.

Dans les deux cas, nous avons considéré que les erreurs expérimentales sur les mesures, (c'est-à-dire celles liées à l'incertitude sur la localisation de la ligne de fond de par les interférences entre les raies voisines, sur la forme exacte de la fonction d'appareil, celle due aux différents ajustements effectués, à la longueur de parcours, à un éventuel mode sous-jacent qui entraîne une erreur sur le 0% de transmission...) valent 2 fois la déviation standard (DS) de la régression linéaire augmenté de 2 ou 3% γ_0 ¹⁵ suivant que la raie est relativement isolée ou fortement perturbée par ses voisines.

¹⁵ Cette valeur est le fruit d'une longue expérience car la déviation standard ne suffit pas à elle seule pour tenir compte de toutes les incertitudes.

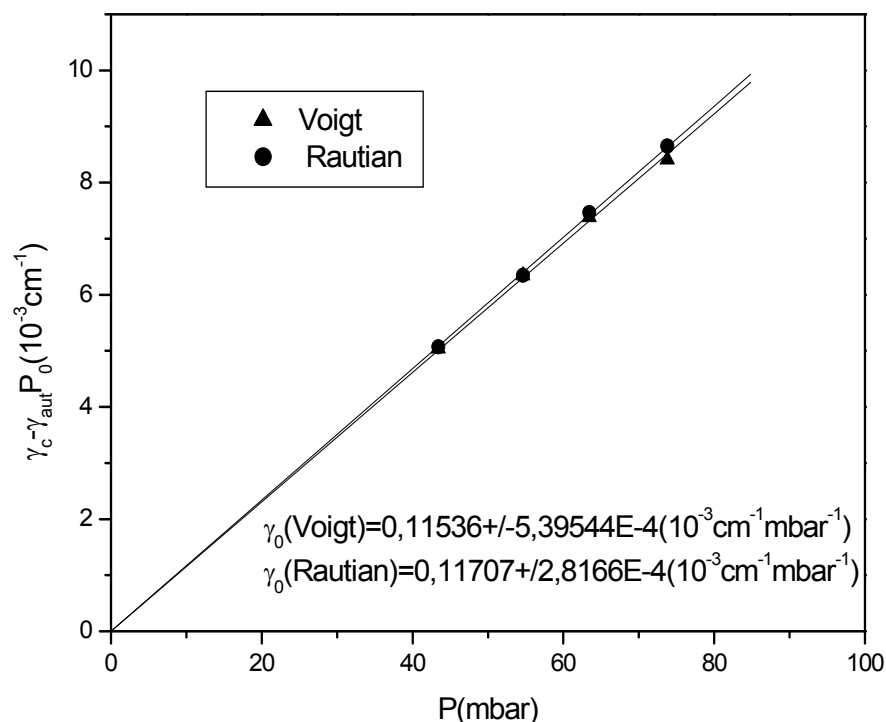


Fig. 5.6 Détermination du coefficient d'élargissement collisionnel de la raie R(28) de la bande ν_3 du CS_2 dilué dans O_2 à 198,2 K, par régression linéaire à travers les 4 points déterminés par Voigt et par Rautian.

Nous avons voulu déterminer l'amélioration apportée par notre nouvelle méthode et le résultat figure dans le tableau 5.2.

De l'analyse de ce tableau, nous remarquons que la différence entre les deux résultats est très minime, ceci se justifie par le fait que nous avons essayé de minimiser, lors de nos mesures, la contribution de l'auto perturbation en utilisant de très petites pressions de CS_2 . Cependant, si on doit travailler à de pressions assez élevées du gaz actif, les différences peuvent être énormes comme montré dans le tableau 5.3.

La deuxième méthode, plus réaliste, est préférable car de telles différences pour les coefficients d'élargissement ne doivent pas être négligées d'autant plus que les valeurs déterminées en laboratoire sont, dans la plupart des cas, extrapolées à d'autres conditions et de surcroît lorsque nous sommes amenés à déterminer la valeur de l'exposant n de la dépendance en température où une petite erreur sur les coefficients d'élargissement peut entraîner une grosse erreur sur les paramètres n comme l'a souligné Colmont *et al* (2003) [82].

Tableau 5.2. Comparaison entre les deux méthodes utilisées pour prendre en compte l'auto perturbation : cas du CS₂ perturbé par O₂

Raie	$\omega_0 (cm^{-1})$	T(K)	$\gamma_0 (10^{-3} cm^{-1} mbar^{-1})$				$\frac{ A - N }{N} \%$	
			Nouvelle méthode (N)		Ancienne méthode (A)			
			Voigt	Rautian	Voigt	Rautian	Voigt	Rautian
P(12)	1532,6432	298,0	0,1023±0,0026	0,1030±0,0030	0,1023±0,0025	0,1030±0,0029	0	0
		273,2	0,1104±0,0033	0,1112±0,0039	0,1104±0,0043	0,1112±0,0048	0	0
		248,2	0,1172±0,0028	0,1175±0,0027	0,1172±0,0028	0,1175±0,0027	0	0
		223,2	0,1216±0,0052	0,1242±0,0037	0,1217±0,0048	0,1242±0,0036	0,08	0
		198,2	0,1341±0,0034	0,1345±0,0036	0,1341±0,0033	0,1345±0,0035	0	0
P(20)	1530,7207	298,0	0,0974±0,0023	0,0988±0,0030	0,0974±0,0023	0,0988±0,0029	0	0
		273,2	0,1056±0,0027	0,1059±0,0031	0,1057±0,0026	0,1059±0,0030	0,01	0
		248,2	0,1097±0,0027	0,1103±0,0031	0,1097±0,0026	0,1103±0,0030	0	0
		223,2	0,1180±0,0027	0,1184±0,0033	0,1180±0,0027	0,1184±0,0031	0	0
		198,2	0,1265±0,0028	0,1271±0,0035	0,1265±0,0027	0,1271±0,0033	0	0
P(62)	1519,14	298,0	0,0813±0,0018	0,0816±0,0020	0,0813±0,0018	0,0816±0,0020	0	0
		273,2	0,0867±0,0021	0,0875±0,0028	0,0867±0,0020	0,0876±0,0027	0	0,11
		248,2	0,0917±0,0023	0,0932±0,0029	0,0917±0,0022	0,0932±0,0027	0	0
		223,2	0,0994±0,0023	0,0999±0,0027	0,0994±0,0023	0,0999±0,0026	0	0
		198,2	0,1087±0,0036	0,1091±0,0035	0,1087±0,0034	0,1091±0,0034	0	0
R(40)	1543,0739	298,0	0,0889±0,0029	0,0913±0,0025	0,0889±0,0027	0,0913±0,0024	0	0
		273,2	0,0971±0,0038	0,1007±0,0039	0,0971±0,0035	0,1007±0,0037	0	0
		248,2	0,1000±0,0028	0,1017±0,0024	0,1000±0,0027	0,1017±0,0024	0	0
		223,2	0,1137±0,0030	0,1172±0,0037	0,1137±0,0029	0,1172±0,0035	0	0
		198,2	0,1155±0,0053	0,1232±0,0053	0,1155±0,0049	0,1232±0,0050	0	0

Tableau 5.3. Comparaison entre les deux méthodes utilisées pour prendre en compte l'auto perturbation : cas du CS₂ perturbé par l'air, la pression du gaz actif variait entre 0,60 et 10,00 mbar

Raie	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_0(10^3\text{cm}^{-1}\text{mbar}^{-1})$				$\frac{ A-N }{N}\%$	
		Ancienne méthode (A)		Nouvelle méthode (N)		Voigt	Rautian
		Voigt	Rautian	Voigt	Rautian		
P(40)	867,7724	0,1075±0,0041	0,1156±0,0078	0,1073±0,0032	0,1159±0,0053	0,19	0,26
P(44)	866,7168	0,1019±0,0120	0,1015±0,0136	0,1062±0,0090	0,1066±0,0100	4,05	4,78
R(20)	881,6751	0,1152±0,0131	0,1151±0,0131	0,1183±0,0089	0,1183±0,0090	2,62	2,70
R(46)	886,3383	0,1087±0,0131	0,1104±0,0136	0,1121±0,0091	0,1150±0,0099	3,03	4,00
R(48)	886,6656	0,1009±0,0064	0,1016±0,0101	0,1005±0,0044	0,1042±0,0068	0,40	2,50
R(50)	886,9885	0,1050±0,0205	0,1060±0,0160	0,0995±0,0129	0,1045±0,0098	5,53	1,44

b) Auto élargissement

Contrairement à ce qui vient d'être dit, ici le gaz élargissant est le gaz actif et l'équation (5.14) devient :

$$\gamma_c = \gamma_{\text{auto}} P_0 \quad (5.15)$$

où γ_{auto} et P_0 sont définis comme précédemment.

Sur la figure suivante on peut voir un exemple de la régression linéaire menée à travers 4 points représentant les 4 demi largeurs collisionnelles issues des différents ajustements de profils et passant par l'origine pour la raison déjà évoquée.

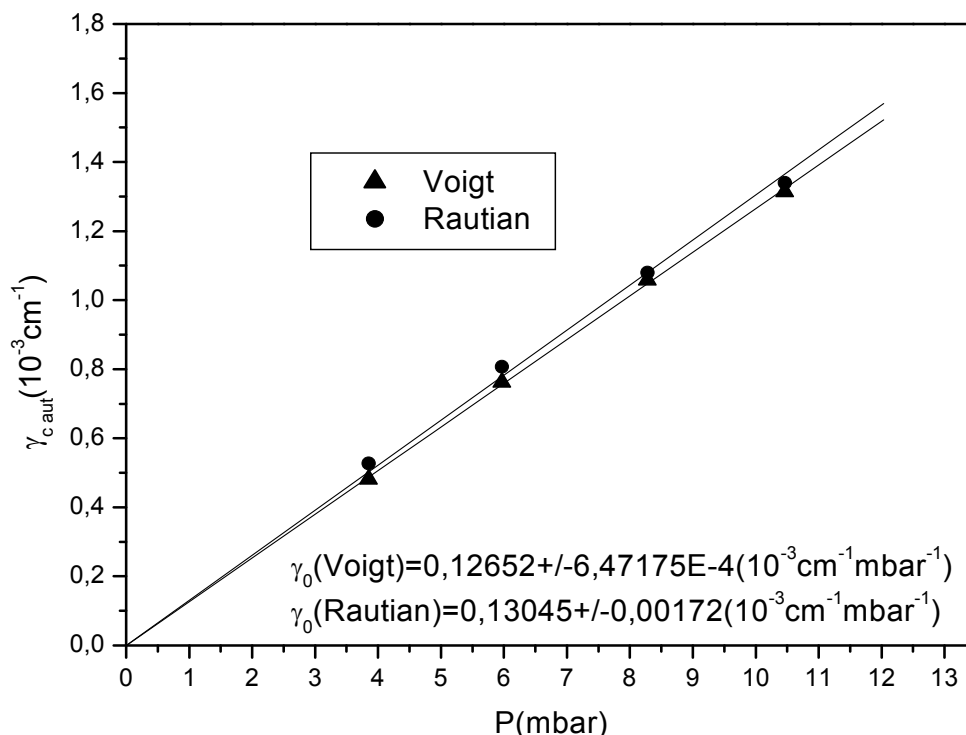


Fig. 5.7 Détermination du coefficient d'auto élargissement collisionnel de la raie P(32) de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2 auto perturbé à température ambiante, par régression linéaire à travers les 4 points déterminés par les modèles de Voigt et de Rautian.

V.6.3. Coefficient de rétrécissement collisionnel

Le coefficient de rétrécissement collisionnel β_0 qui représente le rétrécissement, par unité de pression, du profil Doppler dû aux collisions est comparable au paramètre β_{diff} déjà défini au chapitre III, c'est-à-dire que ce dernier ne donne qu'un ordre de grandeur. Le paramètre de rétrécissement étant extrêmement sensible aux incertitudes sur la localisation de la ligne de base et d'autres aspects expérimentaux tels que par exemple le bruit [55], il nous a été extrêmement difficile de déterminer de tels paramètres qui soient raisonnables eu égard l'intensité de la bande ν_3 du CS_2 et de ses bandes chaudes associées. De plus, les interactions $\text{CS}_2\text{-N}_2$, $\text{CS}_2\text{-O}_2$ et $\text{CS}_2\text{-Ar}$ étant caractérisées par des interactions fortes [83 - 85], l'élargissement collisionnel important qui en découle masque rapidement le phénomène de réduction du profil associé à l'effet Doppler dès que la pression du gaz augmente [47]. Ceci pourrait être une raison qu'aucun coefficient linéaire par rapport à la pression n'a pu être obtenu pour notre cas de la bande ν_3 du CS_2 perturbé par N_2 , O_2 et Ar.

CHAP.VI. COEFFICIENTS D'ÉLARGISSEMENT COLLISIONNEL DU DISULFURE DE CARBONE

VI.1. Introduction

Dans notre contribution à l'étude du disulfure de carbone dans l'atmosphère terrestre, nous avons déterminé, entre autre, les coefficients d'élargissement collisionnel de ses raies élargies par l'air ainsi que leur dépendance en température. En effet, s'il est vrai que les paramètres de raie notamment les coefficients d'élargissement sont importants dans la comparaison des spectres atmosphériques observés et calculés, la connaissance de ces paramètres aux températures atmosphériques appropriées reste incontournable et c'est cette nécessité qui a été la première raison de cette étude. A notre connaissance, la présente série de mesures sont les premières sur la dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel du disulfure de carbone élargi par l'air.

L'objectif fondamental des mesures faites en notre laboratoire est de valider les modèles d'interaction entre les différents gaz d'intérêt atmosphérique. Pour ainsi faciliter le calcul théorique, nous avons étudié les élargissements collisionnels des systèmes constitués par le CS₂ d'une part et les différents constituants de l'air atmosphérique d'autre part, pour enfin déterminer les coefficients d'élargissement collisionnels du CS₂ perturbé par l'air.

Ainsi, selon les techniques décrites précédemment, nous avons déterminé à 5 températures différentes: 298,0; 273,2 ; 248,2 ; 223,2 et 198,2 K, les coefficients d'élargissement collisionnel de 15 raies dans les branches P et R de la bande ν_3 du CS₂ perturbé par l'azote et 16 raies dans les mêmes branches de la même bande du CS₂ perturbé par l'oxygène et l'argon, 3 principaux gaz perturbateurs d'intérêt atmosphérique. Ces résultats nous ont permis de déterminer les coefficients d'élargissement collisionnel du CS₂ perturbé par l'air atmosphérique par une relation d'additivité.

Il n'est pas superflu d'ajouter que nous avons choisi la bande ν_3 pour étudier l'élargissement des raies du CS₂ par des gaz étrangers pour plusieurs raisons. En effet, elle se trouve dans la zone couverte par notre spectromètre, ensuite elle est active infrarouge et relativement simple comme nous l'avons vu au 2^{ème} chapitre, alors que les élargissements ne dépendent pas ou dépendent très peu de la vibration, ainsi point besoin d'étudier les bandes compliquées ; et enfin elle absorbe beaucoup, ce qui nous permet de travailler à de faibles pressions de gaz actif. Les longueurs d'onde des différentes raies étudiées proviennent de la référence [86]

Les différents échantillons étaient en phase gazeuse et les différents mélanges se faisaient dans la cellule basse température de longueur 0,4043 m décrite au chapitre IV.

Après chaque mélange, nous avons attendu quelques minutes afin d'obtenir une homogénéité pour éviter des erreurs qui seraient dues à son évolution éventuelle lors de l'acquisition. L'azote, l'oxygène et l'argon nous étaient fournis par la firme l'Air Liquide avec une pureté de 99,9 % quant au disulfure de carbone, il était conservé dans une bouteille, ici il faut se rappeler qu'il est à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression.

Nous avons en outre mesuré à température ambiante, les coefficients d'auto élargissement de 18 raies dans les branches P et R de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du disulfure de carbone. Cette bande a été choisie parce qu'évidemment elle se trouve dans la zone d'émission de notre diode-laser en plus, étant une bande chaude, elle n'est pas trop intense et permet par conséquent le rajout du gaz actif sans que les raies saturent.

VI.2. Cas du CS₂ perturbé par N₂

Comme premier système étudié, nous avons mesuré, à l'aide du spectromètre diode-laser déjà décrit plus haut, les coefficients d'élargissement collisionnel de 15 raies du CS₂ perturbé par N₂, ce dernier constituant le gaz le plus abondant dans notre atmosphère à raison d'à peu près 78 %. Ces raies de nombres quantiques compris entre 1 et 63 se situent dans la région spectrale 1519 - 1545 cm⁻¹. Les largeurs collisionnelles sont obtenues en ajustant à la partie non perturbée du profil de chaque raie étudiée, un profil issu des modèles de Voigt et de Rautian. Pour certaines raies et cela dans le but de déterminer lequel des modèles de profils de Galatry et de Rautian serait le plus commode dans le cas de nos systèmes, nous avons utilisé le profil de Galatry. A travers ces largeurs collisionnelles, on mène une régression linéaire pour trouver les coefficients d'élargissement collisionnel. Les résultats de la comparaison ont été déjà donnés au chapitre précédent et nous ont permis de n'utiliser, dans la suite de notre travail, que les profils de Voigt et de Rautian comme nous l'avons déjà signalé.

Les pressions de l'azote variaient entre 12,0 mbar et 60,0 mbar et celles du CS₂ entre 0,001 et 0,080 mbar. Dans le tableau 6.1, nous donnons les différents résultats ainsi que les erreurs y relatives.

Ces mêmes coefficients avaient été déjà déterminés pour la première fois par notre équipe [36] mais seulement à température ambiante et à notre connaissance il n'y a pas, dans la littérature, d'autres résultats concernant l'étude des élargissements collisionnels du CS₂ perturbé par l'azote et

encore moins leur dépendance vis-à-vis de la température. Ceci s'explique en partie par la densité des bandes de cette molécule et qu'il a fallu attendre la spectroscopie diode-laser haute résolution pour pouvoir étudier les élargissements de chaque raie individuellement.

De l'analyse de ce tableau, nous pouvons nous rendre compte que les coefficients d'élargissement collisionnel trouvés par l'ajustement aux profils de Rautian sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par l'ajustement au profil de Voigt. Nous pouvons en outre remarquer qu'ils augmentent quand la température diminue et diminuent quand la valeur de $|m|$ augmente comme on peut le voir sur la figure 6.1. Sur celle-ci nous avons représenté la dépendance rotationnelle¹⁶ des coefficients d'élargissement collisionnel pour deux températures 198,2 et 298,0 K et comparé nos résultats à ceux déterminés, pour des raies des bandes ν_3 et $\nu_3 - \nu_1$, par G. Blanquet *et al* (1999) [36] qui sont en excellent accord. Effectivement, si la température diminue, les molécules se déplacent moins vite, l'élargissement Doppler diminue, et la densité du mélange gazeux devient élevée. Par contre, si la molécule active tourne de plus en plus vite, la section efficace de collision diminue et la valeur de l'élargissement suit d'après l'équation (3.42).

¹⁶ Il a été montré que les coefficients d'élargissement collisionnel ne dépendent pas ou dépendent moins de la vibration mais par contre qu'ils dépendent fortement de la rotation.

Tableau 6.1 : Coefficients d'élargissement collisionnel de raies de la bande ν_3 du CS_2 dilué dans N_2 à différentes températures.

Raie	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$T (\text{K})$	$\gamma_0 (\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1})$	
			Voigt	Rautian
P(2)	1534,9183	298,0	0,1171±0,0052	0,1180±0,0046
		273,2	0,1256±0,0052	0,1259±0,0054
		248,2	0,1347±0,0044	0,1357±0,0063
		223,2	0,1454±0,0058	0,1462±0,0072
		198,2	0,1606±0,0089	0,1611±0,0089
P(4)	1534,4747	298,0	0,1211±0,0044	0,1217±0,0057
		273,2	0,1263±0,0044	0,1271±0,0069
		248,2	0,1416±0,0058	0,1428±0,0067
		223,2	0,1445±0,0063	0,1460±0,0070
		198,2	0,1583±0,0070	0,1590±0,0076
P(12)	1532,6432	298,0	0,1139±0,0043	0,1147±0,0054
		273,2	0,1178±0,0048	0,1181±0,0051
		248,2	0,1278±0,0045	0,1285±0,0048
		223,2	0,1343±0,0060	0,1366±0,0059
		198,2	0,1457±0,0056	0,1459±0,0054
P(20)	1530,72071	298,0	0,1081±0,0037	0,1085±0,0043
		273,2	0,1131±0,0039	0,1134±0,0041
		248,2	0,1203±0,0040	0,1205±0,0042
		223,2	0,1301±0,0047	0,1304±0,0049
		198,2	0,1385±0,0060	0,1389±0,0059
P(26)	1529,2192	298,0	0,1065±0,0026	0,1073±0,0026
		273,2	0,1106±0,0034	0,1100±0,0039
		248,2	0,1202±0,0028	0,1221±0,0030
		223,2	0,1277±0,0034	0,1286±0,0030
		198,2	0,1348±0,0036	0,1350±0,0036
P(36)	1526,60325	298,0	0,0996±0,0024	0,1001±0,0029
		273,2	0,1053±0,0025	0,1062±0,0024
		248,2	0,1147±0,0028	0,1156±0,0033
		223,2	0,1197±0,0026	0,1200±0,0027
		198,2	0,1313±0,0031	0,1316±0,0035
P(46)	1523,8462	298,0	0,0989±0,0027	0,0995±0,0032
		273,2	0,1017±0,0029	0,1018±0,0028
		248,2	0,1078±0,0029	0,1083±0,0049
		223,2	0,1170±0,0032	0,1176±0,0037
		198,2	0,1270±0,0036	0,1280±0,0033
P(62)	1519,1400	298,0	0,0914±0,0023	0,0917±0,0026
		273,2	0,0971±0,0023	0,0974±0,0024
		248,2	0,1031±0,0025	0,1033±0,0025
		223,2	0,1104±0,0029	0,1109±0,0037
		198,2	0,1200±0,0034	0,1208±0,0036

Coefficients d'élargissement collisionnel...

<i>Raie</i>	ω_0 (cm^{-1})	<i>T</i> (K)	γ_0 ($cm^{-1} atm^{-1}$)	
			<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>
R(2)	1536,0024	298,0	0,1170±0,0044	0,1177±0,004
		273,2	0,1243±0,0046	0,1244±0,006
		248,2	0,1348±0,0045	0,1366±0,005
		223,2	0,1425±0,0067	0,1432±0,006
		198,2	0,1574±0,0052	0,1604±0,008
R(6)	1536,84406	298,0	0,1143±0,0048	0,1174±0,006
		273,2	0,1204±0,0039	0,1198±0,005
		248,2	0,1290±0,0046	0,1298±0,005
		223,2	0,1414±0,0055	0,1425±0,007
		198,2	0,1515±0,0070	0,1537±0,008
R(10)	1537,66285	298,0	0,1098±0,0044	0,1100±0,004
		273,2	0,1161±0,0047	0,1164±0,004
		248,2	0,1253±0,0049	0,1257±0,005
		223,2	0,1326±0,0050	0,1329±0,004
		198,2	0,1471±0,0052	0,1475±0,005
R(28)	1541,06428	298,0	0,1022±0,0025	0,1023±0,002
		273,2	0,1089±0,0026	0,1100±0,002
		248,2	0,1171±0,0032	0,1177±0,003
		223,2	0,1248±0,0039	0,1255±0,004
		198,2	0,1339±0,0033	0,1340±0,003
R(40)	1543,0739	298,0	0,1015±0,0024	0,1031±0,003
		273,2	0,1049±0,0023	0,1055±0,003
		248,2	0,1124±0,0025	0,1131±0,003
		223,2	0,1189±0,0029	0,1212±0,003
		198,2	0,1297±0,0030	0,1304±0,003
R(46)	1544,00117	298,0	0,0971±0,0022	0,0980±0,002
		273,2	0,1029±0,0027	0,1037±0,003
		248,2	0,1093±0,0024	0,1096±0,002
		223,2	0,1167±0,0026	0,1175±0,003
		198,2	0,1264±0,0030	0,1265±0,003
R(50)	1544,59056	298,0	0,0944±0,0022	0,0948±0,002
		273,2	0,1015±0,0025	0,1024±0,003
		248,2	0,1086±0,0024	0,1097±0,003
		223,2	0,1153±0,0029	0,1156±0,003
		198,2	0,1254±0,0027	0,1255±0,003

Remarque: Erreur = 2xDS + 2 ou 3 % de γ_0

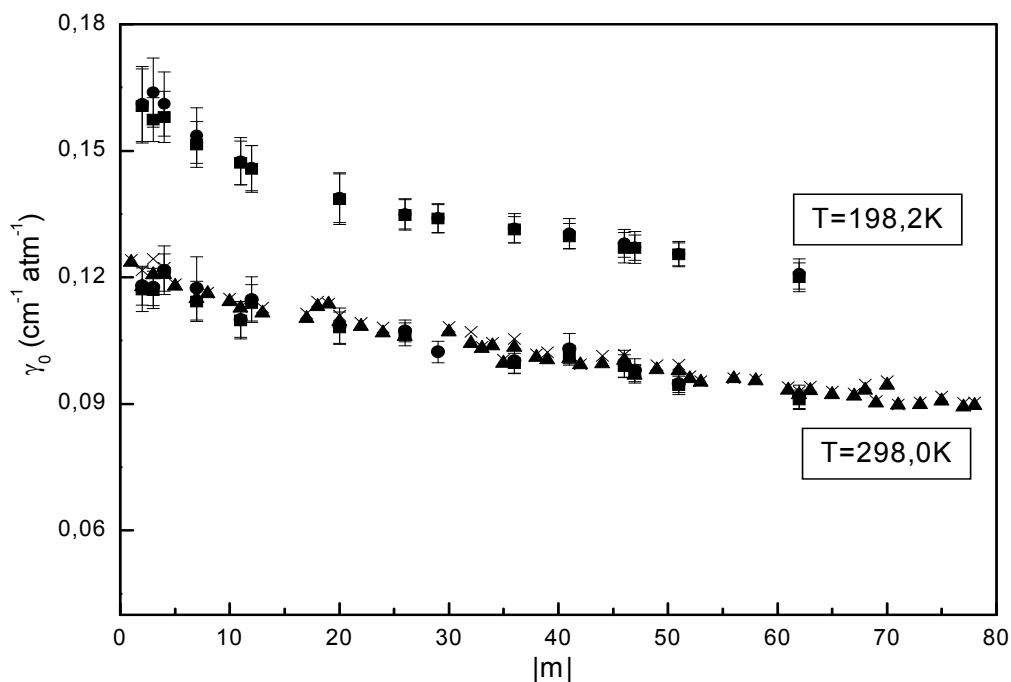


Fig. 6.1 Dépendance rotationnelle des coefficients d'élargissement collisionnel des raies de la bande ν_3 du CS_2 perturbé par N_2 ; $|m|$ étant tel que $m = -J$ pour la branche P et $m = J+1$ pour la branche R. Nous représentons les résultats, aux températures 298,0 et 198,2 K, issus de cette étude : modèles de Voigt (■) et de Rautian (●) ainsi que ceux issus de l'étude antérieure [36] : Voigt (▲) et Rautian (×).

VI.3. Cas du CS_2 perturbé par O_2

Le deuxième système étudié est le système $\text{CS}_2\text{-O}_2$. En effet, l'oxygène est le 2^{ème} gaz le plus abondant de notre atmosphère avec environ 21 % de l'air. Ainsi, de même que nous avons déterminé les coefficients d'élargissement collisionnel des raies du CS_2 perturbé par N_2 , nous avons mesuré ceux de 16 raies du CS_2 perturbé par O_2 . Ces raies qui vont de la P(62) à la R(64) sont situées dans la zone spectrale 1519-1547 cm^{-1} . Les pressions d'oxygène s'étendaient entre 14,83 et 75,49 mbar et celles de CS_2 variaient de 0,007 à 0,336 mbar.

Les mesures, à température ambiante, de tels coefficients d'élargissements avaient déjà été faites par Ch. Lerot *et al* (2002) pour des raies des bandes ν_3 et $\nu_3 - \nu_1$ [38] et là non plus nous n'avons rien trouvé d'autres dans la littérature concernant ce système. Les résultats sont consignés dans le tableau 6.2 où nous avons donné les coefficients d'élargissement à différentes températures ainsi que les erreurs y relatives. Nous avons en outre comme précédemment représenté la dépendance de nos résultats vis-à-vis de la rotation dans la figure 6.2, où nous avons comparé nos valeurs à température ambiante à celles déjà existantes ce qui montre un excellent accord.

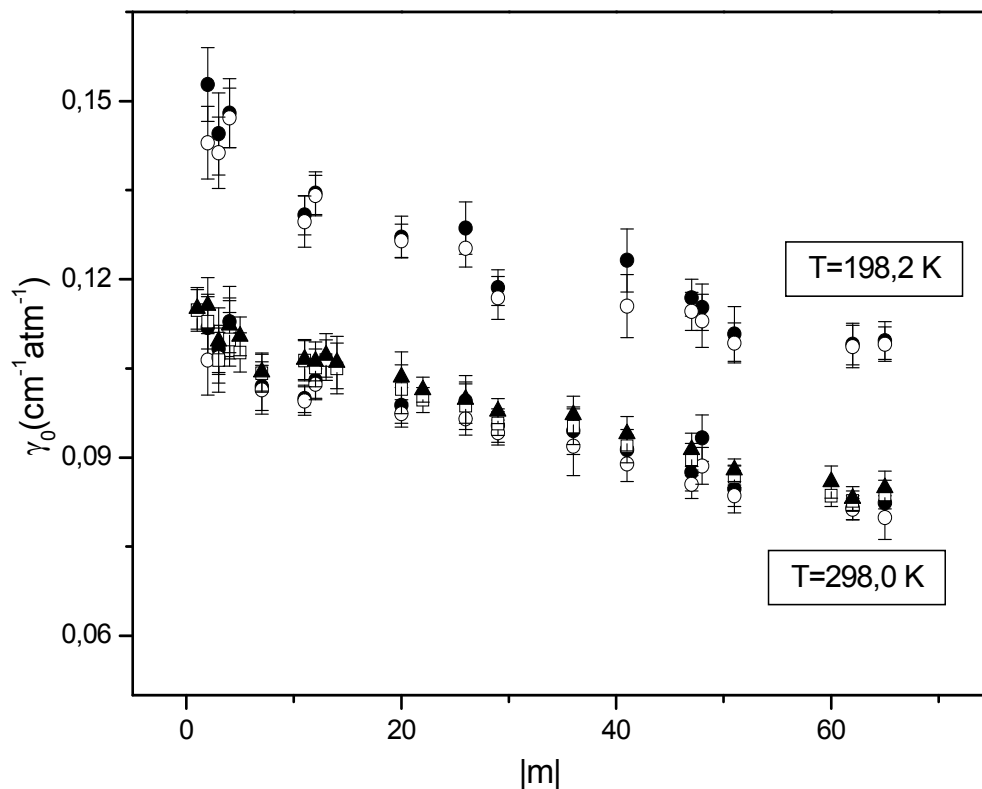


Fig. 6.2 Dépendance rotationnelle des coefficients d'élargissement collisionnel des raies de la bande ν_3 de CS_2 perturbé par O_2 , $|m|$ étant tel que $m=-J$ pour la branche P et $m=J+1$ pour la branche R. Nous n'avons représenté qu'à 2 températures 298,0 et 198,2 K, pour ne pas encombrer le schéma, les résultats issus de cette étude pour les modèles de Voigt ($\circ$) et de Rautian ($\bullet$) ainsi que ceux issus de l'étude antérieure [38] pour Voigt ($\square$) et Rautian ($\blacktriangle$) pour la température ambiante.

Comme nous l'avons déjà dit pour le cas du $\text{CS}_2\text{-N}_2$, ici aussi nous remarquons les mêmes tendances, c'est-à-dire que l'élargissement diminue quand la molécule active tourne de plus en plus vite tandis qu'il augmente quand la température diminue.

Tableau 6.2 Coefficients d'élargissement collisionnel de raies de la bande ν_3 de CS_2 perturbé par O_2 à différentes températures.

Raie	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$T (\text{K})$	$\gamma_0 (\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1})$	
			Voigt	Rautian
P(2)	1534,9183	298,0	0,1064±0,0059	0,1119±0,0052
		273,2	0,1145±0,0060	0,1202±0,0061
		248,2	0,1224±0,0054	0,1261±0,0078
		223,2	0,1318±0,0048	0,1357±0,0054
		198,2	0,1430±0,0061	0,1528±0,0062
P(4)	1534,4747	298,0	0,1115±0,0049	0,1129±0,0059
		273,2	0,1133±0,0049	0,1144±0,0066
		248,2	0,1210±0,0054	0,1210±0,0044
		223,2	0,1299±0,0044	0,1325±0,0052
		198,2	0,1472±0,0050	0,1480±0,0058
P(12)	1532,6432	298,0	0,1023±0,0026	0,1030±0,0030
		273,2	0,1104±0,0033	0,1112±0,0039
		248,2	0,1172±0,0028	0,1175±0,0027
		223,2	0,1216±0,0052	0,1242±0,0037
		198,2	0,1341±0,0034	0,1345±0,0036
P(20)	1530,7207	298,0	0,0974±0,0023	0,0988±0,0030
		273,2	0,1056±0,0027	0,1059±0,0031
		248,2	0,1097±0,0027	0,1103±0,0033
		223,2	0,1180±0,0027	0,1184±0,0033
		198,2	0,1265±0,0028	0,1271±0,0035
P(26)	1529,2192	298,0	0,0965±0,0027	0,0995±0,0029
		273,2	0,1016±0,0030	0,1037±0,0037
		248,2	0,1073±0,0026	0,1094±0,0029
		223,2	0,1161±0,0030	0,1189±0,0029
		198,2	0,1252±0,0031	0,1286±0,0044
P(36)	1526,6033	298,0	0,0919±0,0049	0,0945±0,0040
		273,2	0,0969±0,0025	0,1000±0,0032
		248,2	0,1042±0,0024	0,1056±0,0036
		223,2	0,1107±0,0037	0,1113±0,0035
P(48)	1523,2773	298,0	0,0886±0,0031	0,0933±0,0039
		273,2	0,0915±0,0032	0,0952±0,0044
		248,2	0,0975±0,0041	0,1020±0,0042
		223,2	0,1058±0,0049	0,1084±0,0050
		198,2	0,1130±0,0045	0,1153±0,0039
P(62)	1519,1400	298,0	0,0813±0,0018	0,0816±0,0020
		273,2	0,0867±0,0021	0,0875±0,0028
		248,2	0,0917±0,0023	0,0932±0,0029
		223,2	0,0994±0,0023	0,0999±0,0027
		198,2	0,1087±0,0036	0,1091±0,0035

Coefficients d'élargissement collisionnel...

<i>Raie</i>	ω_0 (cm^{-1})	<i>T</i> (K)	γ_0 ($cm^{-1} atm^{-1}$)	
			<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>
R(2)	1536,0024	298,0	0,1068±0,0043	0,1083±0,0040
		273,2	0,1140±0,0038	0,1167±0,0051
		248,2	0,1196±0,0064	0,1226±0,0059
		223,2	0,1307±0,0048	0,1328±0,0059
		198,2	0,1413±0,0060	0,1445±0,0069
R(6)	1536,8441	298,0	0,1014±0,0041	0,1020±0,0041
		273,2	0,1149±0,0042	0,1165±0,0047
		248,2	0,1163±0,0029	0,1178±0,0047
		223,2	0,1272±0,0032	0,1282±0,0047
R(10)	1537,6629	298,0	0,0995±0,0024	0,0999±0,0023
		273,2	0,1077±0,0038	0,1092±0,0050
		248,2	0,1125±0,0045	0,1146±0,0053
		223,2	0,1236±0,0041	0,1258±0,0054
		198,2	0,1297±0,0043	0,1308±0,0033
R(28)	1541,0643	298,0	0,0942±0,0021	0,0954±0,0028
		273,2	0,0996±0,0029	0,1019±0,0030
		248,2	0,1055±0,0029	0,1062±0,0028
		223,2	0,1154±0,0034	0,1169±0,0042
		198,2	0,1169±0,0036	0,1186±0,0030
R(40)	1543,0739	298,0	0,0889±0,0029	0,0913±0,0025
		273,2	0,0971±0,0038	0,1007±0,0039
		248,2	0,1000±0,0028	0,1017±0,0024
		223,2	0,1137±0,0030	0,1172±0,0037
		198,2	0,1155±0,0025	0,1232±0,0053
R(46)	1544,0012	298,0	0,0855±0,0024	0,0875±0,0031
		273,2	0,0924±0,0030	0,0952±0,0030
		248,2	0,0996±0,0023	0,1018±0,0032
		223,2	0,1063±0,0034	0,1072±0,0030
		198,2	0,1146±0,0032	0,1169±0,0031
R(50)	1544,5906	298,0	0,0836±0,0018	0,0847±0,0040
		273,2	0,0887±0,0041	0,0914±0,0040
		248,2	0,0867±0,0034	0,0906±0,0032
		223,2	0,1031±0,0027	0,1040±0,0036
		198,2	0,1093±0,0034	0,1108±0,0046
R(64)	1546,4718	298,0	0,0799±0,0037	0,0824±0,0022
		273,2	0,0844±0,0039	0,0881±0,0029
		248,2	0,0920±0,0022	0,0930±0,0023
		223,2	0,0982±0,0029	0,0989±0,0029
		198,2	0,1091±0,0029	0,1097±0,0032

Remarque: Erreur 2xDS + 2 ou 3 % de γ_0

VI.4. Cas du CS₂ perturbé par l'argon

Pour compléter notre étude sur le système CS₂-air, nous avons déterminé les élargissements collisionnels du disulfure de carbone perturbé par l'argon, qui constitue à peu près 1 % de l'air atmosphérique et comme précédemment, nous les avons étudiés aux 5 températures. C'est une étude qui est unique en ce genre probablement parce qu'on a tendance à négliger cette contribution par rapport à celles dues à l'azote et à l'oxygène, dans l'élargissement par l'air atmosphérique [37, 82, 87]. Or comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, une erreur sur les coefficients d'élargissement quelle que petite soit-elle peut induire une grande erreur dans les cas d'extrapolations qui sont d'ailleurs fréquentes pour les atmosphéristes.

Ainsi, utilisant les mêmes méthodes que précédemment, nous avons mesuré les coefficients d'élargissement par l'argon, des 16 raies du disulfure de carbone étudiées dans le cas précédent sauf que la raie P(46) était remplacée par la P(48). La gamme de pressions du gaz actif se situait entre 0,0106 et 0,0510 mbar tandis qu'elle se situait entre 14,53 et 85,32 mbar pour le gaz perturbateur et les résultats se retrouvent dans le tableau et la figure suivants.

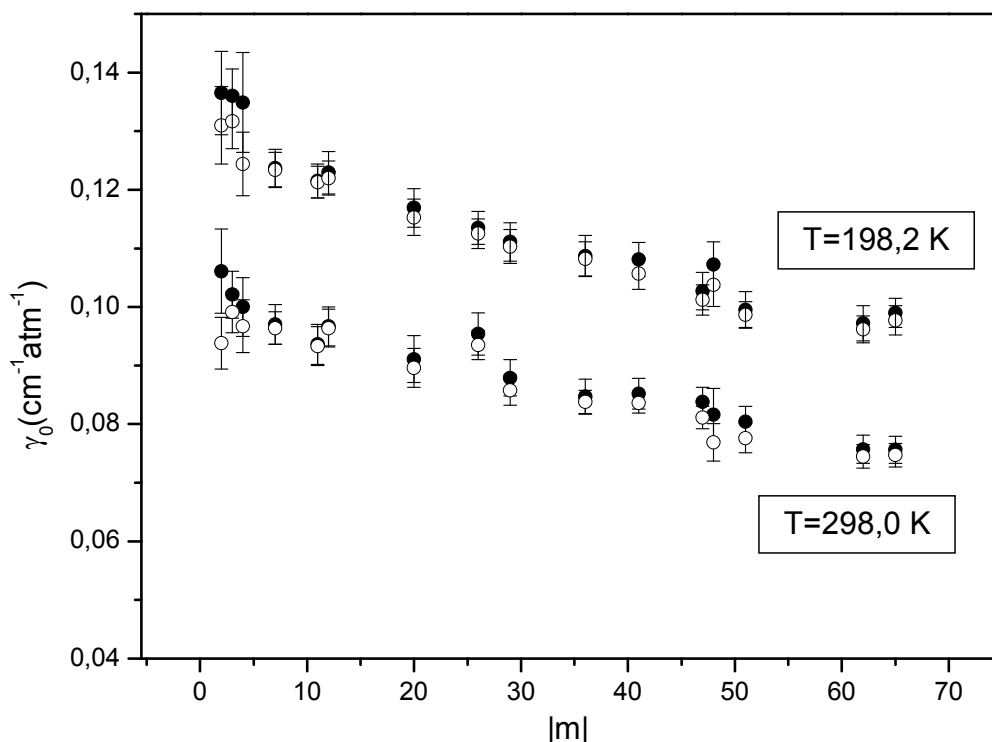


Fig. 6.3 Dépendance rotationnelle des coefficients d'élargissement collisionnel des raies de la bande ν_3 de CS₂ perturbé par Ar, pour 2 températures 298,0 et 198,2 K ; $m = -J$ pour la branche P et $m = J+1$ pour la branche R. Nous avons représenté les résultats issus des modèles de Voigt (○) et de Rautian (●)

Tableau 6. 3 Coefficients d'élargissement collisionnelles de raies de la bande ν_3 de CS_2 perturbé par Ar à 5 températures.

Raie	ω_0 (cm^{-1})	T (K)	γ_0 ($\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)	
			Voigt	Rautian
P(2)	1534,9183	298,0	0,0938±0,0044	0,1061±0,0072
		273,2	0,1021±0,0041	0,1134±0,0061
		248,2	0,1122±0,0053	0,1193±0,0062
		223,2	0,1213±0,0046	0,1319±0,0062
		198,2	0,1310±0,0066	0,1365±0,0071
P(4)	1534,4747	298,0	0,0967±0,0045	0,1000±0,0050
		273,2	0,0993±0,0051	0,1077±0,0056
		248,2	0,1129±0,0047	0,1146±0,0047
		223,2	0,1191±0,0042	0,1243±0,0056
		198,2	0,1244±0,0054	0,1349±0,0085
P(12)	1532,6432	298,0	0,0964±0,0032	0,0967±0,0033
		273,2	0,1006±0,0024	0,1020±0,0031
		248,2	0,1079±0,0026	0,1097±0,0039
		223,2	0,1123±0,0032	0,1128±0,0040
		198,2	0,1220±0,0029	0,1229±0,0036
P(20)	1530,7207	298,0	0,0896±0,0033	0,0911±0,0040
		273,2	0,0944±0,0023	0,0951±0,0028
		248,2	0,1006±0,0028	0,1020±0,0039
		223,2	0,1057±0,0025	0,1063±0,0031
		198,2	0,1153±0,0031	0,1169±0,0033
P(26)	1529,2192	298,0	0,0935±0,0025	0,0954±0,0036
		273,2	0,0959±0,0020	0,0979±0,0031
		248,2	0,0981±0,0022	0,1005±0,0027
		223,2	0,1056±0,0026	0,1074±0,0033
		198,2	0,1125±0,0025	0,1135±0,0028
P(36)	1526,6033	298,0	0,0838±0,0020	0,0847±0,0030
		273,2	0,0872±0,0022	0,0886±0,0033
		248,2	0,0942±0,0021	0,0948±0,0026
		223,2	0,0997±0,0025	0,1014±0,0033
		198,2	0,1082±0,0029	0,1087±0,0035
P(48)	1523,2773	298,0	0,0769±0,0032	0,0816±0,0045
		273,2	0,0809±0,0036	0,0876±0,0041
		248,2	0,0876±0,0036	0,0936±0,0039
		223,2	0,0947±0,0033	0,0981±0,0038
		198,2	0,1038±0,0037	0,1072±0,0039
P(62)	1519,1400	298,0	0,0745±0,0020	0,0757±0,0024
		273,2	0,0780±0,0003	0,0793±0,0023
		248,2	0,0825±0,002	0,0849±0,0033
		223,2	0,0890±0,0021	0,0904±0,0030
		198,2	0,0962±0,0023	0,0972±0,0030

Coefficients d'élargissement collisionnel...

<i>Raie</i>	ω_0 (cm^{-1})	<i>T</i> (K)	γ_0 ($\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)	
			<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>
R(2)	1536,0024	298,0	0,0991±0,0035	0,1021±0,0040
		273,2	0,1056±0,0042	0,1093±0,0038
		248,2	0,1098±0,0049	0,1156±0,0050
		223,2	0,1200±0,0046	0,1234±0,0046
		198,2	0,1317±0,0047	0,1360±0,0046
R(6)	1536,8441	298,0	0,0964±0,0028	0,0970±0,0034
		273,2	0,1007±0,0026	0,1013±0,0033
		248,2	0,1067±0,0022	0,1083±0,0044
		223,2	0,1173±0,0035	0,1174±0,0036
		198,2	0,1234±0,0030	0,1237±0,0032
R(10)	1537,6629	298,0	0,0933±0,0033	0,0936±0,0034
		273,2	0,0983±0,0027	0,0994±0,0035
		248,2	0,0997±0,0045	0,1016±0,0027
		223,2	0,1129±0,0026	0,1141±0,0037
		198,2	0,1213±0,0027	0,1215±0,0029
R(28)	1541,0643	298,0	0,0858±0,0026	0,0879±0,0031
		273,2	0,0904±0,0023	0,0941±0,0033
		248,2	0,0970±0,0025	0,0990±0,0027
		223,2	0,1028±0,0025	0,1040±0,0035
		198,2	0,1103±0,0029	0,1111±0,0033
R(40)	1543,0739	298,0	0,0836±0,0017	0,0852±0,0026
		273,2	0,0865±0,0020	0,0889±0,0021
		248,2	0,0922±0,0021	0,0927±0,0025
		223,2	0,0961±0,0025	0,0966±0,0030
		198,2	0,1057±0,0027	0,1081±0,0029
R(46)	1544,0012	298,0	0,0811±0,0019	0,0838±0,0025
		273,2	0,0828±0,0020	0,0850±0,0021
		248,2	0,0900±0,0021	0,0913±0,0028
		223,2	0,0949±0,0022	0,0961±0,0023
		198,2	0,1012±0,0026	0,1027±0,0032
R(50)	1544,5906	298,0	0,0776±0,0025	0,0804±0,0026
		273,2	0,0832±0,0024	0,0846±0,0028
		248,2	0,0865±0,0033	0,0906±0,0028
		223,2	0,0933±0,0021	0,0947±0,0027
		198,2	0,0987±0,0022	0,0995±0,0031
R(64)	1546,4718	298,0	0,0747±0,0020	0,0756±0,0023
		273,2	0,0782±0,0019	0,0803±0,0031
		248,2	0,0834±0,0020	0,0856±0,0028
		223,2	0,0905±0,0022	0,0926±0,0028
		198,2	0,0977±0,0025	0,0990±0,0025

Remarque: Erreur = 2*DS + 2 ou 3% de γ_0

La comparaison des mesures obtenues pour les 3 gaz perturbateurs montre que les élargissements dépendent fortement du gaz perturbateur considéré. Effectivement, sur le tableau suivant on remarque que l'azote élargit plus que l'oxygène qui à son tour conduit à un plus grand élargissement des raies du CS₂ que l'argon. Ceci se justifie par le fait que les coefficients d'élargissement collisionnel dépendent du potentiel d'interaction entre les différentes molécules, ce qui sera concrétisé quand on aura parlé du calcul théorique considéré pour chaque système dans le chapitre suivant.

Tableau 6.4. Comparaison des coefficients d'élargissement collisionnel du CS₂ perturbé par N₂, O₂ et Ar à 223,2 K ; m=-J pour la branche P et m=J+1 pour la branche R.

$ m $	$\gamma_0(\text{cm}^{-1} \text{ mbar}^{-1})$					
	N_2		O_2		Ar	
	<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>	<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>	<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>
2	0,1454±0,0058	0,1462±0,0072	0,1318±0,0048	0,1357±0,0054	0,1212±0,0048	0,1314±0,0053
3	0,1425±0,0067	0,1432±0,0063	0,1307±0,0048	0,1328±0,0059	0,1200±0,0047	0,1234±0,0047
4	0,1445±0,0063	0,1460±0,0070	0,1299±0,0044	0,1325±0,0052	0,1191±0,0045	0,1245±0,0054
7	0,1414±0,0055	0,1425±0,0079	0,1272±0,0031	0,1282±0,0044	0,1173±0,0034	0,1184±0,0041
11	0,1326±0,0050	0,1329±0,0049	0,1236±0,0041	0,1258±0,0054	0,1128±0,0026	0,1147±0,0043
12	0,1343±0,0060	0,1366±0,0059	0,1216±0,0048	0,1242±0,0036	0,1122±0,0033	0,1137±0,0037
20	0,1301±0,0047	0,1304±0,0049	0,1180±0,0027	0,1184±0,0038	0,1057±0,0025	0,1063±0,0032
26	0,1277±0,0034	0,1286±0,0030	0,1161±0,0030	0,1189±0,0029	0,1056±0,0027	0,1074±0,0035
29	0,1248±0,0039	0,1255±0,0040	0,1154±0,0034	0,1169±0,0042	0,1028±0,0025	0,1051±0,0032
36	0,1197±0,0026	0,1200±0,0027	0,1107±0,0037	0,1113±0,0035	0,0997±0,0026	0,1014±0,0034
41	0,1189±0,0029	0,1212±0,0030	0,1137±0,0030	0,1172±0,0037	0,0961±0,0026	0,0966±0,0032

VI.5. Cas du CS₂ perturbé par l'air

Considérant la composition standard de l'atmosphère terrestre [88], nous avons calculé à partir des coefficients d'élargissement collisionnel mesurés pour les différents constituants les plus importants de l'air, les coefficients d'élargissement collisionnel du disulfure de carbone perturbé par l'air atmosphérique en utilisant la formule d'additivité :

$$\gamma_0^{\text{CS}_2-\text{air}} = 0,7808\gamma_0^{\text{CS}_2-\text{N}_2} + 0,2095\gamma_0^{\text{CS}_2-\text{O}_2} + 0,0093\gamma_0^{\text{CS}_2-\text{Ar}} \quad (6.1)$$

Les résultats de ce calcul se trouvent dans le tableau 6.5 où nous les avons comparés aux coefficients d'élargissement collisionnel de quelques raies du CS₂ mesurés directement en le mélangeant avec de l'air sec pour vérifier jusqu'où va la validité de la formule (6.1). La comparaison montre que si on inclut les erreurs relatives aux coefficients d'élargissement collisionnel, la formule est valable.

Tableau 6.5. Coefficients d'élargissement collisionnels du CS₂ perturbé par l'air, $m=-J$ pour la branche P et $m=J+1$ pour la branche R.

$ m $	T (K)	γ_0 (cm ⁻¹ atm ⁻¹)			
		Calculé à partir de la formule (6.1)		Mesuré directement	
		Voigt	Rautian	Voigt	Rautian
2	298,0	0,1146±0,0053	0,1166±0,0047	-	-
	273,2	0,1230±0,0054	0,1245±0,0055	-	-
	248,2	0,1319±0,0046	0,1335±0,0066	-	-
	223,2	0,1423±0,0056	0,1438±0,0068	-	-
	198,2	0,1566±0,0083	0,1591±0,0083	-	-
3	298,0	0,1147±0,0044	0,1155±0,0043	-	-
	273,2	0,1219±0,0044	0,1226±0,0061	-	-
	248,2	0,1313±0,0049	0,1334±0,0057	-	-
	223,2	0,1398±0,0063	0,1408±0,0062	-	-
	198,2	0,1537±0,0054	0,1568±0,0054	-	-
4	298,0	0,1188±0,0045	0,1196±0,0057	-	-
	273,2	0,1233±0,0045	0,1242±0,0068	-	-
	248,2	0,1370±0,0057	0,1379±0,0062	-	-
	223,2	0,1411±0,0059	0,1429±0,0066	-	-
	198,2	0,1556±0,0066	0,1564±0,0072	-	-
7	298,0	0,1114±0,0046	0,1139±0,0060	0,1095±0,0031	0,1124±0,0032
	273,2	0,1190±0,0040	0,1189±0,0054	0,1158±0,0029	0,1169±0,0038
	248,2	0,1261±0,0042	0,1270±0,0054	0,1241±0,0042	0,1268±0,0044
	223,2	0,1381±0,0050	0,1392±0,0071	0,1334±0,0036	0,1349±0,0050
	198,2	-	-	0,1438±0,0041	0,1461±0,0063
11	298,0	0,1074±0,0040	0,1077±0,0038	-	-
	273,2	0,1141±0,0045	0,1147±0,0046	-	-
	248,2	0,1223±0,0048	0,1231±0,0050	-	-
	223,2	0,1305±0,0048	0,1312±0,0050	-	-
	198,2	0,1432±0,0050	0,1437±0,0050	-	-
12	298,0	0,1113±0,0039	0,1120±0,0049	0,1012±0,0025	0,1120±0,0053
	273,2	0,1160±0,0045	0,1165±0,0048	0,1156±0,0030	0,1183±0,0042
	248,2	0,1253±0,0041	0,1260±0,0043	0,1208±0,0045	0,1252±0,0050
	223,2	0,1314±0,0057	0,1337±0,0054	0,1312±0,0046	0,1343±0,0058
	198,2	0,1430±0,0051	0,1432±0,0050	0,1430±0,0054	0,1447±0,0054
20	298,0	0,1056±0,0034	0,1063±0,0040	-	-
	273,2	0,1113±0,0036	0,1116±0,0039	-	-
	248,2	0,1178±0,0037	0,1181±0,0040	-	-
	223,2	0,1273±0,0043	0,1276±0,0045	-	-
	198,2	0,1357±0,0053	0,1362±0,0054	-	-

$ m $	$T (K)$	$\gamma_0 (cm^{-1} atm^{-1})$			
		<i>Calculé à partir de la formule (6.1)</i>		<i>Mesuré directement</i>	
		<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>	<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>
26	298,0	0,1042±0,0026	0,1055±0,0027	-	-
	273,2	0,1085±0,0033	0,1093±0,0039	-	-
	248,2	0,1172±0,0028	0,1192±0,0030	-	-
	223,2	0,1250±0,0033	0,1263±0,0030	-	-
	198,2	0,1325±0,0035	0,1334±0,0038	-	-
29	298,0	0,1003±0,0024	0,1007±0,0026	-	-
	273,2	0,1067±0,0027	0,1081±0,0026	-	-
	248,2	0,1144±0,0031	0,1151±0,0034	-	-
	223,2	0,1226±0,0038	0,1234±0,0040	-	-
	198,2	0,1301±0,0034	0,1305±0,0034	-	-
36	298,0	0,0978±0,0029	0,0988±0,0031	-	-
	273,2	0,1033±0,0025	0,1047±0,0026	-	-
	248,2	0,1123±0,0027	0,1133±0,0034	-	-
	223,2	0,1176±0,0028	0,1180±0,0029	-	-
	198,2	-	-	-	-
41	298,0	0,0987±0,0025	0,1004±0,0034	-	-
	273,2	0,1031±0,0026	0,1043±0,0032	-	-
	248,2	0,1096±0,0025	0,1105±0,0029	-	-
	223,2	0,1176±0,0029	0,1201±0,0031	-	-
	198,2	0,1265±0,0035	0,1286±0,0039	-	-
47	298,0	0,0945±0,0022	0,0956±0,0028	0,0935±0,0028	0,0953±0,0028
	273,2	0,1005±0,0028	0,1017±0,0032	0,0994±0,0038	0,1027±0,0026
	248,2	0,1070±0,0024	0,1078±0,0027	0,1055±0,0028	0,1072±0,0032
	223,2	0,1143±0,0028	0,1151±0,0031	0,1141±0,0031	0,1156±0,0033
	198,2	0,1236±0,0030	0,1242±0,0030	0,1234±0,0031	0,1250±0,0038
51	298,0	0,0919±0,0021	0,0925±0,0025	-	-
	273,2	0,0986±0,0028	0,0999±0,0032	-	-
	248,2	0,1038±0,0026	0,1057±0,0036	-	-
	223,2	0,1138±0,0030	0,1144±0,0034	-	-
	198,2	0,1217±0,0028	0,1221±0,0033	-	-
62	298,0	0,0891±0,0022	0,0894±0,0025	0,0836±0,0064	0,0907±0,0052
	273,2	0,0947±0,0023	0,0951±0,0025	0,0934±0,0028	0,0961±0,0035
	248,2	0,1005±0,0025	0,1010±0,0026	0,1002±0,0031	0,1022±0,0024
	223,2	0,1079±0,0028	0,1084±0,0035	0,1077±0,0044	0,1096±0,0033
	198,2	0,1174±0,0034	0,1181±0,0036	0,1155±0,0051	0,1176±0,0054

Remarque: Erreur sur les coefficients mesurés = 2xDS + 2 ou 3% de γ_0

VI.6. Cas de l'auto élargissement du CS₂

A côté de la détermination de la dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel du disulfure de carbone perturbé par l'air, nous avons mesuré les coefficients d'auto élargissement de 34 raies dans les branches P et R de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS₂.

Considérant que la seule étude de l'auto perturbation du CS₂ trouvée dans la littérature est celle faite par G. Blanquet *et al* (1999) [28] pour deux raies seulement, nous avons jugé bon d'étendre la liste de raies étudiées afin de pouvoir déterminer le type d'interaction entre les molécules de CS₂ et au besoin, pouvoir calculer le coefficient d'auto élargissement collisionnel pour n'importe quelle raie à température ambiante et ainsi retirer cette contribution lors des études des élargissements collisionnels dus aux gaz étrangers.

Ces raies considérées, de nombre quantique J s'étendant de la P(78) à la R(56) en passant par la P(2) et la R(14) se trouvent dans la région spectrale entre 857 et 888 cm⁻¹ de la bande $\nu_3 - \nu_1$. Nous avons voulu connaître la dépendance rotationnelle de ces coefficients d'auto élargissement collisionnel et le résultat se retrouve sur la figure suivante tandis que dans le tableau suivant nous avons donné les différents coefficients d'auto élargissement du CS₂.

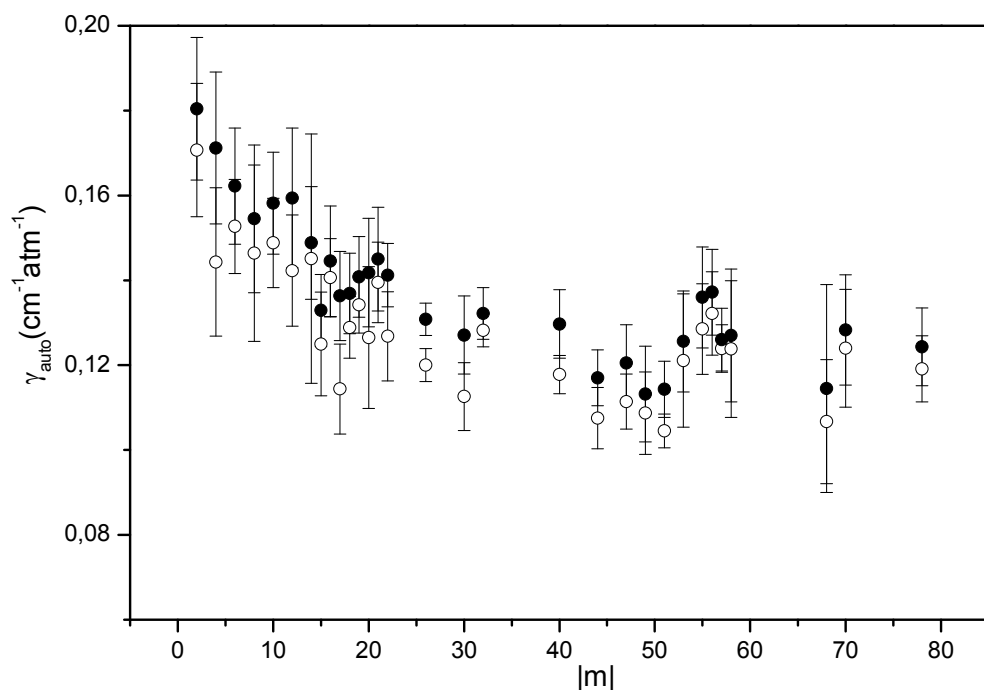


Fig.6.4. Dépendance rotationnelle des coefficients d'auto élargissement collisionnel des raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS₂ à température ambiante ; $|m|$ étant tel que $m = -J$ pour la branche P et $m = J+1$ pour la branche R. Nous avons représenté les résultats issus des modèles de Rautian (●) et de Voigt(○)

Tableau 6.6. Auto élargissements de raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ de CS_2 pour la température ambiante

Raie	ω_0 (cm^{-1})	γ_0 ($cm^{-1} atm^{-1}$)	
		Voigt	Rautian
P(2)	876,9192	0,1707±0,0157	0,1804±0,0168
P(4)	876,4777	0,1443±0,0175	0,1712±0,0179
P(6)	876,0318	0,1527±0,0111	0,1622±0,0137
P(8)	875,5814	0,1464±0,0208	0,1545±0,0174
P(10)	875,1266	0,1488±0,0105	0,1582±0,0120
P(12)	874,6673	0,1423±0,0131	0,1594±0,0165
P(14)	874,2036	0,1451±0,0294	0,1488±0,0133
P(16)	873,7354	0,1406±0,0092	0,1445±0,0013
P(18)	873,2628	0,1289±0,0073	0,1369±0,0095
P(20)	872,7858	0,1265±0,0167	0,1418±0,0128
P(22)	872,3044	0,1268±0,0105	0,1412±0,0075
P(26)	871,3282	0,1200±0,0039	0,1308±0,0038
P(28)	870,8334	0,1564±0,0200	0,1580±0,0203
P(30)	870,3343	0,1126±0,0080	0,1271±0,0092
P(32)	869,8307	0,1282±0,0039	0,1322±0,0061
P(40)	867,7724	0,1178±0,0045	0,1297±0,0081
P(44)	866,7168	0,1075±0,0072	0,1170±0,0066
P(56)	863,4451	0,1323±0,0100	0,1387±0,0101
P(58)	862,8845	0,1238±0,0161	0,1270±0,0157
P(60)	862,3196	0,1457±0,0090	0,1460±0,0083
P(68)	860,0165	0,1067±0,0146	0,1145±0,0245
P(70)	859,4299	0,1240±0,0139	0,1283±0,0130
P(78)	857,0403	0,1191±0,0078	0,1243±0,0092
R(14)	880,4915	0,1250±0,0122	0,1329±0,0085
R(16)	880,8905	0,1144±0,0106	0,1363±0,0105
R(18)	881,2851	0,1342±0,0066	0,1408±0,0095
R(20)	881,6751	0,1395±0,0095	0,1450±0,0122
R(22)	882,0608	0,1392±0,0293	0,1517±0,0239
R(46)	886,3383	0,1114±0,0065	0,1205±0,0090
R(48)	886,6656	0,1087±0,0097	0,1132±0,0113
R(50)	886,9885	0,1045±0,0040	0,1143±0,0066
R(52)	887,3068	0,1211±0,0157	0,1256±0,0119
R(54)	887,6206	0,1285±0,0107	0,1360±0,0119
R(56)	887,9300	0,1239±0,0056	0,1260±0,0074

Remarque : Erreur = 2xDS + 2 ou 3% de γ_0

Les résultats que nous venons d'exposer sont ceux que nous avons déterminés au laboratoire, utilisant les techniques et le dispositif expérimental tels que déjà décrits. Néanmoins, dans l'atmosphère règnent des conditions éventuellement différentes de celles qui régnaient dans le laboratoire lors de la prise de nos spectres et en plus les profils verticaux à ajuster ne sont pas faits uniquement de raies étudiés au laboratoire. Ainsi, il faut chercher un moyen de pouvoir extrapoler nos résultats, et pour ce faire nous confrontons nos résultats à ceux déterminés théoriquement, pour avoir une idée du potentiel d'interaction entre les différents systèmes considérés d'une part et d'autre part pour pouvoir déterminer d'une façon exhaustive les coefficients d'élargissement collisionnels ; ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

CHAP.VII. DETERMINATION THEORIQUE DES LARGEURS COLLISIONNELLES DU DISULFURE DE CARBONE

VII.1. Introduction

Ces dernières années, de nombreuses avancées ont été faites dans le domaine de la spectroscopie infrarouge grâce aux spectromètres de grande résolution et aux outils informatiques très puissants. Parallèlement, la modélisation de l'interaction entre les molécules n'a cessé de se développer, si bien que les progrès expérimentaux aussi bien que théoriques restent toujours un sujet d'actualité.

En effet, les questions comme quelle est la forme véritable d'une raie, quelle technique doit être utilisée pour calculer les paramètres de raies exacts, quelle procédure expérimentale est à mettre en jeu ou quels paramètres retenir dans les bases de données, restent toujours d'actualité et conduisent à une collaboration étroite entre théoriciens, expérimentateurs et atmosphéristes.

Si la théorie d'impact proposée par Lorentz en 1906 et développée au chapitre III, donne une bonne représentation du profil, elle ne parvient cependant pas à expliquer la dépendance rotationnelle observée dans l'élargissement collisionnel des raies d'absorption moléculaires qui transparaît aux figures 6.1, 6.2, 6.3 et 6.4.

C'est ainsi que bon nombre de théoriciens se sont mis à la recherche d'un formalisme qui reproduirait le mieux possible les observations en la matière. Effectivement, il a été proposé des approches purement classiques [89] -qui sont en principe loin de la réalité- et purement quantiques [90], plus réalistes mais qui ne sont cependant pas applicables à la plupart des systèmes moléculaires vu leur grand nombre d'états rovibrationnels peuplés [91].

Voulant chercher un compromis entre ces deux types d'approche, Anderson (1949) [92] proposa un formalisme, amélioré par C. J. Tsao et B. Curnutte (1962) en ce qu'il est convenu d'appeler formalisme Anderson-Tsao-Curnutte (ATC) [93]. Il s'agit d'un formalisme semi-classique où la trajectoire des molécules est traitée classiquement et les degrés de liberté interne (rotation et vibration) sont traités d'une façon quantique ; le détail de ce formalisme peut être consulté à l'annexe A.1.1.

L'amélioration essentielle apportée par le travail d'Anderson réside dans la prise en compte de la notion de relaxation rotationnelle due essentiellement à l'interaction entre les molécules optiquement actives et les molécules perturbatrices et qui a permis de rendre compte de la dépendance des coefficients d'élargissement collisionnel vis-à-vis de la rotation.

Comme on l'a déjà souligné au chapitre III, les collisions entre deux molécules peuvent être caractérisées par des transferts d'énergie interne et externe aussi bien que par les transitions de la molécule optiquement active d'un sous niveau rotationnel à un autre sous niveau rotationnel plus ou moins excité auquel cas on parle de collisions inélastiques.

Le modèle ATC a été amélioré physiquement par D. Robert et J. Bonamy (1979) [94] pour donner le formalisme de Robert et Bonamy (R-B) dont les détails se retrouvent à l'annexe A.1.3. L'amélioration consiste notamment à tenir compte des trajectoires plus réalistes au voisinage de la collision, à inclure dans le modèle les interactions autres qu'électrostatiques et à considérer les interactions à courtes et à moyennes portées. C'est dans le cadre de ce dernier formalisme que nous nous sommes placés lors du calcul théorique des coefficients d'élargissement collisionnel du CS₂.

En effet, le calcul théorique des coefficients d'élargissement collisionnel du disulfure de carbone perturbé par l'azote, l'oxygène et par l'argon ou de l'auto élargissement collisionnel a été effectué par le Dr. Jean-Pierre Bouanich de l'Université de Paris-Sud à Orsay et se base sur le formalisme semi-classique Robert-Bonamy ; moyennant cependant quelques modifications pour bien l'adapter à nos systèmes.

Les résultats théoriques sont confrontés à ceux mesurés expérimentalement -qui ont été exposés au chapitre VI- afin d'établir les potentiels intermoléculaires pour les systèmes considérés et de pouvoir ainsi compléter nos résultats pour les raies non considérées lors de l'étude en laboratoire.

VII.2. Disulfure de carbone perturbé par l'azote

Le premier calcul théorique des coefficients d'élargissement du disulfure de carbone perturbé par l'azote à température ambiante [36] s'est basé sur la théorie semi-classique de Robert et Bonamy qui implique comme potentiel intermoléculaire, le potentiel atome-atome en plus des interactions électrostatiques de façon qu'on ait :

$$V = V_{a-a} + V_{\text{elect}} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + V_{Q_1Q_2} + V_{Q_1\Phi_2} + V_{\Phi_1Q_2} + V_{\Phi_1\Phi_2} \quad (7.1)$$

où Q et Φ représentent les moments quadripolaire et hexadécapolaire des deux molécules, ϵ_{ij} et σ_{ij} les paramètres de Lennard-Jones (LJ) pour l'interaction de l'atome i de la molécule 1 (CS₂) et l'atome j de la molécule 2 (N₂) et r_{ij} est la distance entre les atomes. Ce potentiel peut être exprimé en termes de distances intermoléculaires et des harmoniques sphériques appartenant à chaque

molécule. Le modèle de la trajectoire considéré inclut l'influence du potentiel isotrope $V_{\text{iso}}(r) \equiv U_{000}(r)$ ajusté au potentiel LJ_{m-n} ($m \geq 6, n \geq 12$) dans les équations du mouvement et de conservation de l'énergie à la distance de plus courte approche r_c . Ils ont considéré la trajectoire rectiligne « équivalente » parcourue à la vitesse relative apparente v'_c donnée en fonction de la force dérivant du potentiel isotrope au point de plus courte approche.

Pour cela, comme le potentiel qui règne dans le mélange gazeux n'est pas connu à priori, au cours de cette étude G. Blanquet *et al* (1999) [36] ont essayé différentes contributions. Ils ont en premier lieu considéré la seule interaction quadripolaire dont on est quasi sûr et ont remarqué que cela donnait de très faibles coefficients d'élargissement, ils ont ensuite inclus les contributions hexadécapolaires mais là aussi ils ont remarqué que les valeurs bien que plus grandes que les précédentes restaient inférieures à celles trouvées expérimentalement. Ainsi, ils ont ajouté aux contributions électrostatiques les contributions atome-atome comme le propose le modèle R-B [95], pour tenir compte des interactions à courte portée. Ils ont constaté que le modèle aboutit à une surestimation des résultats théoriques pour $|m| < 40$ et une sous-estimation des résultats théoriques pour $|m| > 60$ par rapport aux valeurs expérimentales et cela qu'on inclut ou pas les interactions hexadécapolaires.

On a émis une hypothèse comme quoi ce comportement, étant le même que celui observé par J.-P. Bouanich *et al* (1998) [96] lors de l'étude de l'élargissement des raies de l'OCS par N_2 et O_2 , serait dû d'une part aux insuffisances de l'additivité supposée dans le modèle atome-atome [97] et dans les règles de combinaison utilisées pour déterminer ε_{ij} et σ_{ij} ; et d'autre part, qu'il serait dû au fait que le modèle atome-atome quoique plus réaliste, ne donnerait pas un traitement correct des interactions de dispersion à courte portée. Ainsi, ces auteurs ont été amenés à considérer le principal terme de l'énergie de dispersion anisotrope de Tipping-Herman [98] pour tenir compte des interactions à courte portée comme l'avaient fait Bouanich *et al* [99] et déjà proposé par J.-P. Bouanich [100]. Ici l'influence du moment hexadécapolaire est pratiquement négligeable comme l'avaient déjà remarqué D. Robert et J. Bonamy [94] dans le cas des molécules linéaires. Ceci leur a donné des valeurs calculées en bon accord avec celles mesurées.

En se basant sur ce résultat, nous nous sommes placés alors dans le cadre du formalisme semi-classique R-B pour calculer les coefficients d'élargissement collisionnel du disulfure de carbone perturbé par l'azote aux températures expérimentales de 298,0 ; 273,2 ; 248,2 ; 223,2 et 198,2 K. Pour cela, nous avons considéré que le coefficient d'élargissement est donné par :

$$\gamma_0 = \frac{n\bar{v}}{2\pi c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty 2\pi b S(b, J_2) db \quad (7.2)$$

avec n qui est la densité des molécules perturbatrices, $\bar{v}$ est la vitesse relative, ρ_{J_2} le facteur de Boltzmann pour le niveau J_2 de la molécule perturbatrice (l'azote) incluant le facteur de spin nucléaire $\left[(-1)^{J_2} + 3\right]/2$ et $S(b)$ est la partie réelle de la section efficace différentielle et est donnée par :

$$S(b) = 1 - \exp\left[-\left(\ell_1 \ell_2 S_{2,i}^{\text{outer}} + \ell_1 \ell_2 S_{2,f}^{\text{outer}} + \ell_1 \ell_2 S_2^{\text{middle}}\right)\right] db \quad (7.3)$$

où $S_{2,i}^{\text{outer}}, S_{2,f}^{\text{outer}}, S_2^{\text{middle}}$ sont les termes d'ordre 2 du développement de la fonction d'interruption $S(b)$; ℓ_1 et ℓ_2 représentent l'ordre des harmoniques sphériques pour la molécule active (1) et la molécule perturbatrice (2).

Le potentiel intermoléculaire anisotrope considéré implique, en plus de l'interaction électrostatique quadripôle-quadripôle, une contribution de dispersion comme l'avaient fait Blanquet *et al* (1999) [36], tel que :

$$V_A = V_e + V_d = V_{Q_1 Q_2} - 4\epsilon A_2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 P_2(\cos\theta) \quad (7.4)$$

où l'indice 1 se rapporte à la molécule de CS_2 et 2 à celle de N_2 ; Q_1 et Q_2 sont les moments quadripolaires de ces deux molécules ; A_2 est un paramètre ajustable ici pris égal à 0,3 et qui met en exergue l'influence de la contribution de dispersion à l'élargissement de raies ; P_2 est le polynôme de Legendre de 2nd ordre et θ est l'angle formé entre l'axe de la molécule de CS_2 et l'axe intermoléculaire.

La trajectoire réelle est remplacée, au voisinage de la distance de plus courte approche, par la trajectoire rectiligne « équivalente » approchée par un potentiel isotrope de Lennard-Jones (n-m) [101]. Les valeurs considérées pour les constantes rotationnelles B et D des niveaux vibrationnel fondamental et v_3 , pour les moments quadripolaires de CS_2 et de N_2 ainsi que pour les paramètres de LJ pour la paire moléculaire $\text{CS}_2 - \text{N}_2$ - dérivés de ceux du CS_2 et du N_2 en utilisant les règles de combinaison ($\epsilon = (\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2}$, $\sigma = \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)$) - sont données dans le tableau 7.1.

Les moments quadripolaires utilisés sont ceux calculés par G.L. Gutsev *et al* (1998) [102] et par W.H. Flygare *et al* (1971) [103] tandis que les paramètres de Lennard-Jones sont ceux déterminés par S.V. Churakov *et al* (2001) [104].

Tableau 7.1 Paramètres utilisés dans le calcul des coefficients d'élargissement collisionnel de la bande ν_3 du CS_2 perturbé par N_2

Molécule	$B_i (\text{cm}^{-1})$	$B_f (\text{cm}^{-1})$	$D_i (10^{-8} \text{cm}^{-1})$	$Q (\text{D} \cdot \text{\AA})$	$\varepsilon (\text{K})$	$\sigma (\text{\AA})$
CS_2	0,10912604	0,10841327	1,17678	3,63	420,7	4,495
N_2	1,989622	-	576,3	-1.4	96,20	3,615

Les coefficients d'élargissement collisionnel du système considéré ont été calculés en incluant la contribution de N_2 dans l'état fondamental avec J_2 allant jusqu'à 40, pondérés par les facteurs de Boltzmann et du spin nucléaire. Un bon accord entre les valeurs mesurées et calculées est obtenu pour toutes les températures comme on peut le voir sur la figure suivante où nous avons représenté les résultats pour deux températures.

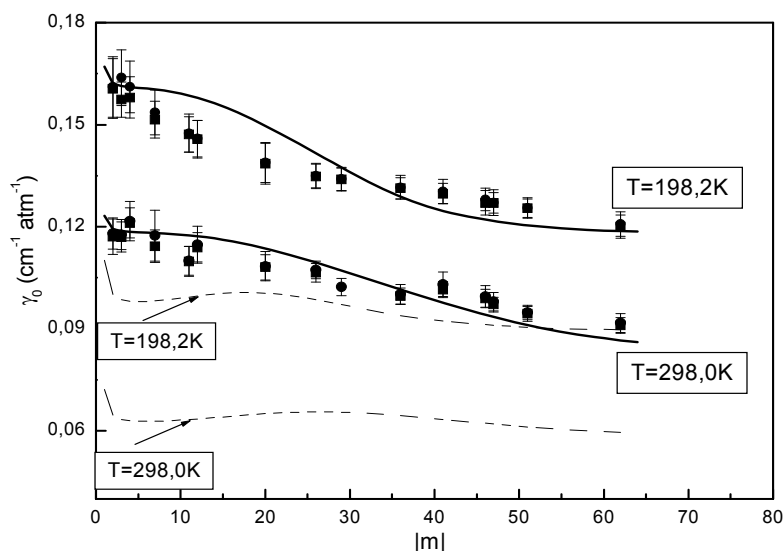


Fig.7.6 Coefficients d'élargissement collisionnel, mesurées et calculées, de raies de la bande ν_3 du CS_2 perturbé par N_2 ; $|m|$ étant tel que $m=-J$ pour la branche P et $m=J+1$ pour la branche R. Nous avons représenté, à 298,0 et 198,2 K, les valeurs expérimentales ainsi que les erreurs y relatives issues des modèles de Voigt (■) et de Rautian (●) et les valeurs calculées sur base du potentiel défini par (7.4) (ligne continue) et sur base du potentiel quadripolaire électrique (pointillés).

VII.3. Disulfure de carbone perturbé par l'oxygène

Ch. Lerot *et al* [38] ont utilisé le même raisonnement que précédemment et ont calculé à température ambiante, les coefficients d'élargissement collisionnel de CS_2 perturbé par l'oxygène. Pour cela, ils ont considéré la seule interaction quadripolaire et ont remarqué que cela donnait de

très faibles coefficients d'élargissement par rapport à ceux mesurés, ils ont ensuite inclus les contributions hexadécapolaires ; ce qui a amené une légère mais pas suffisante amélioration. Ils ont ensuite tenu compte des interactions à courte portée comme proposé par J. Bonamy *et al* [95] et ils ont constaté une surestimation des résultats théoriques pour $|m| < 40$ et une sous-estimation des résultats théoriques pour $|m| < 50$ par rapport aux valeurs expérimentales et cela qu'on inclut ou non les interactions hexadécapolaires. Ils ont alors été amenés à considérer le même potentiel anisotrope simplifié que celui utilisé dans le cas du système CS₂ - N₂ ; ce qui leur a donné des résultats satisfaisants.

En s'appuyant sur les conclusions de cette étude, nous avons calculé, aux températures expérimentales, les élargissements des raies de la bande ν_3 du CS₂ dus à O₂. Pour cela, nous nous sommes placés dans le cadre du formalisme semi-classique R-B dans lequel les coefficients d'élargissement sont donnés comme précédemment par la formule :

$$\gamma_0 = \frac{n\bar{v}}{2\pi c} \sum_{j_2} \rho_{j_2} \int_0^\infty 2\pi b \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\ell_1 \ell_2 S_{2,i}^{\text{outer}} + \ell_1 \ell_2 S_{2,f}^{\text{outer}} + \ell_1 \ell_2 S_2^{\text{middle}} \right) \right] \right\} db \quad (7.5)$$

Ici les différents paramètres sont définis de la même manière que précédemment sauf qu'il faut considérer les paramètres de l'oxygène au lieu de ceux de l'azote. Les paramètres de Lennard-Jones ajustant la partie isotrope du potentiel sont calculés, en utilisant les règles de combinaison, à partir de ceux de CS₂ et d'O₂ qui se retrouvent dans le tableau 7.2 où nous pouvons aussi trouver les moments quadripolaires et les constantes rotationnelles utilisés dans le calcul. Les moments quadripolaires de CS₂ et d'O₂ proviennent respectivement des références [98] et [102] tandis que les paramètres de Lennard-Jones proviennent des références [104] et [105].

Tableau 7.2 Paramètres utilisés dans le calcul des coefficients d'élargissement collisionnel de raies de la bande ν_3 de CS₂ perturbé par O₂

Molécule	$B_i (\text{cm}^{-1})$	$B_f (\text{cm}^{-1})$	$D_i (10^{-8} \text{cm}^{-1})$	$Q (\text{D} \cdot \text{\AA})$	$\varepsilon (\text{K})$	$\sigma (\text{\AA})$
CS ₂	0,10912604	0,10841327	1,17678	3,63	420,7	4,495
O ₂	1,437654	-	483,7	-0,40	117,7	3,507

Le calcul a été similaire à celui fait pour le cas de l'azote comme gaz perturbateur (même potentiel d'interaction) où nous avons inclus les contributions d'O₂ dans l'état fondamental avec

les valeurs de J_2 allant jusqu'à 51 qui étaient pondérés par les facteurs de Boltzmann et de spin

$$\text{nucléaire } f(J_2) = \frac{1 - (-1)^{J_2}}{2}.$$

Le paramètre ajustable A_2 , correspondant approximativement à l'anisotropie du CS_2 était égal à 0,25 et le résultat est rapporté à la figure suivante qui fait ressortir un bon accord entre les résultats théoriques et ceux mesurés en notre laboratoire.

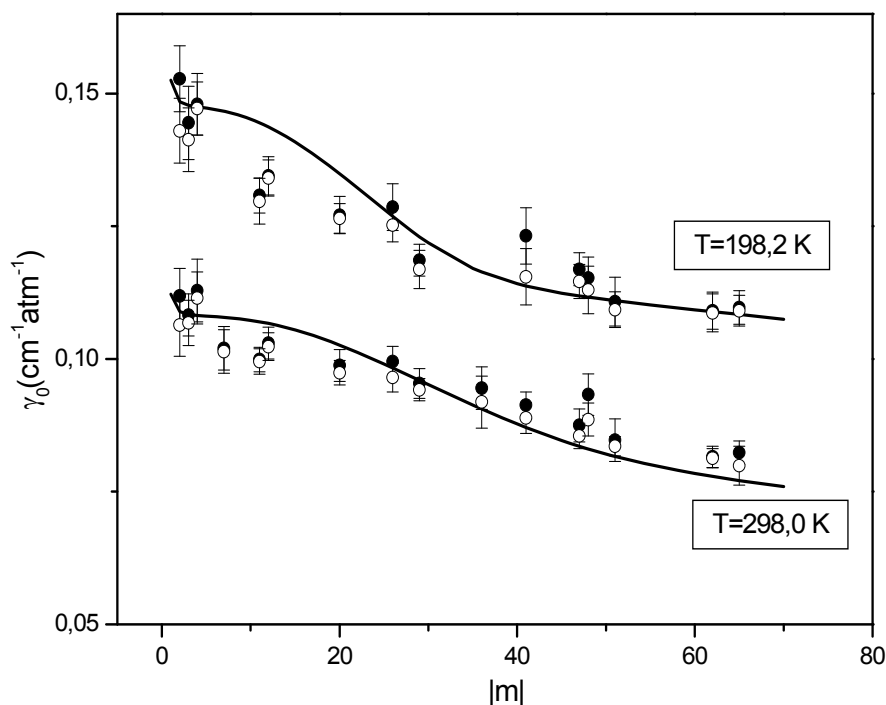


Fig.7.7 Coefficients d'élargissement collisionnel de raies de la bande ν_3 du CS_2 perturbé par O_2 à 298,0 et 198,2 K ; $|m|$ étant tel que $m=-J$ pour la branche P et $m=J+1$ pour la branche R. On a représenté les valeurs expérimentales ainsi que les erreurs y relatives pour les modèles de Rautian (●) et de Voigt (○) ainsi que les valeurs calculées (en ligne continue).

VII.4. Disulfure de carbone perturbé par l'argon

La complémentarité entre les valeurs théoriques et expérimentales a fait que le potentiel d'interaction du système $\text{CS}_2\text{-Ar}$ soit étudié pour la première fois dans ce travail. En effet, comme nous l'avons signifié au chapitre précédent, on a toujours ignoré l'importance de la contribution de l'argon dans l'élargissement collisionnel des raies du CS_2 par l'air et l'absence des coefficients d'élargissement collisionnel expérimentaux implique celle de ceux calculés théoriquement.

Comme pour les autres systèmes sus-mentionnés, nous avons procédé par la méthode de l'essai et erreur pour pouvoir déterminer le type d'interaction qui règne entre les molécules du CS_2

et les atomes d'argon. Et c'est à ce moment-ci que nos mesures de laboratoire, sensées reproduire les conditions atmosphériques, jouent un rôle important.

En effet, en se plaçant dans le cadre du formalisme semi-classique de R-B, nous avons calculé les coefficients d'élargissement collisionnel à l'aide de la formule :

$$\gamma_0 = \frac{n\bar{v}}{2\pi c} \int_0^\infty 2\pi b \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\ell_1 S_{2,i}^{\text{outer}} + \ell_1 S_{2,f}^{\text{outer}} + \ell_1 S_2^{\text{middle}} \right) \right] \right\} db \quad (7.6)$$

où $S_{2,i}^{\text{outer}}$, $S_{2,f}^{\text{outer}}$, S_2^{middle} sont définis comme précédemment et ℓ_1 est l'ordre de l'harmonique sphérique considéré pour le CS₂.

Comme il n'y a pas d'interaction quadripôle-quadripôle, le premier potentiel considéré implique les interactions atome-atome de Lennard-Jones, comme le veut le modèle R-B, tel que :

$$V_{a-a} = \sum_{ij} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (7.7)$$

où ε_{ij} et σ_{ij} sont les paramètres de LJ pour l'interaction de l'atome i du CS₂ et l'atome j d'Ar et r_{ij} est la distance entre ces atomes. En développant r_{ij} en série de puissance de la distance intermoléculaire r , ce potentiel peut être exprimé en termes de distances intramoléculaires r_{i1} (distance de chaque atome i au centre de masse du CS₂) et des harmoniques sphériques $Y_{\ell_1}^m$ appartenant au CS₂. La trajectoire rectiligne « équivalente » considérée [102] inclut l'influence du potentiel isotrope pris comme la moyenne sphérique du modèle atome-atome $U_{000}(r)$ [106] et ajusté par un potentiel Lennard-Jones.

Les paramètres atome-atome ε_{ij} et σ_{ij} pour les interactions C-Ar et S-Ar sont calculés en utilisant les règles de combinaison habituelles $\varepsilon = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2}$ et $\sigma = \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)$; à partir des paramètres de LJ déterminés dans [107] pour l'interaction Ar-Ar, à partir de CO₂ dans [108] pour C-C et ceux rapportés dans [97]. Les paramètres du potentiel atome-atome, les paramètres de LJ ε , σ , m , n ajustant $U_{000}(r)$ et les distances intermoléculaires r_{i1} du CS₂ sont repris dans le tableau 7.3 tandis que les constantes rotationnelles du CS₂ dans les états vibrationnels 00⁰0 et 000⁰1 sont donnés dans le tableau 7.4.

Tableau.7.3 Paramètres utilisés dans le calcul des coefficients d'élargissement collisionnel de la bande ν_3 de CS_2 perturbé par l'Ar.

$\varepsilon_{ij} (K)$	$\sigma_{ij} (\text{\AA})$	$\varepsilon (K)$	$\sigma (\text{\AA})$	m	n	$r_{li} (\text{\AA})$
$\varepsilon_{\text{C-Ar}} = 91,27$	$\sigma_{\text{C-Ar}} = 3,251$	135,89	4,349	6,30	15,40	$ r_{\text{CS}} = 1,554^a$
$\varepsilon_{\text{C-Ar}} = 136,37$	$\sigma_{\text{S-Ar}} = 3,602$	-	-	-	-	-

^a [109]

Tableau.7.4. Constantes rotationnelles du CS_2 dans les états vibrationnels fondamental et ν_3

Molécule	$B_0 (\text{cm}^{-1})$	$B_3 (\text{cm}^{-1})$	$D_0 (10^{-8} \text{cm}^{-1})$	$D_3 (10^{-8} \text{cm}^{-1})$	$\varepsilon_m (K)$	$\sigma_m (\text{\AA})$
CS_2	0,10912604 ^a	0,10841327 ^b	1,17678 ^a	1,17656 ^b	420,7 ^c	4,495 ^c
Ar	—	—	—	—	117,7 ^d	3,504 ^d

^a [110]; ^b [111]; ^c [104]; ^d [107].

Avec ce potentiel, les coefficients calculés pour la température ambiante surestiment ceux mesurés pour $m < 45$ comme nous pouvons le voir sur la figure 7.8. Ce comportement est comparable à celui déjà observé par G. Blanquet *et al.* [36] et Ch. Lerot *et al.* [38] et serait dû à l'additivité dans le modèle atome-atome [97] avec probablement des paramètres de LJ utilisés pour S qui sont très grands ; cependant à notre connaissance, il n'y a pas d'autres données disponibles pour ces paramètres.

Comme deuxième tentative, nous avons considéré un potentiel semi empirique qui implique l'addition au potentiel isotrope de LJ, la contribution anisotrope de dispersion [36] tel que le potentiel total soit :

$$V_{\text{LJD}}(r, \theta) = 4\varepsilon_m \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_m}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_m}{r} \right)^6 \right] - A_2 \left(\frac{\sigma_m}{r} \right)^6 P_2(\cos \theta) \right\} \quad (7.8)$$

où A_2 , P_2 sont respectivement le paramètre ajustable et le polynôme de Legendre de 2nd ordre, θ est l'angle entre l'axe du CS_2 et l'axe intermoléculaire.

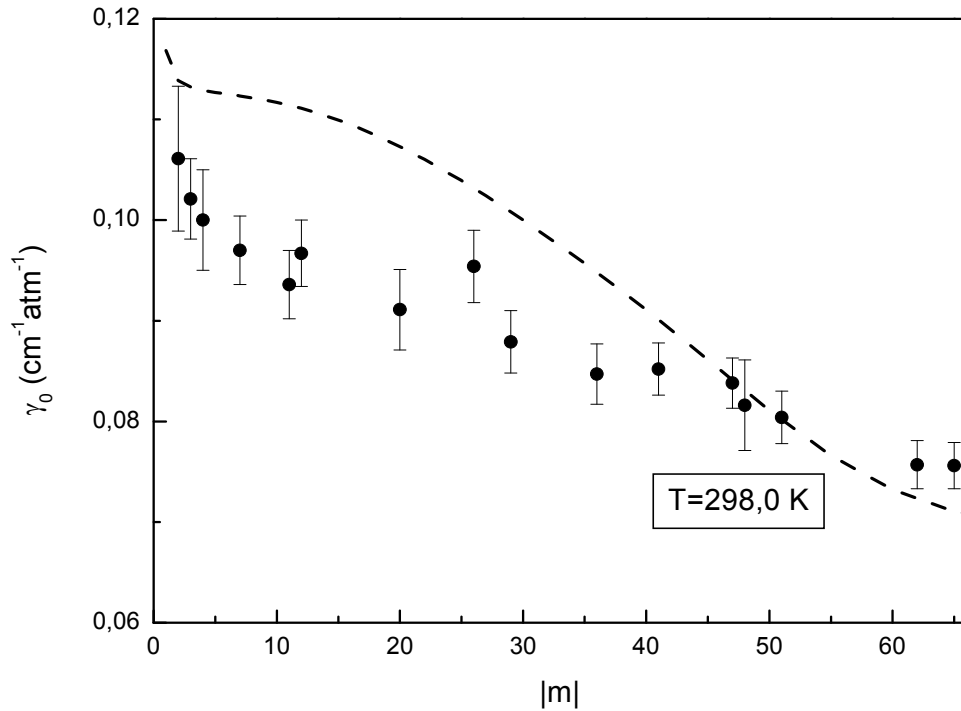


Fig.7.8 Coefficients d'élargissement collisionnel, à température ambiante, des raies de la bande ν_3 de CS_2 perturbé par l'argon, $m=-J$ pour la branche P et $m=J+1$ pour la branche R. Ici nous avons représenté les valeurs expérimentales issues du modèle de Rautian (●) ainsi que les erreurs y relatives et les valeurs calculées (en pointillés) en utilisant le potentiel défini par Eq.(7.7).

Les paramètres de LJ (ϵ_m et σ_m) sont déterminés à partir de ceux du CS_2 et de l'Ar donnés dans le tableau 7.4. En considérant $A_2 = 0,25$, valeur correspondant approximativement au coefficient d'anisotropie de polarisabilité du CS_2 , on obtient un accord plus ou moins raisonnable entre les valeurs calculées et mesurées comme nous l'avons montré à la figure suivante pour deux températures.

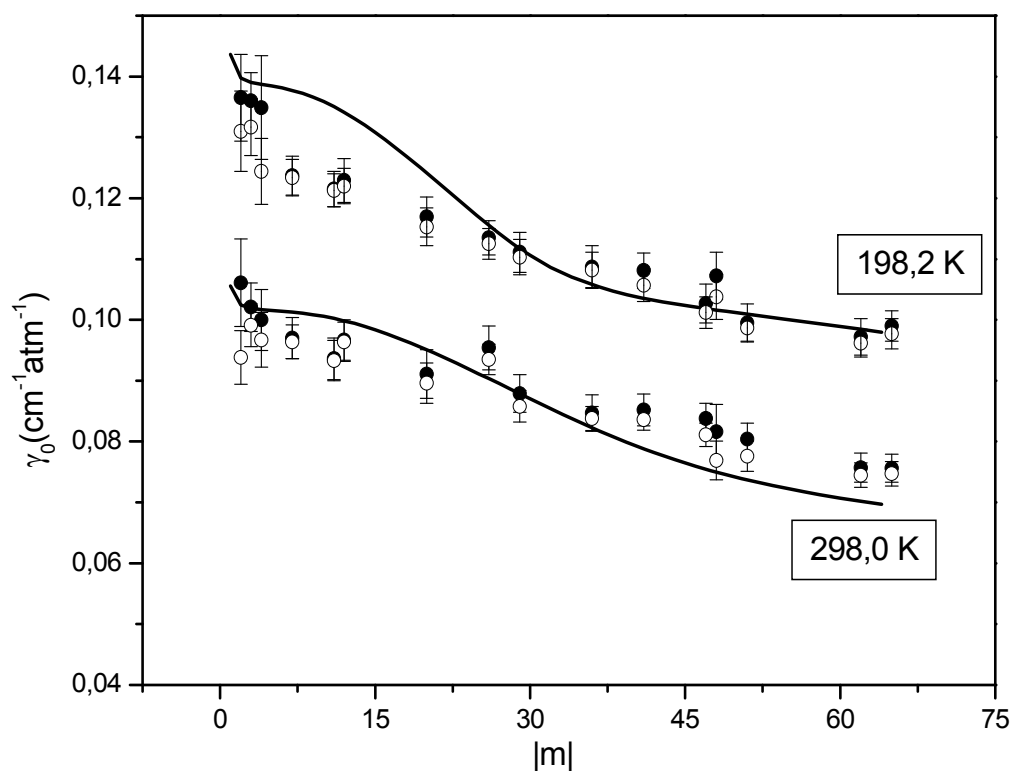


Fig.7.9 Coefficients d'élargissement collisionnel des raies de la bande ν_3 du CS_2 perturbé par l'argon, $m=-J$ pour la branche P et $m=J+1$ pour la branche R. Ici nous avons représenté, à 198,2 et 298,0 K, les valeurs expérimentales issues des modèles de Rautian (●) et de Voigt (○) ainsi que les erreurs y relatives et les valeurs calculées (en ligne continue) en utilisant le potentiel défini par Eq.(7.8).

VII.5. Disulfure de carbone perturbé par l'air

Le bon accord observé entre les valeurs calculées et mesurées pour les différents systèmes ($\text{CS}_2\text{-N}_2$, $\text{CS}_2\text{-O}_2$, $\text{CS}_2\text{-Ar}$) nous a poussés à déterminer les coefficients d'élargissement collisionnel théoriques du disulfure de carbone perturbé par l'air, en utilisant la formule d'additivité (6.1) et à les comparer à ceux mesurés, déjà donnés au chapitre précédent ; le résultat se retrouve dans le tableau 7.5.

Tableau 7.5 Coefficients d'élargissement collisionnels théoriques et mesurés du CS₂ perturbé par l'air, tous les deux calculés à partir de la formule (6.1).

<i>m</i>	<i>T</i> (K)	γ_0 (cm ⁻¹ atm ⁻¹)		
		<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>	<i>Calculé</i>
2	298,0	0,1146±0,0053	0,1166±0,0047	0,1169
	273,2	0,1230±0,0054	0,1245±0,0055	0,1246
	248,2	0,1319±0,0046	0,1335±0,0066	0,1340
	223,2	0,1423±0,0056	0,1438±0,0068	0,1452
	198,2	0,1566±0,0083	0,1591±0,0083	0,1590
3	298,0	0,1147±0,0044	0,1155±0,0043	0,1163
	273,2	0,1219±0,0044	0,1226±0,0061	0,1239
	248,2	0,1313±0,0049	0,1334±0,0057	0,1333
	223,2	0,1398±0,0063	0,1408±0,0062	0,1445
	198,2	0,1537±0,0054	0,1568±0,0054	0,1582
4	298,0	0,1188±0,0045	0,1196±0,0057	0,1161
	273,2	0,1233±0,0045	0,1242±0,0068	0,1237
	248,2	0,1370±0,0057	0,1379±0,0062	0,1330
	223,2	0,1411±0,0059	0,1429±0,0066	0,1442
	198,2	0,1556±0,0066	0,1564±0,0072	0,1580
7	298,0	0,1114±0,0046	0,1139±0,0060	0,1157
	273,2	0,1190±0,0040	0,1189±0,0054	0,1233
	248,2	0,1261±0,0042	0,1270±0,0054	0,1326
	223,2	0,1381±0,0050	0,1392±0,0071	0,1437
	198,2	-	-	0,1573
11	298,0	0,1074±0,0040	0,1077±0,0038	0,1151
	273,2	0,1141±0,0045	0,1147±0,0046	0,1225
	248,2	0,1223±0,0048	0,1231±0,0050	0,1316
	223,2	0,1305±0,0048	0,1312±0,0050	0,1423
	198,2	0,1432±0,0050	0,1437±0,0050	0,1554
12	298,0	0,1113±0,0039	0,1120±0,0049	0,1148
	273,2	0,1160±0,0045	0,1165±0,0048	0,1221
	248,2	0,1253±0,0041	0,1260±0,0043	0,1311
	223,2	0,1314±0,0057	0,1337±0,0054	0,1417
	198,2	0,1430±0,0051	0,1432±0,0050	0,1546
20	298,0	0,1056±0,0034	0,1063±0,0040	0,1111
	273,2	0,1113±0,0036	0,1116±0,0039	0,1177
	248,2	0,1178±0,0037	0,1181±0,0040	0,1257
	223,2	0,1273±0,0043	0,1276±0,0045	0,1351
	198,2	0,1357±0,0053	0,1362±0,0054	0,1463

$ m $	$T (K)$	$\gamma_0 (cm^{-1} atm^{-1})$		
		<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>	<i>Théorique</i>
26	298,0	0,1042±0,0026	0,1055±0,0027	0,1069
	273,2	0,1085±0,0033	0,1093±0,0039	0,1129
	248,2	0,1172±0,0028	0,1192±0,0030	0,1201
	223,2	0,1250±0,0033	0,1263±0,0030	0,1284
	198,2	0,1325±0,0035	0,1334±0,0038	0,1382
29	298,0	0,1003±0,0024	0,1007±0,0026	0,1045
	273,2	0,1067±0,0027	0,1081±0,0026	0,1103
	248,2	0,1144±0,0031	0,1151±0,0034	0,1170
	223,2	0,1226±0,0038	0,1234±0,0040	0,1249
	198,2	0,1301±0,0034	0,1305±0,0034	0,1342
36	298,0	0,0978±0,0029	0,0988±0,0031	0,0990
	273,2	0,1033±0,0025	0,1047±0,0026	0,1008
	248,2	0,1123±0,0027	0,1133±0,0034	0,1101
	223,2	0,1176±0,0028	0,118±0,0029	0,1173
	198,2	-	-	0,1259
41	298,0	0,0987±0,0025	0,1004±0,0034	0,0952
	273,2	0,1031±0,0026	0,1043±0,0032	0,1000
	248,2	0,1096±0,0025	0,1105±0,0029	0,1059
	223,2	0,1176±0,0029	0,1201±0,0031	0,1130
	198,2	0,1265±0,0035	0,1286±0,0039	0,1222
47	298,0	0,0945±0,0022	0,0956±0,0028	0,0912
	273,2	0,1005±0,0028	0,1017±0,0032	0,0959
	248,2	0,1070±0,0024	0,1078±0,0027	0,1018
	223,2	0,1143±0,0028	0,1151±0,0031	0,1094
	198,2	0,1236±0,0030	0,1242±0,0030	0,1194
51	298,0	0,0919±0,0021	0,0925±0,0025	0,0889
	273,2	0,0986±0,0028	0,0999±0,0032	0,0937
	248,2	0,1038±0,0026	0,1057±0,0036	0,0997
	223,2	0,1138±0,0030	0,1144±0,0034	0,1070
	198,2	0,1217±0,0028	0,1221±0,0033	0,1183
62	298,0	0,0891±0,0022	0,0894±0,0025	0,0846
	273,2	0,0947±0,0023	0,0951±0,0025	0,0895
	248,2	0,1005±0,0025	0,1010±0,0026	0,0966
	223,2	0,1079±0,0028	0,1084±0,0035	0,1052
	198,2	0,1174±0,0034	0,1181±0,0036	0,1164

VII.6. Auto perturbation du disulfure de carbone

C'est la première fois qu'on entreprend le calcul théorique des coefficients d'auto élargissement du CS₂. Ainsi, pour déterminer théoriquement les coefficients d'auto perturbation du CS₂, la base est toujours le formalisme R-B [94] qui considère que le coefficient d'élargissement collisionnel pour une raie isolée est donné par :

$$\gamma_0 = \frac{n\bar{v}}{2\pi c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty 2\pi b S(b, J_2) db \quad (7.9)$$

avec $\bar{v}$ qui est la vitesse relative, n est la densité des molécules du CS_2 , ρ_{J_2} est le facteur de Boltzmann pour le niveau J_2 de la molécule perturbatrice supposé dans son état de vibration fondamental, il inclut le facteur de spin nucléaire $(-1)^{J_2} + 1$, ici il faut se rappeler que seulement les niveaux de $J_2=0, 2, 4, \dots$ sont peuplés dans l'état fondamental, et $S(b, J_2)$ est la partie réelle de la section efficace différentielle, fonction du paramètre d'impact, donnée par :

$$S(b, J_2) = 1 - \exp[-S_{2,i2} - S_{2,f2} - S_{2,f2i2}] db \quad (7.10)$$

où $S_{2,i2}, S_{2,f2}$ et $S_{2,f2i2}$ sont les termes de 2^{ème} ordre du développement de S dérivés de la partie anisotrope du potentiel. Ce potentiel implique l'addition à l'interaction quadripôle-quadripôle d'une contribution de dispersion anisotrope [112] tel que :

$$V_{\text{aniso}} = V_{\text{QQ}} - 4\varepsilon A_2 (\sigma/r)^6 P_2(\cos \theta) \quad (7.11)$$

où les indices 1 et 2 se rapportent respectivement aux molécules active et perturbatrice qui sont ici le CS_2 ; Q est le moment quadripolaire du CS_2 ; P_2 est le polynôme de Legendre de 2nd ordre et θ est l'angle entre l'axe de la molécule 1 et l'axe intermoléculaire ; A_2 est un paramètre ajustable correspondant approximativement à l'anisotropie de polarisabilité du CS_2 .

Le modèle de la trajectoire [102] inclut l'influence du potentiel isotrope dans la conservation de l'énergie et dans l'équation du mouvement au voisinage de la distance de plus courte approche r_c . La trajectoire réelle est remplacée par la trajectoire rectiligne « équivalente » décrite à la vitesse relative apparente v'_c donnée en fonction de la force dérivant du potentiel isotrope. Le potentiel isotrope utilisé dans le modèle de la trajectoire est le potentiel de Lennard-Jones (6-12) dont les paramètres sont donnés dans le tableau 7.6, dans lequel on retrouve également les constantes rotationnelles B et D des niveaux vibrationnels fondamental et v_3 ainsi que le moment quadripolaire du CS_2 .

Tableau 7.6 Constantes rotationnelles, moment quadripolaire et les paramètres de Lennard-Jones utilisés dans le potentiel défini par (7.11)

$B_0 (\text{cm}^{-1})$	$B_3 (\text{cm}^{-1})$	$D_i (10^{-8} \text{cm}^{-1})$	$Q (\text{D} \cdot \text{\AA})$	$\varepsilon (\text{K})$	$\sigma (\text{\AA})$
0,10912604 ^a	0,10841327 ^b	1,17678 ^a	3,63 ^c	420,7 ^d	4,495 ^d
^a [110], ^b [111], ^c [101], ^d [104]					

Comme pour les autres cas précédents, nous avons commencé par tenter le potentiel d'interaction quadripolaire, ce qui a aboutit à une sous-estimation des coefficients d'élargissement collisionnel expérimentaux. En considérant $A_2 = 0,30$ dans le potentiel semi empirique (comme dans les cas du CS_2 perturbé par N_2), nous obtenons un accord plus ou moins raisonnable si nous incluons les incertitudes relatives à nos données expérimentales comme nous pouvons le voir sur la figure suivante.

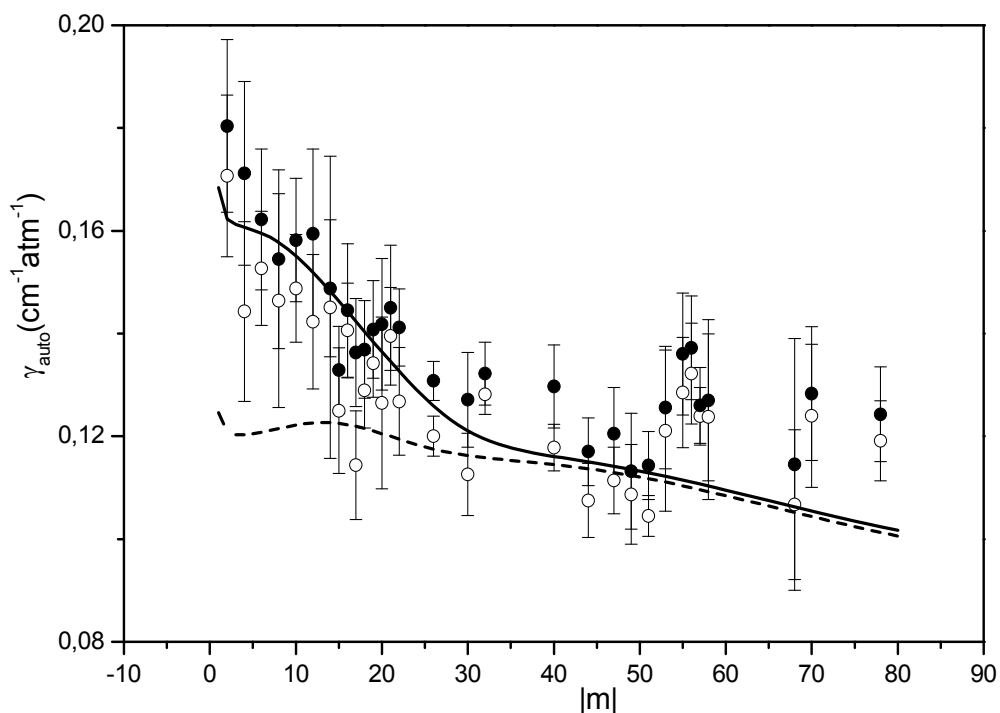


Fig.7.10. Coefficients d'auto perturbation des raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2 , $m=-J$ pour la branche P et $m=J+1$ pour la branche R. Ici nous avons représenté les valeurs expérimentales issues des modèles de Rautian (●) et de Voigt(○) ainsi que et les valeurs théoriques obtenues en considérant le potentiel quadripolaire seul (en pointillés) et le potentiel défini en (7.11) (en ligne continue).

Dans le tableau 7.7, nous avons comparé les valeurs expérimentales et théoriques obtenues d'une part par les méthodes d'ajustement de profil (Rautian et Voigt) et d'autre part en utilisant la théorie exposée ci-dessus.

Tableau 7.7 Coefficients d'auto élargissement dans la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2

Raie	ω_0 (cm^{-1})	γ_0 ($\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$)		
		<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>	<i>Calculé</i>
P(2)	876,9192	0,1707±0,0157	0,1804±0,0168	0,1623
P(4)	876,4777	0,1443±0,0175	0,1712±0,0179	0,1607
P(6)	876,0318	0,1527±0,0111	0,1622±0,0137	0,1595
P(8)	875,5814	0,1464±0,0208	0,1545±0,0174	0,1577
P(10)	875,1266	0,1488±0,0105	0,1582±0,0120	0,1551
P(12)	874,6673	0,1423±0,0131	0,1594±0,0165	0,1519
P(14)	874,2036	0,1451±0,0294	0,1488±0,0133	0,1482
P(16)	873,7354	0,1406±0,0092	0,1445±0,0013	0,1434
P(18)	873,2628	0,1289±0,0073	0,1369±0,0095	0,1404
P(20)	872,7858	0,1265±0,0167	0,1418±0,0128	0,1364
P(22)	872,3044	0,1268±0,0105	0,1412±0,0075	0,1327
P(26)	871,3282	0,1200±0,0039	0,1308±0,0038	0,1259
P(28)	870,8334	0,1564±0,0200	0,1580±0,0203	0,1232
P(30)	870,3343	0,1126±0,0080	0,1271±0,0092	0,1211
P(32)	869,8307	0,1282±0,0039	0,1322±0,0061	0,1194
P(40)	867,7724	0,1178±0,0045	0,1297±0,0081	0,1161
P(44)	866,7168	0,1075±0,0072	0,1170±0,0066	0,1150
P(56)	863,4451	0,1323±0,0100	0,1387±0,0101	0,1111
P(58)	862,8845	0,1238±0,0161	0,1270±0,0157	0,1103
P(60)	862,3196	0,1457±0,0090	0,1460±0,0083	0,1095
P(68)	860,0165	0,1067±0,0146	0,1145±0,0245	0,1063
P(70)	859,4299	0,1240±0,0139	0,1283±0,0130	0,1055
P(78)	857,0403	0,1191±0,0078	0,1243±0,0092	0,1024
R(14)	880,4915	0,1250±0,0122	0,1329±0,0085	0,1463
R(16)	880,8905	0,1144±0,0106	0,1363±0,0105	0,1423
R(18)	881,2851	0,1342±0,0066	0,1408±0,0095	0,1384
R(20)	881,6751	0,1395±0,0095	0,1450±0,0122	0,1345
R(22)	882,0608	0,1392±0,0293	0,1517±0,0239	0,1309
R(46)	886,3383	0,1114±0,0065	0,1205±0,0090	0,1142
R(48)	886,6656	0,1087±0,0097	0,1132±0,0113	0,1139
R(50)	886,9885	0,1045±0,0040	0,1143±0,0066	0,1129
R(52)	887,3068	0,1211±0,0157	0,1256±0,0119	0,1122
R(54)	887,6206	0,1285±0,0107	0,1360±0,0119	0,1115
R(56)	887,9300	0,1239±0,0056	0,1260±0,0074	0,1107

VII.7. Conclusion

De l'analyse des résultats précédents, il ressort que les contributions non électrostatiques (contributions de dispersion) dans les potentiels intermoléculaires sont prédominantes dans le cas de nos systèmes. De plus, le potentiel atome-atome (V_{a-a}) de Lennard-Jones proposé par Robert-Bonamy pour tenir compte des interactions à courtes portées n'aboutit pas toujours à de résultats satisfaisants pour tous les systèmes moléculaires linéaires.

Les résultats (expérimentaux et théoriques) que nous venons de présenter sont satisfaisants ; cependant, comme tout ce qui concerne l'étude de l'atmosphère nécessite la connaissance de la dépendance en température ; pour rendre nos coefficients d'élargissement du CS₂ perturbé par l'air atmosphérique plus efficaces à toutes les couches atmosphériques terrestres et aux atmosphères des autres planètes où le gaz peut exister, nous allons étudier dans le chapitre suivant, la dépendance proprement dite des différents coefficients d'élargissement collisionnel vis-à-vis de la température puisque celle-ci dépend de l'altitude.

CHAP VIII. ETUDE DE LA DEPENDANCE EN TEMPERATURE

VIII.1. Introduction

Si les profils verticaux d'absorption moléculaire retrouvés à partir des spectres atmosphériques dépendent fortement de la qualité des paramètres de raie d'absorption, tels que les coefficients d'élargissement collisionnel, il n'en est pas moins de la dépendance en température de ces mêmes paramètres. En effet pour une même pression, quand la température diminue les molécules se déplacent de moins en moins vite et la densité moléculaire augmente ; ce qui accroît le nombre de collisions et fait que les raies s'élargissent davantage.

Ainsi, pour un sondage atmosphérique et une modélisation de l'espace précis, il est très important que les paramètres de raie soient déterminés dans la gamme de température de 200 à 300 K [87, 113]. Or tout comme dans la détermination des coefficients d'élargissement collisionnel, il est difficile de trouver un modèle théorique, quel que élaboré soit-il, qui puisse prédire l'évolution de ces élargissements avec la température. Il faut alors trouver une loi qui pourrait, à partir des mesures de laboratoire, permettre de calculer les valeurs à n'importe quelle température.

VIII.2. Détermination du paramètre n

Les premières tentatives de la relation régissant la dépendance en température des coefficients d'élargissement relève de la théorie cinétique des gaz où l'on suppose l'approximation des sphères dures pour décrire les deux molécules en interaction. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'élargissement collisionnel d'une raie peut être donné par:

$$\gamma_0 = \frac{n_2 \bar{v}}{2\pi c} \sigma \quad (\text{en cm}^{-1}) \quad (8.1)$$

où n_2 est la densité des molécules perturbatrices à une pression d'une atmosphère, $\bar{v}$ la vitesse relative moyenne des molécules en collision, c la vitesse de la lumière et σ la section efficace d'élargissement, qui peut être approximée par une constante πr_0^2 , r_0 étant le diamètre de collision optique (pour qu'il y ait l'interruption d'une absorption de radiation par la molécule 1 causée par la molécule 2). Dans ce cas, en supposant qu'il s'agit d'un gaz parfait, $\bar{v}$ peut être remplacée par la

vitesse thermique moyenne $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$ où μ est la masse réduite des partenaires de la collision,

k_B la constante de Boltzmann, et N_2 par $\sim (k_B T)^{-1}$. Il apparaît que r_0 dépend très peu de la température et on obtiendrait des coefficients d'élargissement collisionnel qui dépendraient de la température via la relation $\gamma_0 \sim T^{-n} r_0^2$ où l'exposant $n = 0,5$ comme l'ont observé Varanasi *et al.* en 1973 [114].

Cependant en réalité, la section efficace qui dépend fortement du potentiel d'interaction intermoléculaire ne doit en aucun cas être approximée par une constante. Ainsi, il a été montré dans le cadre du modèle ATC, que lorsqu'il existe une interaction électrostatique prédominante pour laquelle on peut écrire $S(b) \propto b^{-\eta}$, on a $\sigma \propto T^{-2/\eta}$ ce qui conduit à $\gamma_0 \propto T^{-(\eta+4/2\eta)}$ [115]. Ainsi, pour les interactions comme CS_2-N_2 et CS_2-O_2 par exemple, l'interaction électrostatique dominante étant quadripôle-quadripôle caractérisée par $\eta = 8$, on devrait donc s'attendre à des coefficients proportionnels à T^{-n} avec $n = 0,75$; ce qui n'est pas le cas pour nos mesures comme nous pourrions le remarquer dans les différents tableaux donnant nos résultats et qui seront repris dans la suite. Par ailleurs, les résultats expérimentaux [116, 117] font ressortir une dépendance en température théorique des coefficients d'élargissement collisionnel suivant une loi simple :

$$\frac{\gamma_0(T)}{\gamma_0(T_0)} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-n} \quad (8.2)$$

où n est donné à partir de l'estimation de Birnbaum [115] et T_0 est la température de référence souvent celle qui règne en laboratoire ; et cette formule semble donner de bons résultats [87].

Or, comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, le modèle ATC a montré ses limites surtout à de faibles paramètres d'impact et comme a pu le remarquer Varanasi (1981) [118], l'équation (8.2) suppose l'existence d'une interaction anisotrope prédominante et n'est valable que pour des collisions résonantes. D'autre part, de nombreux auteurs [114, 119 - 123] ont observé des déviations par rapport à la valeur du paramètre n déterminé à partir de la théorie d'Anderson pour différents couples moléculaires. Ceci peut s'expliquer d'une part par le fait que la section efficace d'élargissement des raies d'absorption infrarouge est une fonction plus complexe qui dépend non seulement de la température mais également du nombre quantique rotationnel de la molécule et d'autre part, par les limites classiques du modèle ATC. Aussi, l'attention devrait-elle être faite en appliquant la théorie d'Anderson aussi bien pour la déduction des demi largeurs collisionnelles que leur dépendance en température.

Ainsi, comme on a intérêt à garder une loi simple qui faciliterait les calculs en cas de molécules dont plusieurs niveaux rotationnels sont occupés, une étude peu détaillée à la lumière du

formalisme R-B faite par J. Bonamy *et al* (1984) [124] a permis, moyennant certaines simplifications, de valider la loi simple puissante de dépendance temporelle donnée par (8.2) tout en posant $n = n(T_0, |m|)$. Ils ont en outre montré que la relation reste valable pour de petits domaines de températures. La simplicité de cette relation empirique est la seule raison déterminant la popularité de son utilisation, elle peut être vue comme une extension naturelle de la simple variation des largeurs de raies basée sur le modèle des sphères dures des molécules en collision où l'on tient cependant compte des améliorations apportées par le formalisme de R-B pour la rendre applicable à divers systèmes moléculaires.

Cependant, en toute généralité et pour une grande gamme de température, la dépendance en température aurait pu être décrite par la relation :

$$\gamma_0(T) = AT^\alpha + BT^{-0.5} \quad (8.3)$$

où A, B et α sont des paramètres ajustables [47]. En plus il a été montré que la relation (8.2) n'est qu'une approximation valable pour certains systèmes car par exemple, elle ne s'applique pas aux raies impliquant un nombre rotationnel élevé pour des rotateurs asymétriques légers [113]. Nous ne nous y attardons pas car notre cas est bien décrit par la formule (8.2). Par ailleurs, la vérification typique de cette formule peut être observée dans le graphe de la figure 8.1 où nous avons représenté $\log(\gamma_0)$ en fonction de $\log(T)$. La droite théorique de régression, dont le coefficient directeur nous donne directement la valeur du paramètre n, passe par 5 points représentant les coefficients d'élargissement aux 5 températures auxquelles nous avons fait les mesures à savoir 298,0 ; 273,2 ; 248,2 ; 223,2 et 198,2 K suivant que :

$$\frac{\gamma_0(T)}{\gamma_0(T_0)} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-n} \Rightarrow \log[\gamma_0(T)] = -n \log(T) + \text{cste} \quad (8.4)$$

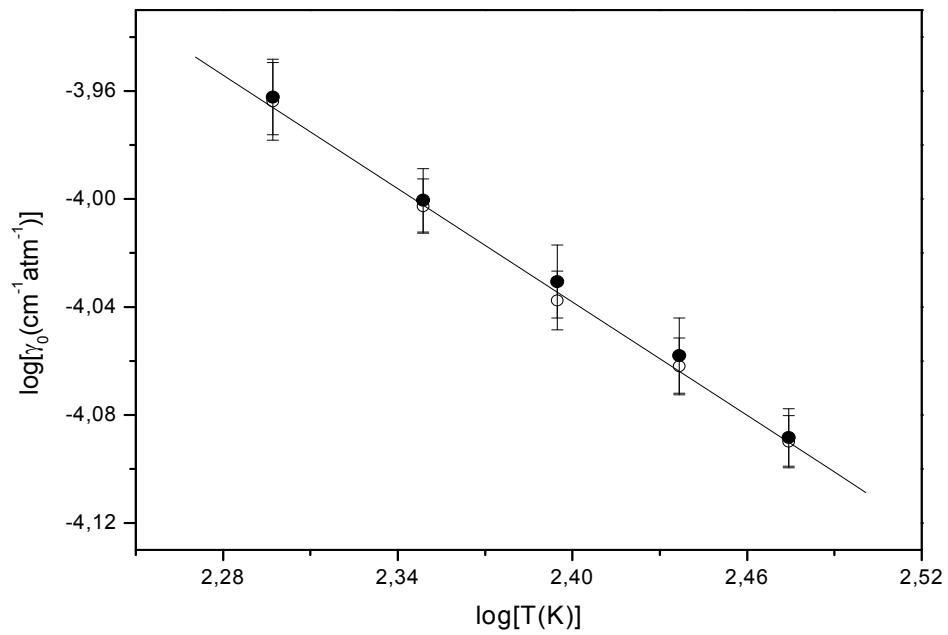


Fig. 8.1. Détermination du paramètre n de dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel pour la $P(62)$ de la bande ν_3 du CS_2 dilué dans du O_2 . Ici nous avons schématisé les points représentant les valeurs issues des modèles de Voigt (O) et de Rautian (●) ainsi que la droite de régression donnée par la relation (8.2) et dont la pente représente le paramètre n .

En menant de pareilles régressions linéaires nous avons déterminé, à partir de nos valeurs mesurées et calculées des coefficients d'élargissement collisionnel des raies de la bande ν_3 du CS_2 perturbé par N_2 , O_2 et Ar , différents paramètres n pour chaque raie, permettant ainsi de prédire l'évolution de la dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel. Pour cela, nous nous sommes placés dans la logique fixée par J. Bonamy [124] et les résultats se retrouvent dans les tableaux 8.1, 8.2 et 8.3, pour différents gaz perturbateurs et la température ambiante (298,0 K) est prise ici pour température de référence.

La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales est mise en évidence aux figures 8.2, 8.3 et 8.4 respectivement pour les systèmes CS_2+N_2 , CS_2+O_2 et CS_2+Ar où nous avons représenté la dépendance rotationnelle du paramètre n . L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques est satisfaisant si on tient compte des erreurs expérimentales. En effet, si on ne considère que les valeurs issues du modèle de Rautian, pour le cas du 1^{er} système la valeur moyenne de n trouvée expérimentalement est de $0,67 \pm 0,11$ tandis que la courbe théorique représentant n en fonction de $|m|$ décroît de 0,75 pour de faibles valeurs de $|m|$ à la valeur de 0,58 pour la valeur de $|m|=36$ et croît ensuite jusqu'à 0,77 pour $|m|=60$. Quant au 2^{ème} système, si la valeur moyenne de n trouvée expérimentalement est de $0,66 \pm 0,03$, la courbe théorique de n en

fonction de $|m|$ décroît de 0,76 aux faibles valeurs de $|m|$ à la valeur de 0,61 pour la valeur de $|m|=36$ et croît ensuite jusqu'à 0,83 pour $|m|=65$. Enfin, pour le 3^{ème} système, la valeur moyenne de n trouvée expérimentalement est de $0,61 \pm 0,10$ tandis que la courbe théorique décroît de 0,76 à de faibles valeurs de $|m|$ à la valeur de 0,59 pour la valeur de $|m|=30$ et croît jusqu'à 0,84 pour $|m|=65$. Le comportement théorique est identique pour les trois systèmes et pourrait s'expliquer par les populations des niveaux d'énergie de la molécule active.

Tableau 8.1 Paramètres n de dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel de raies de la bande ν_3 de CS_2 perturbé par N_2

<i>Raie</i>	$\omega_0 (cm^{-1})$	<i>n</i>		
		<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>	<i>Calculé</i>
P(2)	1534,9183	$0,764 \pm 0,011$	$0,757 \pm 0,010$	0,752
P(4)	1534,4747	$0,688 \pm 0,049$	$0,688 \pm 0,037$	0,751
P(12)	1532,6432	$0,612 \pm 0,034$	$0,615 \pm 0,038$	0,731
P(20)	1530,7207	$0,623 \pm 0,021$	$0,622 \pm 0,023$	0,683
P(26)	1529,2192	$0,601 \pm 0,040$	$0,592 \pm 0,057$	0,631
P(36)	1526,6033	$0,667 \pm 0,037$	$0,653 \pm 0,042$	0,584
P(46)	1523,8458	$0,700 \pm 0,020$	$0,720 \pm 0,016$	0,636
P(62)	1519,1402	$0,660 \pm 0,007$	$0,678 \pm 0,007$	0,774
R(2)	1536,0024	$0,751 \pm 0,027$	$0,746 \pm 0,042$	0,753
R(6)	1536,8441	$0,756 \pm 0,025$	$0,780 \pm 0,020$	0,750
R(10)	1537,6629	$0,689 \pm 0,025$	$0,697 \pm 0,026$	0,736
R(28)	1541,0643	$0,661 \pm 0,022$	$0,655 \pm 0,031$	0,611
R(40)	1543,0739	$0,608 \pm 0,032$	$0,599 \pm 0,038$	0,598
R(46)	1544,0012	$0,641 \pm 0,011$	$0,623 \pm 0,012$	0,645
R(50)	1544,5906	$0,680 \pm 0,023$	$0,668 \pm 0,038$	0,683

Tableau 8.2 Paramètres n de dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel de raies de la bande ν_3 de CS_2 perturbé par O_2

<i>Raie</i>	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	<i>n</i>		
		<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>	<i>Calculé</i>
P(2)	1534,9183	$0,714 \pm 0,148$	$0,738 \pm 0,136$	0,759
P(4)	1534,4747	$0,705 \pm 0,120$	$0,710 \pm 0,141$	0,760
P(12)	1532,6432	$0,640 \pm 0,082$	$0,634 \pm 0,089$	0,730
P(20)	1530,7207	$0,622 \pm 0,071$	$0,602 \pm 0,089$	0,671
P(26)	1529,2192	$0,645 \pm 0,082$	$0,638 \pm 0,096$	0,626
P(36)	1526,6033	$0,664 \pm 0,174$	$0,557 \pm 0,165$	0,612
P(48)	1523,2773	$0,618 \pm 0,118$	$0,542 \pm 0,120$	0,724
P(62)	1519,1402	$0,701 \pm 0,082$	$0,703 \pm 0,088$	0,823
R(2)	1536,0024	$0,683 \pm 0,124$	$0,695 \pm 0,133$	0,760
R(6)	1536,8441	$0,687 \pm 0,145$	$0,705 \pm 0,172$	0,754
R(10)	1537,6629	$0,666 \pm 0,091$	$0,665 \pm 0,081$	0,737
R(28)	1541,0643	$0,576 \pm 0,084$	$0,537 \pm 0,086$	0,608
R(40)	1543,0739	$0,727 \pm 0,114$	$0,757 \pm 0,107$	0,653
R(46)	1544,0012	$0,710 \pm 0,089$	$0,674 \pm 0,094$	0,715
R(50)	1544,5906	$0,680 \pm 0,083$	$0,675 \pm 0,133$	0,752
R(64)	1546,4718	$0,763 \pm 0,108$	$0,679 \pm 0,088$	0,835

Tableau 8.3. Paramètres n de dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel de raies de la bande ν_3 de CS_2 perturbé par Ar

<i>Raie</i>	ω_0 (cm^{-1})	<i>n</i>		
		<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>	<i>Calculé</i>
P(2)	1534,9183	0,836±0,141	0,629±0,162	0,760
P(4)	1534,4747	0,660±0,131	0,776±0,175	0,759
P(12)	1532,6432	0,574±0,076	0,584±0,089	0,722
P(20)	1530,7207	0,641±0,090	0,591±0,105	0,653
P(26)	1529,2192	0,472±0,076	0,457±0,094	0,602
P(36)	1526,6033	0,634±0,082	0,635±0,103	0,613
P(48)	1523,2773	0,745±0,124	0,656±0,132	0,744
P(62)	1519,1402	0,633±0,076	0,659±0,101	0,829
R(2)	1536,0024	0,692±0,117	0,687±0,115	0,760
R(6)	1536,8441	0,636±0,084	0,606±0,095	0,752
R(10)	1537,6629	0,651±0,087	0,6212±0,088	0,729
R(28)	1541,0643	0,621±0,088	0,541±0,100	0,588
R(40)	1543,0739	0,562±0,074	0,565±0,088	0,666
R(46)	1544,0012	0,562±0,074	0,546±0,086	0,734
R(50)	1544,5906	0,576±0,087	0,526±0,103	0,770
R(64)	1546,4718	0,680±0,079	0,665±0,089	-

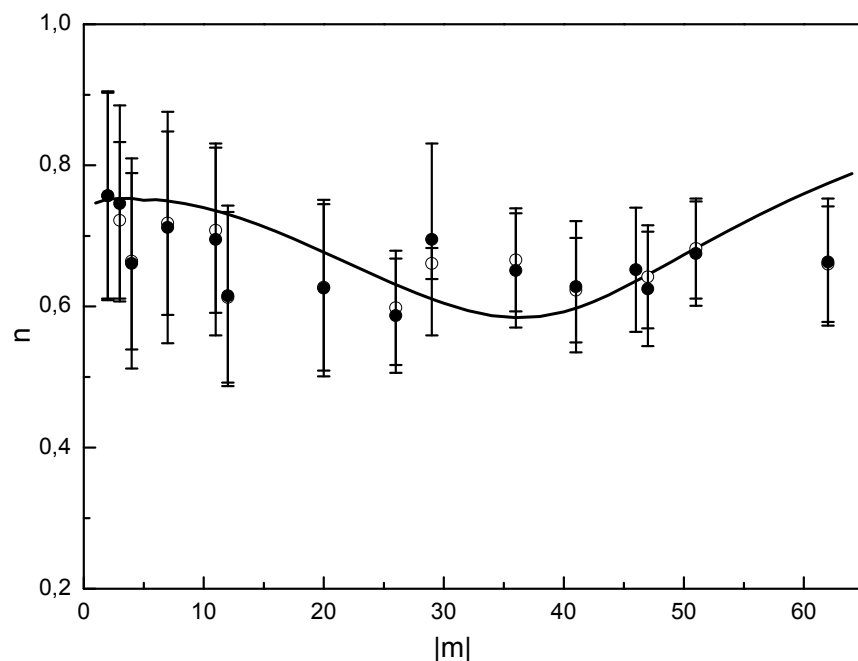


Fig.8.2 Variation du paramètre n vis-à-vis de la rotation pour le système $\text{CS}_2 + \text{N}_2$; $|m|$ étant tel que $m = -J$ pour la branche P et $m = J + 1$ pour la branche R. Les résultats expérimentaux ainsi que les erreurs y relatives dérivés des modèles de Rautian (●) et de Voigt (○) ainsi que les valeurs théoriques (en ligne continue) sont représentés.

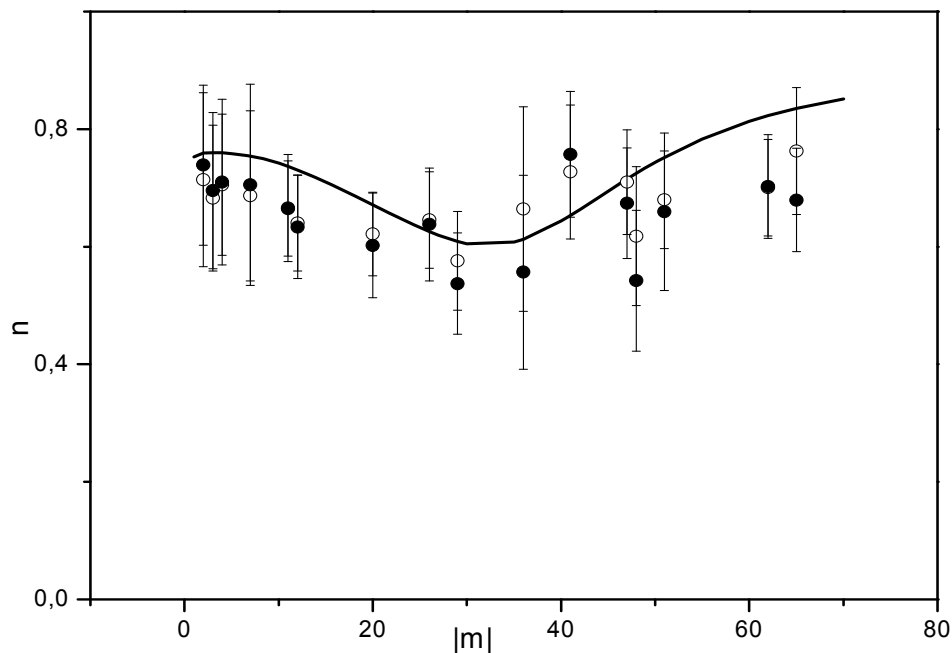


Fig.8.3. Variation du paramètre n vis-à-vis de la rotation pour le système $\text{CS}_2 + \text{O}_2$, $|m|$ étant tel que $m = -J$ pour la branche P et $m = J + 1$ pour la branche R. Les résultats expérimentaux ainsi que les erreurs y relatives dérivés des modèles de Rautian (●) et de Voigt (○) ainsi que les valeurs théoriques (en ligne continue) sont représentés.

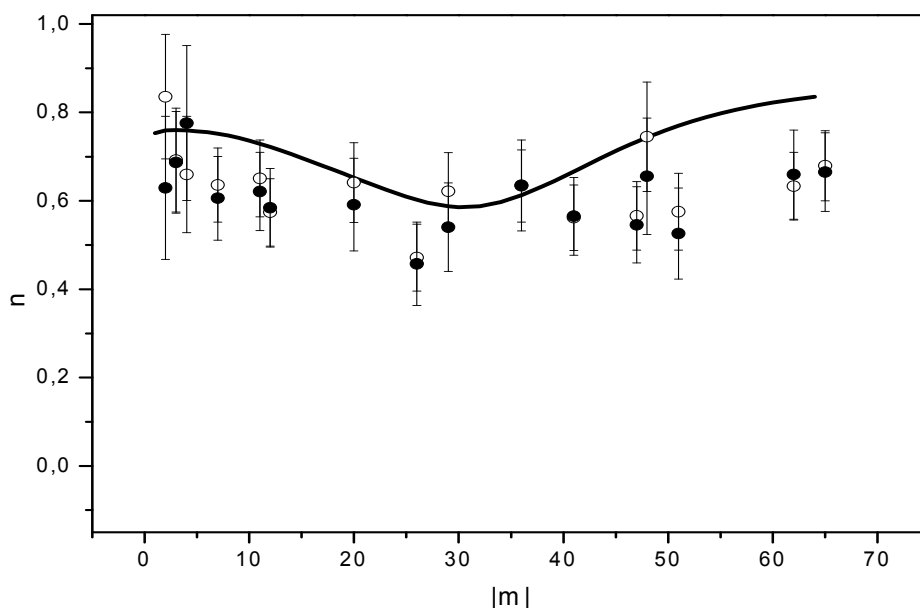


Fig.8.4 Variation du paramètre n vis-à-vis de la rotation pour le système CS_2+Ar , $|m|$ étant tel que $m=-J$ pour la branche P et $m=J+1$ pour la branche R. Les résultats expérimentaux ainsi que les erreurs y relatives dérivés des modèles de Rautian (●) et de Voigt (○) ainsi que les valeurs théoriques (en ligne continue) sont représentés.

VIII.3. Calcul des erreurs

La précision des paramètres d'élargissement mesurés au laboratoire sous entend qu'il faut évaluer plus ou moins correctement les erreurs y relatives. En effet, on sait que toute mesure de laboratoire est toujours entachée d'erreurs. Or, dans notre cas, il est extrêmement difficile de préciser les erreurs expérimentales tellement les sources sont multiples, comme nous l'avons déjà signalé plus haut.

L'évaluation des erreurs sur les paramètres d'élargissement collisionnel se complique surtout puisqu'on doit tenir compte des erreurs expérimentales reliées à la stratégie de mesure et/ou aux procédures d'analyse. Ainsi, les erreurs statistiques données par les méthodes des moindres carrés sont jugées non satisfaisantes pour refléter l'erreur exacte sur les coefficients d'élargissement collisionnel et par conséquent l'erreur sur les paramètres n qui est fortement liée à la première.

De plus, une petite erreur sur les coefficients d'élargissement collisionnel entraîne une grosse erreur sur le paramètre n . En effet, par exemple, une erreur de 2% sur le coefficient d'élargissement peut entraîner une erreur de plus de 7% sur n ; tandis qu'une erreur de 5% peut entraîner une erreur de 18% sur n [82]. La formules habituellement utilisées pour la détermination de ces erreurs –les déviations standard notamment- ne tiennent pas compte des incertitudes sur les

coefficients d'élargissement, ce qui a pour conséquence de sous-estimer les erreurs sur le paramètre n jusqu'à plus de 20% [125].

Ainsi, nous avons calculé l'incertitude sur la valeur de n à partir de l'erreur sur la valeur du coefficient d'élargissement collisionnel. En effet, en vertu de la loi de propagation des erreurs, nous avons d'abord déterminé l'erreur commise sur la fonction logarithmique dans la relation (8.4), en appliquant le principe de report des extrêmes ; ce qui ne pose pas de problème puisque la fonction logarithmique est monotone. Nous avons ensuite considéré l'erreur ainsi déterminée sur chaque logarithme du coefficient comme poids statistique dans la régression linéaire de la figure 8.1.

CHAP. IX. APPLICATIONS ATMOSPHERIQUES

IX.1. Introduction

En complément des mesures faites sur les élargissements collisionnels, nous avons déterminé les intensités absolues de quelques raies d'absorption du disulfure de carbone. En effet, les coefficients d'élargissement collisionnel à eux seuls ne suffisent pas à résoudre les problèmes auxquels sont confrontés les atmosphéristes en matière de détermination de la concentration des différentes molécules atmosphériques (ou planétaires), de quantification d'absorption par tel gaz ou tel autre ou de la distribution des différents constituants atmosphériques. Ainsi, nous avons jugé intéressant de déterminer les intensités absolues de 12 raies d'absorption dans la bande $\nu_3 - \nu_1$ du disulfure de carbone à température ambiante (298,0 K). Ces raies de nombre quantique J variant entre 6 et 78 s'étendent entre 856 et 887 cm^{-1} .

Le choix de cette bande nous a été inspiré par le fait qu'elle n'absorbe pas beaucoup comme déjà souligné plus haut et par-dessus tout, il a été montré qu'en présence du radical -OH, l'oxydation du CS_2 génère des espèces telles que le dioxyde de soufre (SO_2) et l'oxysulfure de carbone (OCS) dans l'atmosphère [126 - 128]. Des études faites par L. Zhang *et al* (2000) [129] ont montré que pour que CS_2 réagisse avec O_2 pour former de l'OCS, il faut un produit intermédiaire, le complexe CS_2OH , produit de la réaction $\text{CS}_2 + \text{OH}$, hypothèse qui avait été confirmée théoriquement [130] et expérimentalement [131, 132]. Ce qui nous rassure quant aux mesures que nous avons effectuées concernant CS_2 perturbé par O_2 ; ceci dit, il n'y avait pas d'OCS produit par la réaction et qui viendrait fausser les résultats y relatifs.

Ainsi, dans le souci de contribuer à la détermination plus ou moins précise¹⁷ de la quantité d'OCS qui serait produit par le CS_2 , cette bande est la mieux indiquée d'autant plus qu'elle se superpose à la bande ν_1 de l'OCS très intense et centrée à 860 cm^{-1} . Nous n'entrons pas dans les détails au risque de sortir de notre domaine d'étude.

IX.2. Spectroscopie d'intensité

L'intensité d'une raie d'absorption pour une transition d'un état initial i à un état final k peut être exprimée par [33, 121]:

$$S_0 = \frac{8\pi^3}{3hc} \omega_0 \frac{N_T}{Q_T} \exp(-hcE/kT) [1 - \exp(-hc\omega_0/kT)] g_s |\psi_i| \mu_A^+ |\psi_k|^2 \quad (9.1)$$

¹⁷ Certains auteurs disent que la production annuelle d'OCS due à l'oxydation du CS_2 est de 30% [18] tandis que d'autres parlent de 20% [133].

où $\omega_0(\text{cm}^{-1})$ est le nombre d'onde de la transition, N_T est le nombre total de molécules du gaz absorbant (CS_2 dans notre cas) dans un volume d' 1 cm^3 , à une pression d' 1 atmosphère , et à une température absolue; $N_T = L \times 273,15/T$ où L est le nombre de Loschmidt, qui est en fait le nombre de molécules par unité de volume (cm^{-3}) dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273,15 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ atm}$). Pour un gaz parfait, $L = 2,68676 \times 10^{19} \text{ molécules cm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$. $T(\text{K})$ est la température du mélange gazeux, $Q_T = Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}}$ est la fonction de partition totale, dépendant de la température (elle traduit la manière dont la population est répartie dans différents niveaux), E , représente l'énergie du niveau inférieur de la transition rovibrationnelle, g_s est le poids statistique de spin nucléaire ($=1$ dans le cas d'une molécule linéaire), $|\langle \psi_i | \mu_A^+ | \psi_k \rangle|^2$, le carré de la variation du moment dipolaire de transition rovibrationnelle, il s'agit d'un facteur qui renferme à la fois les informations rotationnelles et vibrationnelles. Pour découpler ces deux mouvements, on réécrit ce facteur sous la forme:

$$|\langle \bar{\mu}_v \rangle|^2 S_m F(m) \quad (9.2)$$

où $|\langle \bar{\mu}_v \rangle|^2$ représente le carré de la variation du moment dipolaire de transition vibrationnelle, $m = -J$ dans la branche P et $m = J+1$ dans la branche R; S_m est un facteur d'intensité rotationnelle dit facteur de Höln-London et qui dépend de la transition, pour une bande parallèle par exemple, il est égal à $|m|$ tandis que pour une bande $\Sigma - \Pi$, perpendiculaire, $S_m = \frac{m(m+1)}{2|m|}$ pour les branches P et R et pour la branche Q nous avons $S_m = \frac{2m+1}{2}$; $F(m)$ désigne le facteur d'Hermann-Wallis représentant le couplage entre la rotation et la vibration et qui traduit un éventuel écart au rotateur rigide où il est égal à 1. Pour une molécule linéaire, il est donné par $F(m) = (1 + \alpha_1 m + \alpha_2 m^2 + \dots)$ et α_1 étant très petit dans le cas du CS_2 , il peut être considéré comme un rotateur rigide. Ainsi, l'intensité de raie du CS_2 est en définitive donnée par l'expression:

$$S_0 = \frac{8\pi^3}{3hc} \omega_0 \frac{N_T}{Q_T} \exp(-hcE/kT) [1 - \exp(-hc\omega_0/kT)] |\langle \bar{\mu}_v \rangle|^2 S_m \quad (9.3)$$

Le problème majeur consiste à accéder expérimentalement à cette intensité individuelle de la raie et c'est ici qu'une très bonne résolution de l'appareil de mesure est requise.

IX.3. Détermination de l'intensité

Tout ce que nous savons, c'est que le transfert radiatif entre un rayonnement d'intensité I_0 à la fréquence ω_0 et un milieu matériel est régi par la loi de Beer-Lambert (équation (3.2)). En exploitant cette loi, il existe principalement deux méthodes de détermination des intensités de raies à savoir la méthode d'ajustement de profil (MAP) et la méthode dite de largeur équivalente (MLE); chacune d'elles présentant des avantages et des inconvénients. Nous avons utilisé les deux méthodes pour la détermination des intensités de raies afin de les comparer.

IX.3.1. Méthode d'ajustement de profils

La MAP consiste à ajuster une courbe théorique (les profils de Voigt, de Rautian et de Galatry ou tout autre modèle plus élaboré selon la volonté de chacun) sur le profil expérimental de la raie tout comme on l'a fait lors de la détermination des largeurs de raies ; ce qui nous donne directement le produit de l'intensité absolue (S_0) par la pression du gaz actif¹⁸ (P) et ainsi permet d'accéder à l'intensité de raie à une pression donnée. Ainsi, cette méthode nous permet de mesurer simultanément les largeurs collisionnelles et les intensités de raies, et de déterminer des intensités de raies peu intenses. En effet, nous avons vu que :

$$\begin{aligned} k(\omega - \omega_0) &= S\Phi(\omega - \omega_0) = S_0 P \Phi(\omega - \omega_0) \\ \Rightarrow S_0 &= \frac{1}{P} \int_{-\infty}^{+\infty} k(\omega - \omega_0) d\omega \end{aligned} \quad (9.4)$$

$$\text{car } \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\omega - \omega_0) d\omega = 1$$

Pour la détermination des intensités de raies par la MAP, nous ajustons à la partie non perturbée du profil expérimental une courbe théorique issue des modèles de Voigt et de Rautian pour les raisons déjà évoquées, ce qui donne directement le paramètre d'intensité à une pression du mélange donnée.

Après, le paramètre d'intensité de raie S issu des procédures d'ajustement de profil est reporté en fonction de la pression du gaz, c'est-à-dire qu'en réalité on mène une régression linéaire sur ces données expérimentales et on obtient l'intensité absolue de raie S_0 ($\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$) qui est

¹⁸ Il importe ici de rappeler que l'aire de la surface en dessous de la courbe d'une raie est proportionnelle à la pression du gaz actif.

l'intensité avec laquelle le rayonnement sera absorbé au voisinage de la résonance, par unité de longueur et par unité de pression du gaz absorbant. Nous pouvons voir un exemple de telles régressions à la figure suivante où la droite de régression passe par l'origine et par 12 points, car nous avons fait les mesures sur 12 pressions différentes.

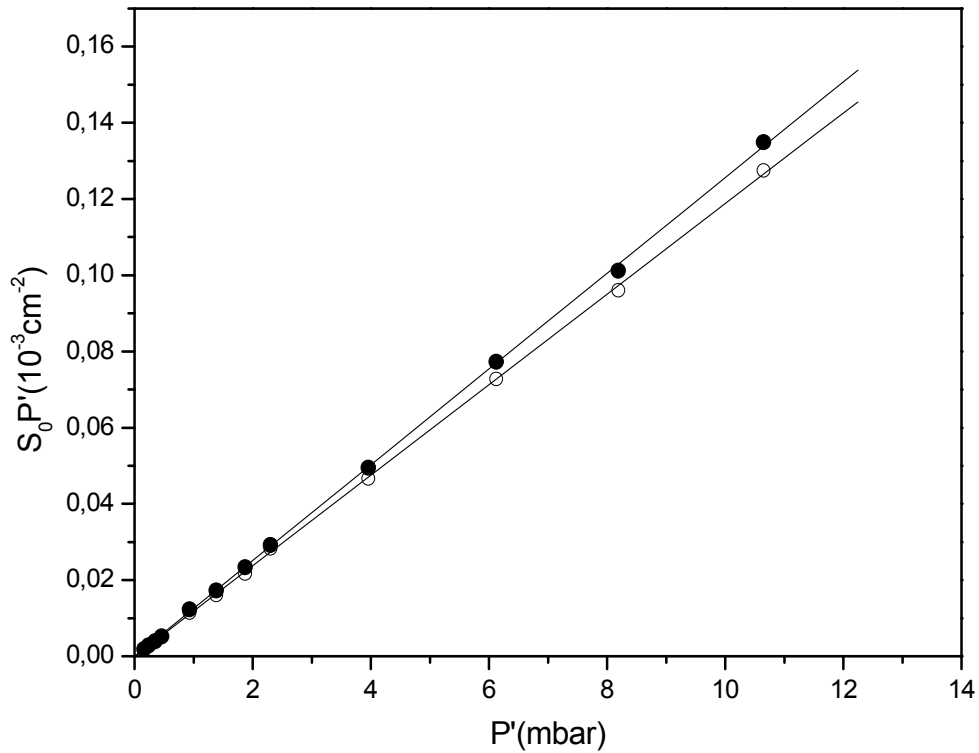


Fig. 9.1 Détermination des intensités de raie par la MAP, pour la R(50) de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2 . Nous avons représenté 12 points dérivés des modèles de Rautian (●) et de Voigt (○) ainsi que la droite de régression linéaire passant par l'origine.

Malheureusement, comme nous l'avons déjà dit plus haut, la méthode d'ajustement de profil nécessite une bonne connaissance de la fonction d'appareil et sa bonne prise en compte ainsi que celle des incertitudes statistiques. Les erreurs sur les intensités absolues (S_0) sont ici estimées à deux fois la déviation standard plus 2 à 3% la valeur de S_0 selon que la raie ajustée est plus ou moins perturbée par ses voisines.

Les résultats de cet ajustement figurent dans le tableau 9.1 où nous pouvons remarquer que les valeurs issues du modèle de Rautian sont légèrement supérieures à celles issues du modèle de Voigt. Ceci peut se justifier par le fait que le profil de Voigt sous-estime la raie surtout au centre.

Tableau 9.1 Intensités de raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2 mesurées par la MAP

Raie	ω_0 (cm^{-1})	S_0 ($10^{-3} cm^{-2} atm^{-1}$)	
		Voigt	Rautian
P(6)	876,0318	5,1±0,3	5,2±0,3
P(8)	875,5814	5,5±0,4	6,2±0,3
P(16)	873,7354	13,3±0,4	13,4±0,3
P(18)	873,2628	10,8±0,5	11,6±0,5
P(20)	872,7858	10,4±0,5	10,8±0,4
P(40)	867,7724	15,4±1,3	15,8±0,5
P(44)	866,7168	13,8±0,7	14,3±0,7
P(78)	857,0403	2,3±0,1	2,4±0,1
R(18)	881,2851	15,9±0,8	16,3±0,7
R(46)	886,3383	14,1±0,6	14,7±0,6
R(48)	886,6656	12,9±0,5	13,4±0,5
R(50)	886,9885	12,0±0,3	12,7±0,3

IX.3.2. Méthode de la largeur équivalente

On appelle largeur équivalente (W) une grandeur donnant la proportion de l'énergie absorbée par le gaz. Elle représente la largeur d'un rectangle de même surface que celle de la raie et dont la hauteur est unitaire (de 0 à 100 % de transmission). Elle ne dépend pas de la fonction d'appareil et est donnée (en cm^{-1}) par la relation suivante :

$$W = \int_0^{+\infty} A(\omega) d\omega = \int_0^{+\infty} A_{\text{obs}}(\omega) d\omega \quad (9.5)$$

où A représente l'absorption donnée par l'expression (3.6). La MLE permet donc d'accéder à l'intensité sans se soucier de la fonction d'appareil mais nécessite de connaître parfaitement la quantité d'énergie absorbée par le gaz (intégration de la raie), c'est-à-dire bien localiser la ligne de base. D'autre part, la largeur équivalente peut être donnée - si on se place dans le cadre général du profil de Voigt - par la relation (J.-Y. Mandin, 1977) [134]:

$$W = \frac{\gamma_D}{\sqrt{\ln 2}} \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \exp(-k_0 p k(x, y))] dx \quad (9.6)$$

$$\text{où } k_0 p = \frac{S_0 p L}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}, \quad x = \sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_0}{\gamma_D}, \quad y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_c}{\gamma_D}$$

La variation de la largeur équivalente d'une raie en fonction de la pression du gaz actif donne la courbe de croissance qui est en fait la relation liant l'intensité S_0 d'une raie à sa largeur équivalente et qui donne le faisceau de courbes $X(k_0, y)$ exprimé par:

$$X(k_0, y) = \sqrt{\ln 2} \frac{W}{\gamma_D} = \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \exp(-k_0 p k(x, y))] dx \quad (9.7)$$

Pour permettre la comparaison entre les deux modèles, des corrections d'abondance isotopique doivent être apportées (c'est-à-dire tenir compte de la pureté du gaz actif et de la correction isotopique). En effet, les intensités de raies étant proportionnelles à la pression comme on peut le remarquer sur la figure 9.1, nous déterminons pour chaque raie et température, une valeur de l'intensité (S_0) exprimée en $\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$ telle que $S_0 = S/P'$ avec $P' = P(\text{mbar}) \times 0,892840 \times 0,998$ où 0,89284 est la proportion du $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ dans la nature (abondance naturelle) et 0,998 est sa pureté tel qu'il nous a été livré par le vendeur. Ceci revient donc à diviser les valeurs de l'intensité dans le tableau 9.1 par la valeur $0,89284 \times 0,998$.

Le résultat de la comparaison entre les valeurs trouvées lors de cette étude (par les deux modèles) et celles déterminées précédemment sont regroupées dans le tableau 9.2 et révèle que bien que nos résultats soient systématiquement plus petits que ceux déterminés par Dang Nhu *et al* (1986) [33], ils se retrouvent dans le même ordre de grandeur et que les deux méthodes donnent des résultats identiques si nous tenons compte des erreurs sur les valeurs issues de l'ajustement.

IX.3.3. Conditions expérimentales

La quantité de rayonnement absorbé dépend du rayonnement incident, ainsi pour mesurer correctement les intensités de raies d'absorption, le mode d'émission de la diode-laser doit être pur et les raies doivent être bien isolées pour éviter qu'elles soient perturbées par leurs voisines. Ainsi, nous devons considérer cas par cas.

a) Méthode de la largeur équivalente

La localisation précise du 100% de transmission nécessite de travailler en régime Doppler ($P < 0,6$ mbar). Effectivement dans ce cas, le recouvrement des ailes de raies voisines est fortement diminué et la raie est en bonne approximation une gaussienne peu étendue. Ainsi, pour appliquer la MLE, nous devons utiliser de très basses pressions (0,1534 – 0,6 mbar) tout en conservant une bonne précision sur la mesure de la pression avec un nombre de chiffres significatifs.

Pour chaque raie étudiée à une des 4 pressions que nous avons considérées, nous ajustons une gaussienne sur le profil expérimental de la raie. Cet ajustement permet de déterminer la largeur équivalente ainsi que la largeur Doppler observée. Suivant la qualité de cet ajustement gaussien, un poids est attribué à chaque mesure. Une fois la largeur équivalente connue, l'intensité S_0 de raie peut alors être déduite en utilisant la méthode de P.A. Jansson et C. Laurence Korb (1968) [135] adaptée par un calcul direct par M. Dang-Nhu et J. F. Ogilvie (1988) [136]. Les 4 facteurs de qualité issus des 4 enregistrements permettent d'effectuer une moyenne pondérée sur les valeurs des intensités obtenues de manière indépendante.

Bien que les pressions doivent être inférieures à 0,6 mbar, l'absorption doit quant à elle être comprise entre 20 et 60 % de manière à se situer dans la partie linéaire de la courbe de croissance¹⁹ tout en conservant un signal suffisant pour localiser précisément la ligne de base. Ceci nous pousse à modifier l'autre paramètre d'absorption qu'est la longueur de la cellule qui variait entre 4,17 à 12,17 m par pas de 4 m selon que la raie était plus ou moins intense.

b) Méthode d'ajustement de profils

Dès qu'on est obligé d'augmenter la pression pour des raies qui ne sont pas assez intenses ou si l'on veut déterminer simultanément les intensités et les élargissements collisionnels, il est préférable de recourir à la MAP. En effet, à l'élargissement Doppler vient s'ajouter une contribution collisionnelle et le profil expérimental de la raie correspond au profil de Voigt, de Rautian ou de Galatry ou un profil très élaboré. Grâce à cette méthode, il est aisé de rester dans les conditions favorables des 20-60 % qui faciliteront la détermination précise des paramètres ajustables d'absorption en augmentant la pression du gaz au-delà des 0,6 mbar et en augmentant ou en diminuant le parcours d'absorption d'autant plus que la ligne de base ne doit être connue qu'au voisinage du centre de la raie.

Pour chaque raie étudiée, nous avons considéré 12 pressions différentes variant entre 0,10 et 10,95 mbar et la longueur de la cellule était égale à 0,411 m ou variait entre 4,17 et 12,17 m par pas de 4 m.

¹⁹ Il a été montré que pour avoir une grande précision sur l'intensité de raie, on doit se placer - sur le faisceau de courbes de croissance - dans la région où la variation de W avec l'intensité est la plus grande, ce qui revient à considérer une absorption ne dépassant pas 60%.

Tableau 9.2 Comparaison entre les intensités de raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2 mesurées par la MAP (à 100 %), la MLE ainsi que celles déterminées précédemment [33].

Raie	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$S_0(10^{-3}\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1})$			
		MAP (à 100%)		MLE	Dang Nhu et al [33]
		Voigt	Rautian		
P(6)	876,0318	5,7±0,3	5,8±0,3	6,0	6,5
P(8)	875,5814	6,2±0,4	7,0±0,3	7,5	
P(16)	873,7354	14,9±0,4	15,0±0,3	13,4	
P(18)	873,2628	12,1±0,6	13,0±0,6	12,7	18,0
P(20)	872,7858	11,7±0,6	12,1±0,4	11,0	16,3
P(40)	867,7724	17,3±1,5	17,7±0,6	17,5	18,2
P(44)	866,7168	15,5±0,8	16,0±0,8	16,5	16,7
P(78)	857,0403	2,6±0,1	2,7±0,1	2,9	3,0
R(18)	881,2851	17,8±0,9	18,3±0,8	16,2	
R(46)	886,3383	15,8±0,7	16,5±0,7	15,7	17,1
R(48)	886,6656	14,5± 0,6	15,0±0,6	14,9	
R(50)	886,9885	13,5±0,3	14,3±0,3	13,7	

IX.4. Application : détermination de la pression partielle

Comme application atmosphérique, nous avons déterminé les pressions partielles du CS_2 perturbé par l'air pour 5 raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2 . Pour ce faire, nous effectuons un mélange de CS_2 et d'air à 4 pressions différentes tout en gardant la même quantité de CS_2 (P_0) et nous attendons 15 minutes pour que le mélange soit homogène.

Utilisant la MAP - car la pression était supérieure à 0,5 mbar-, nous notons le produit S_0P issu de l'ajustement de chaque profil de raie d'absorption. Ceci nous donne 4 produits S_0P pour chaque raie considérée. Ainsi, à l'aide de la valeur de S_0 déterminée au laboratoire et qui est connue et tabulée (tableau 9.1) et ayant le produit S_0P issu de l'ajustement, nous déterminons la pression partielle P , ce qui nous donne, pour chaque raie, 4 valeurs de pression partielle dont nous calculons la valeur moyenne P_0 moyenne. C'est en fait cette dernière qui peut être calculée par les atmosphéristes pour la détermination des concentrations par exemple.

La comparaison entre la pression partielle P_0 que nous avons utilisée pendant ces mesures et la pression moyenne ici déterminée à partir des ajustements de profil, révèle un accord tout à fait satisfaisant si l'on tient compte des erreurs relatives à chaque pression. Ceci prouve que les mesures faites au laboratoire peuvent servir à l'étude des atmosphères.

Nous remarquons en outre que le modèle de Voigt tend à surestimer la pression partielle du gaz actif, ce qui augmente la confiance en le modèle de Rautian par rapport au modèle de Voigt. Le

détail du calcul de P_0 moyenne peut être consulté à l'annexe 2 tandis que le résultat se retrouve dans le tableau suivant.

Tableau 9.3. Comparaison entre les pressions partielles utilisées pendant ces mesures et les valeurs moyennes des pressions mesurées.

<i>Raie</i>	ω_0	$P_0 (10^{-4} atm)$	P_0 moyenne ($10^{-4} atm$)	
			<i>Voigt</i>	<i>Rautian</i>
P(40)	867,7724	7,08	7,08±0,30	7,18±0,11
P(44)	866,7168	6,53	6,80±0,17	6,58±0,16
R(46)	886,3383	9,00	9,19±0,20	8,87±0,19
R(48)	886,6656	9,20	9,61±0,19	9,45±0,18
R(50)	886,9885	7,59	7,94±0,10	7,58±0,09

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour but principal de déterminer les paramètres de raies d'absorption du disulfure de carbone en vue d'applications atmosphériques. Ainsi, nous avons déterminé les coefficients d'élargissement collisionnel de la bande ν_3 du CS_2 perturbé par l'air atmosphérique et leur dépendance vis-à-vis de la température, ainsi que les coefficients d'auto élargissement de raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2 à température ambiante. En complément de ces mesures d'élargissement collisionnel, nous avons mesuré, à température ambiante, les intensités absolues de quelques raies de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CS_2 .

Toutes les mesures ont été faites à l'aide d'un spectromètre diode-laser haute résolution couplé à une cellule d'absorption à basse température - pour les mesures à basses températures- et à un système d'acquisition approprié pour faciliter le traitement des différents spectres.

Les mesures expérimentales des élargissements se basaient sur la méthode d'ajustement de profil. Effectivement, pour chaque raie étudiée et à chaque température considérée (c'est-à-dire 298,0 ; 273,2 ; 248,2 ; 223,2 et 198,2 K) nous ajustons au profil de la raie enregistrée, une courbe théorique issue des modèles de Voigt et de Rautian et pour certaines raies, nous avons utilisé le modèle de Galatry. Ces deux derniers modèles tiennent compte de l'effet Dicke, qui est le rétrécissement du profil Doppler dû aux collisions entre les molécules.

A travers les résultats obtenus expérimentalement, nous avons pu nous rendre compte que les modèles de Rautian et de Galatry aboutissent aux mêmes résultats ; ce qui a confirmé leur caractère limite. Nous avons en outre remarqué que ces modèles s'accommodent plus parfaitement aux profils de raies d'absorption que le modèle de Voigt qui tend à sous-estimer la raie d'absorption surtout au centre, et par conséquent les différents paramètres de raies.

Du point de vue théorique, nous avons effectué le calcul des coefficients d'élargissement collisionnel pour tous les systèmes considérés, $\text{CS}_2 + \text{N}_2$, $\text{CS}_2 + \text{O}_2$, $\text{CS}_2 + \text{Ar}$ et $\text{CS}_2 + \text{CS}_2$ et à toutes les températures expérimentales, en nous basant sur le formalisme semi-classique d'Anderson amélioré par Robert et Bonamy. A partir des résultats obtenus, nous avons pu nous rendre compte que les contributions non électrostatiques (contributions de dispersion) dans les potentiels intermoléculaires sont prédominantes dans le cas de nos systèmes et que le potentiel proposé par Robert et Bonamy, pour tenir compte des interactions à courtes portées n'aboutit pas toujours à de résultats satisfaisants pour tous les systèmes moléculaires linéaires.

La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales nous a aidés à déterminer le potentiel d'interaction pour les différents systèmes moléculaires étudiés, ce qui permet aux atmosphéristes de déterminer les paramètres de raies pour toutes les transitions possibles. La légère

tendance des résultats théoriques à ne pas être en bon accord avec les valeurs expérimentales n'est pas du tout préoccupant compte tenu des approximations utilisées dans le modèle.

La détermination des coefficients d'élargissement collisionnel du CS₂ perturbé par l'air atmosphérique s'est donc effectuée théoriquement et expérimentalement, et ceci en trois temps pour faciliter le calcul théorique. En effet, nous avons d'abord déterminé les coefficients d'élargissement collisionnel des raies d'absorption du CS₂ perturbé par l'azote ($\cong 78$ % de l'air), ensuite nous avons déterminé les coefficients d'élargissement collisionnel des raies d'absorption du CS₂ perturbé par l'oxygène ($\cong 21$ % de l'air) et enfin nous avons déterminé les coefficients d'élargissement collisionnel des raies d'absorption du CS₂ perturbé par l'argon ($\cong 1$ % de l'air). Pour tous ces systèmes, nous avons chaque fois déterminé la dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel.

En ce qui concerne les mesures d'élargissement collisionnel de raies du CS₂ élargies par N₂ et O₂, nous avons comparé nos résultats mesurés et ceux calculés théoriquement dans le cadre du formalisme semi-classique de Robert-Bonamy, moyennant une légère modification dans la prise en compte des interactions à courte et à moyenne portées. Bien que les potentiels d'interaction entre CS₂ et N₂ d'une part, et CS₂ et O₂ d'autre part, soient de même nature, c'est-à-dire le potentiel de dispersion anisotrope en plus du potentiel quadripolaire, nous nous sommes rendu compte que pour qu'il y ait un accord entre les valeurs mesurées et calculées, le paramètre ajustable A₂ intervenant dans le potentiel d'induction et qui correspond approximativement au coefficient d'anisotropie du CS₂, devait être pris égal à 0,30 et 0,25 respectivement. En outre, nous avons remarqué que l'azote élargit plus que l'oxygène. Ceci serait dû probablement au fait que le potentiel quadripolaire et la masse de l'azote sont supérieurs à ceux de l'oxygène.

Quant à l'élargissement dû à l'argon, le potentiel électrique étant inexistant, nous avons remarqué que l'addition au potentiel isotrope d'un potentiel semi empirique qui tient compte des interactions d'induction, menait à un relatif bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques pour toutes les températures d'étude. Par ailleurs, nous avons pu nous rendre compte qu'en plus de sa minime contribution (car très peu abondant dans l'atmosphère), l'argon élargit moins que l'oxygène et l'azote. Ceci pourrait être dû au fait que l'interaction électrique n'y est pas présente.

Les résultats obtenus au bout de ces trois études nous ont permis de déterminer aussi bien théoriquement qu'expérimentalement les coefficients d'élargissement collisionnel du CS₂ perturbé par l'air atmosphérique, aux différentes températures expérimentales. Pour cela, nous avons utilisé la formule d'additivité qui tient compte du mélange gazeux perturbateur, tout en considérant la composition standard de notre atmosphère. Nous avons alors voulu tester jusqu'où va l'authenticité

de la formule et pour cela, nous avons déterminé les coefficients d'élargissement collisionnel de quelques raies du CS₂ élargies par l'air sec et nous les avons comparés avec ceux déterminés par la formule d'additivité. Le résultat de la comparaison montre bel et bien que nos valeurs sont dignes de confiance.

En outre, nous avons déterminé le paramètre n de la dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel théoriques et expérimentaux issus de chacune des trois études. En effet, utilisant la relation empirique de dépendance en température, nous avons calculé l'exposant n , paramètre de dépendance en température des différents coefficients d'élargissement collisionnel. Nous avons pu nous rendre compte que la formule empirique reflète bien la relation entre les coefficients d'élargissement collisionnel et la température sauf qu'ici nos valeurs dégagent la dépendance rotationnelle du paramètre n . Ceci venant confirmer l'adaptation faite par J. Bonamy *et al* (1984) au calcul classique qui affirmait que le paramètre n est une constante. Ainsi, chaque paramètre a été calculé pour les différentes transitions et la température ambiante (298,0 K) a été prise pour référence. Effectivement, c'est la valeur $n = n(T_0, |m|)$ que nous devons donner aux atmosphéristes pour pouvoir extrapoler les résultats obtenus lors de cette thèse, aux différentes couches de l'atmosphère.

Les coefficients d'auto élargissement de raies du CS₂ ont été déterminés théoriquement et expérimentalement afin de pouvoir comprendre les interactions entre les molécules de CS₂. Pour cette étude, nous avons comparé nos résultats théoriques et expérimentaux, ce qui a permis de constater que les molécules de CS₂ se comportent comme si elles étaient en présence d'O₂ ou de N₂. En effet, nous avons remarqué que l'interaction entre les molécules de CS₂ se caractérise par le même potentiel que le cas des deux systèmes, c'est-à-dire le potentiel de dispersion anisotrope en plus du potentiel quadripolaire et ici le paramètre ajustable était pris égal à 0,30.

Enfin, au travers l'étude sur les élargissements collisionnels des raies du CS₂, nous avons remarqué la tendance générale des coefficients d'élargissement collisionnel à décroître quand J augmente. Ce comportement serait dû au fait que quand J augmente, la molécule tourne de plus en plus vite ce qui fait que la section efficace de collision diminue et par conséquent le coefficient d'élargissement collisionnel.

Nous avons terminé nos travaux par une étude complémentaire à la détermination des élargissements collisionnels à savoir la mesure des intensités de raies d'absorption. Celles-ci sont indispensables à certaines applications comme la détermination de la concentration des molécules atmosphériques. Les mesures des intensités ont été effectuées à partir de deux méthodes différentes, la MAP et la MLE et nous les avons ensuite comparées, ce qui a montré qu'elles sont

tout à fait équivalentes si on tient compte des erreurs expérimentales sur les résultats obtenus par la MAP.

Les intensités obtenues ont enfin permis de vérifier si nous pouvions obtenir les pressions partielles du CS₂ utilisées, en guise de démonstration d'une des applications atmosphériques des mesures faites en notre laboratoire. En effet, nous avons comparé les pressions déduites des intensités aux pressions utilisées, ce qui a montré un très bon accord et nous a permis de confirmer les limites du modèle de Voigt.

Notre travail avait été motivé par le besoin criant de paramètres de raies d'absorption infrarouge fiables. Les résultats originaux, théoriques et expérimentaux, ici obtenus seront très utiles aux scientifiques des domaines aussi divers que la météorologie, la climatologie, la spectroscopie, l'astrophysique, la planétologie,..., qui sont appelés à déterminer la composition atmosphérique et à contrôler l'environnement. Par ailleurs, la molécule de CS₂ étant relativement simple, les résultats théoriques pourront servir de base dans la modélisation des interactions inter- et intra-moléculaires. C'est comme une goutte dans l'océan certes, mais sans cette goutte, l'océan ne serait pas ce qu'il est.

Cependant, nous ne pouvons pas prétendre avoir épuisé l'étude spectroscopique de la molécule de CS₂ en matière de détermination de paramètres de raies d'absorption infrarouge. En effet, une étude de dépendance en température des intensités de raies et de l'auto élargissement du CS₂ complèterait efficacement nos travaux. Il faudrait aussi essayer de déterminer les intensités absolues de raies de CS₂ en présence de l'air. En outre, comme le CS₂ a été détecté sous d'autres cieux, des études pareilles à celle-ci mais avec le dioxyde de carbone (CO₂), l'hélium (He) et l'hydrogène (H₂) comme gaz perturbateurs seraient toujours les bienvenues.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Th. Encrenaz, C.R. Acad. Sci. Paris, t.1, Série IV, (2000) 1245-1254.
- [2] “Disulfure de carbone”, *Fiche toxicologique n°1*, note établie par les services techniques et médicaux de l’INRS (1997).
- [3] “Handbook of chemistry and physics” *the chemical Rubber Company Cleveland, Ohio*; copyright, 1913 (catalogue à 20).
- [4] J.P. Franey, G.W. Kammlott, and T.E. Graedel, *Corrosion Science* 25, n° 2 (1985) 133-143.
- [5] T.E. Graedel, J.P. Franey, and G.W. Kammlott, *Corrosion Science* 23, n° 11 (1983) 1141-1149.
- [6] J. Lindenmayer and H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* 110 (1985) 65-73.
- [7] J. Walrand, P. Marée, and G. Blanquet, *J. Mol. Spectrosc.* 155 (1992) 158-166.
- [8] M.A.K Khalil and R.A Rasmussen, *Atmospheric Environment* 18, n°9 (1984) 1805-1813.
- [9] N. D. Sze and K.W.Ko Malcolm, *Atm. Env.*, vol.14 (1980) 1223-1239.
- [10] H. Berresheim and V.D Vulcan, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, n°11 (1992) 2031-2036.
- [11] D.J. Cooper and E.S. Satzman, *Journal of Geophysical Research*, Vol 98 n °D12 (1993) 23397-23409.
- [12] Simon F. Watts, *Atmospheric Environment*, Vol. 34 n°5 (2000) 761-779.
- [13] I. Moret, A. Gambaro, R. Piazza, C. Barbante, C. Andreoli, F. Corami, and G. Scarponi, *Marine Chemistry*, Vol 41 n° 3-4 (2000) 283-295.
- [14] J. M. Melillo and Paul A. Stendler, *J. Atmosph. Chemistry* 9 (1989) 411- 417.
- [15] M.M. Halmer, H. -U. Schmincke, and H. -F. Graf, *J. of Volcanology and Geothermal Research*, V 115, Issue 3-4 (2002) 511-528.
- [16] W.H. Pos and H. Berresheim, *Geophysica Reseach Letter*, vol.20, n°9 (1993) 815-817.
- [17] C.-L. C. Cheng, J.L.Hardwick, and T.R.Dyke, *J.Mol.Spectrosc.*179 (1996) 205-218.
- [18] M. L. Mckee and P.H.Wine, *J.Am.Chem.* 123 (2001) 2344-2353.
- [19] B.M.R Jones, R.A. Cox, and S.A. Penkett, *J. Atmosph. Chemistry* 198 (1983) 65-86.
- [20] P. J Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* 3 (1976) 73-76.
- [21] D. Heymann, F. Cataldo, M. H. Themens, R. Fokkens, N. M.M. Nibbering, and R.D.Vis, *Meteoritics&Planetary Science* 35 (2000) 355-361.
- [22] F.Z. Chen and C.Y. Robert Wu, *Geophysical Research Letters* Vol.22, n°16 (1995) 2131-2134.

- [23] J. Walrand, V. Humblet, and G. Blanquet, *J. Mol. Spectrosc.* 127 (1988) 304-323.
- [24] J. Walrand, P. Marée, and G. Blanquet, *J. Mol. Spectrosc.* 155 (1992) 158-166.
- [25] G. Blanquet, J. Walrand, J.F. Blavier, H. Bredohl, and I. Dubois, *J. Mol. Spectrosc.* 152 (1992) 137-151.
- [26] J. Walrand, G. Blanquet, J. Gustin, J.F. Blavier, H. Bredohl, and I. Dubois, *J. Mol. Spectrosc.* 174 (1995) 85-92.
- [27] J. Walrand, G. Blanquet, J.F. Blavier, H. Bredohl, and I. Dubois, *Mol. Phys.* 89 (1996) 1145-1155.
- [28] G. Blanquet, J. Walrand, H. Bredohl, and I. Dubois, *J. Mol. Spectrosc.* 198 (1999) 45-51.
- [29] G. Blanquet, V. Scaufaire, and J. Walrand, *J. Mol. Spectrosc.* 194 (1999) 22-27.
- [30] G. Blanquet, J. Walrand, H. Bredohl, and I. Dubois, *Mol. Phys.* 99 (2001) 1469-1484.
- [31] V.-H. Horneman, R. Anttila, J. Pietila, S. Alanko, and M. Koivusaari, *J. Mol. Spectrosc.* 229 (2005) 89-107.
- [32] G. Blanquet, L. Daoust, J. Walrand, H. Bredohl, I. Dubois, and A. Fayt, *J. Mol. Struct.* 780-781 (2006) 171-177.
- [33] M. Dang Nhu, G. Blanquet, J. Walrand, and C. P. Courtoy, *Mol. Phys.* 58 n°15 (1986) 995-1000.
- [34] M. J. Schurman, V. Dunjko, S. Goldstein, M. Baron, and A. W. Mantz, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 52 (1994) 379-388.
- [35] G. Blanquet, J. Walrand, C. Wéber, and M. Lepère, *Mol. Phys.* 101 (2003) 1911-1917.
- [36] G. Blanquet, J. Walrand, and J. P. Bouanich, *J. Mol. Spectrosc.* 198 (1999) 408-415.
- [37] M. Lengelé, C. Lerot, G. Blanquet, J. Walrand, and J.P. Bouanich, *Spectrochim. Acta Part A* 59 (2003) 417-420.
- [38] Ch. Lerot, M. Lengelé, J. Walrand, J.P. Bouanich, and G. Blanquet, *Mol. Phys.* 100 (2002) 3521-3527.
- [39] L. Michaille, U. Rasbach, and J. P. Pique, *J. Chem. Phys.* 111 n°7 (1999) 2968-2972.
- [40] D. Foss Smith, JR. and John Overend, *Spectrochim. Acta* Vol. 26A (1970) 2269-2274.
- [41] J. Walrand, G. Blanquet, and C.P. Courtoy, *Ann. Soci. Sci. Bruxelles*, T.93 (1979) 211-225.
- [42] G. Herzberg, F.R.S.C, "Infrared and Raman spectra", Litton Education Publishing, INC, 1945.
- [43] Harry C. Allen and Paul C. Cross, "Molecular vibro-rotors", John Wiley and sons, INC. New York and London, 1963.

- [44] Douglas. A. Skoog, F. James Holler, and Timothy A. Nieman, "Principle of Instrumental Analysis", De Boeck Université (2003).
- [45] C. N. Banwell, "Fundamentals of molecular spectroscopy", third edition, Lecturer in Chemistry, University of Sussex (1983).
- [46] J.M. Hollas, "High resolution spectroscopy", Bsc, PhD, University of Reading (1982).
- [47] B. Lance, "Profils de raies d'absorption infrarouge, du régime Doppler au régime collisionnel : expériences et modélisations", thèse de doctorat, FUNDP (1998).
- [48] C.C-Tanoudji, B. Diu, F.Laloë, "Mécanique quantique I", Hermann Ed., Paris (1998).
- [49] H. Lorentz, *Proc. Amsterdam Acad. Sci.* 8, (1906) 591-611.
- [50] W. Demtröder, "Laser spectroscopy-Basics concepts and Instrumentation", New York (1981).
- [51] J.-M. Colmont, B. Bakri, F. Rohart, and G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* 220 (2003) 52-57.
- [52] B.H. Armstrong, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 7 (1967) 61-88.
- [53] L.Galatry, *Phys. Rev.* Vol. 122 (1961) 1218-1223.
- [54] A. Henry, D.Hurtmans, M.Margottin-Maclou, and A.Valentin, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 56 (1996) 647-671.
- [55] P. L.Varghese and R.K. Hanson, *Appl. Opt.* 23, (1984) 2376-2385.
- [56] R.H.Dicke, *Physical Review* 89, (1953) 472-473.
- [57] S.G. Rautian and I.I. Sobel'man, *Sov. Phys. Uspekhi Engl. Tranl.* 9 (1967) 701-716.
- [58] W.R. Chappell, J. Copper, E.W. Smith, and T. Dillon, *J. Stat. Phys.* 3, (1971) 401-410.
- [59] J. Keilson et J. E. Storer, *Quat. Appl. Math.* 10 (1952) 243-253.
- [60] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* 15 (1943) 1-89.
- [61] J.O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss and R.B. Bird, "Molecular theory of Gases and Liquids", J. Wiley& Sons, New York (1967).
- [62] M. Lepère, *Spectrochim. Acta Part A* 60 (2004) 3249-3258.
- [63] M. Lepère, G. Blanquet, J.Walrand, and J. P. Bouanich, *J. Mol. Spectrosc.* 180 (1996) 218-226.
- [64] G. Winnewisser, T. Drascher, T. Giesen, I. Pak, F. Schmülling, and R. Schieder, *Spectrochim. Acta Part A* 55 (1999) 2121-2142.
- [65] J.U.White, *J. Opt. Soc. Am* 32, (1942) 285-288.
- [66] Ch. Lerot, J. Walrand, G. Blanquet, J.P. Bouanich, and M. Lepère, *J. Mol. Spectrosc.* 219 (2003) 329-334.

- [67] D. Lambot, “Etude de l’élargissement collisionnel de raies d’absorption infrarouge en phase gazeuse : application de la bande ν_3 de C_2H_2 ”, thèse de doctorat, FUNDP (1993).
- [68] M. Lengelé, “Construction et développement d’un spectromètre à diode laser stabilisé en fréquence d’émission”, thèse de doctorat, FUNDP (2005).
- [69] M. Hercher, *Applied Optics* 7 (1968) 951-959.
- [70] A. Dewandre, “Conception et caractérisation d’un étalon confocal”, mémoire de licence FUNDP (2004).
- [71] M. Reich, R. Schieder, H.J. Clar, and G. Winnewisser, *Applied Optics* 25 (1986) 130-135.
- [72] Wendell R. Watkins and Richard G. Dixon, *Rev. Sci. Instrum.* 50 (1979) 86-92.
- [73] D. Weidmann and D. Courtois, *Infrared and Physics & Technology* 41 (2000) 361-371.
- [74] J.F. Butler and J. O Sample (with Laser Analytics), “Cryogenics”, 1977.
- [75] M. Lepère, “Paramètres d’intensités et coefficients d’élargissement collisionnel de raies d’absorption du fluorure de méthyle par spectroscopie diode-laser”, thèse de doctorat, FUNDP (1999).
- [76] Randy D. May, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* Vol. 39, n°.3 (1988) 247-253.
- [77] E.D Hinkley and C. Freed, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 277-280.
- [78] A. Mouchet, G. Blanquet, P. Herbin, J. Walrand, and C.P. Courtoy, *Can. J. Phys.* 63 (1985) 527-531.
- [79] B. Lance, S. Ponsar, J. Walrand, M. Lepère, G. Blanquet, and J.-P. Bouanich, *J. Mol. Spectrosc.* 189 (1998) 124-134.
- [80] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teuskolsky, and W.T. Vetterling, “Numerical Recipes, the Art of Scientific Computing (FORTRA Version)”, Cambridge University Press, USA (1992).
- [81] G. Blanquet, P. Coupé, J. Walrand, and J.-P. Bouanich, *J. Quant. Radiat. Transfer* 51 (1994) 671-678.
- [82] J.-M. Colmont, B. Bakri, F. Rohart, and G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* 220 (2003) 52-57.
- [83] F. Misago, M Lepère, J. Walrand, J.-P. Bouanich, and G. Blanquet, *J. Mol. Spectrosc.* 237 (2006) 46-52.
- [84] F. Misago, M Lepère, J. Walrand, J.-P. Bouanich, and G. Blanquet, *J. Mol. Spectrosc.* 241 (2007) 61-66.
- [85] F. Misago, M. Lepère, J. Walrand, J.-P. Bouanich, and G. Blanquet, *J. Mol. Spectrosc.* 248 (2008) 14-19.
- [86] J.S. Wells, M. Schneider, and A. G. Maki, *J. Mol. Spectrosc.* 1325 (1998) 422-428.

- [87] P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 15 (1975) 191-196.
- [88] Derek Elsom “La Terre: comment est née, comment vit notre planète”, Editions solar, Paris, 1993.
- [89] R. B. Gordon, *J. Chem. Phys.* 44 n°8 (1966) 3083-3089.
- [90] R. Shafer and R. B. Gordon, *J. Chem. Phys.* 58 n°12 (1973) 5422-5443.
- [91] T. T. L. Nguyen, “Analyse théorique et expérimentale du profil de raies spectrales pour le diagnostic optique d’espèces d’intérêt atmosphérique : de la molécule linéaire à la toupie asymétrique”, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté (2006).
- [92] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 76 (1949) 647-661.
- [93] C.J. Tsao and B. Curnutte, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2 (1962) 41-91.
- [94] D. Robert and J. Bonamy, *J. Phys.* 40 (1979) 923-943.
- [95] J. Bonamy and D. Robert, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 16 (1976) 185-190.
- [96] J.-P. Bouanich and G. Blanquet *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 40, n° 3 (1988) 205-220.
- [97] C.G. Gray and K.E Gubbins, “Theory of Molecular Fluids”, Oxford. Univ. Press , Oxford, 1984.
- [98] R. H. Tipping and R. M Herman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 10 n° 8 (1970) 881-896.
- [99] J.-P. Bouanich, C. Campers, G. Blanquet and J. Walrand, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 39, N°5 (1988) 353-365.
- [100] J.-P. Bouanich, “Action de perturbateurs sur le spectre rovibrationnel de l’oxyde de carbone”, thèse de doctorat, Université de Paris VI (1973).
- [101] G.L. Gutsev, R.J. Bartlett, and R.N. Compton, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 6756-6762.
- [102] J. Bonamy, L. Bonamy, and D. Robert, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4441- 4453.
- [103] W.H. Flygare and R.C. Benson, *Mol. Phys.* 20 (1971) 225-250.
- [104] S.V. Churakov and M. Gottschalk, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 n°13 (2001) 2397-2414.
- [105] J.-P. Bouanich, G. Blanquet, and J. Walrand, *J. Mol. Spectrosc.* 161 (1993) 416-426.
- [106] J.-P. Bouanich, D. Lambot, G. Blanquet, and J. Walrand, *J. Mol. Spectrosc.* 140 (1990) 195-213.
- [107] A.E Sherwood and J. M. Prausitz, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 429-437.
- [108] J.-P. Bouanich, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 40 (1992) 243-250.
- [109] S.V. Khristenko, A. I. Maslov, and V. P. Shevelko, “Molecules and their spectroscopic properties”, Springer, Berlin, 1997.

- [110] T. Alonen, S. Alanko, V.M Horneman, M. Koivysaari, R. Paso, A.M. Tolonen, and R. Anttila, *J. Mol. Spectrosc.* 140 (1997) 273-286.
- [111] J. S. Wells, M. Schneider, and A.G. Maki, *J. Mol. Spectrosc.* 132 (1988) 422-428.
- [112] D. Lambot, A. Olivier, G. Blanquet, J. Walrand, and J.-P. Bouanich, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 45 (1991) 145-155.
- [113] R.R. Gamache, E. Arié, C. Boursier, and J.-M. Hermann, *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 35-63.
- [114] P. Varanasi, S. Sarangi, and L Pugh, *Astrophys. J.* 179 (1973) 977-982.
- [115] G. Birnbaum, *Adv. Chem. Phys.* 12 (1967) 487-547.
- [116] R.K Hanson, "Shock Tube and Shock Wave Research". University of Washington Press, Seattle (1978).
- [117] A. Sell, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 23 (1980) 595-598.
- [118] P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 25 (1981) 187-188.
- [119] L. D. Tubbs and D. Williams, *J. Opt. Soc. Am.* 62 (1972) 284-289.
- [120] W. G. Planet, G. L. Tettermer and J. S. Knoll, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 20 (1978) 547-556.
- [121] J.-P. Bouanich, G. Blanquet, J. Walrand, and C.P. Courtoy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 36 (1986) 295-306.
- [122] P. Varanasi and S. Chudamani *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 43 (1990) 1-11.
- [123] P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 47 (1992) 263-274.
- [124] J. Bonamy, D. Robert, and C. Boulet, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 31 (1984) 23-34.
- [125] R.R Gamache, J.-M. Hartmann, and L. Rosenmann, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 52 (1994) 481-498.
- [126] G.S. Tyndall and A.R. Ravishankara, *Int. J. Chem. Kinet.* 23 6 (1991) 483-527.
- [127] C. Brandt and R. van Eldik, *Chem. Rev.* 95 (1995) 119.
- [128] M.J. Molina, L.T. Molina and C.E. Kolb. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 47 (1996) 327-367.
- [129] L. Zhang and Qi-Zong Qin, *J. Mol. Struct.* 531 Issues 1-3 (2000) 375-379.
- [130] M. L. Mckee, *Chem. Phys. Lett.* 201 (1993), 41-46.
- [131] R.E. Stickel, M. Chin, E. P. Daykin, A.J. Hynes, P. H. Wine, and T.J. Wallington, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 13653-13661.
- [132] E.R. Lovejoy, A.R. Ravishankara and C. J. Howard. *Int. J. Chem. Kinet.* 26 n°5 (1994) 551-560.
- [133] J. Servant, *Atmospheric Research* 23 n° 2 (1989) 105-116.

Références bibliographiques

- [134] J.-Y. Mandin, *J. Mol. Spectrosc.* 67 n° 1-3 (1977) 304-321.
- [135] P.A. Jansson and C. Laurence Korb, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 8, n°7 (1968) 1399-1409.
- [136] M. Dang-Nhu and J.F.Ogilvie *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 8, n° 1 (1988) 81-82.

Annexe

Annexe 1 : Détermination théorique des largeurs collisionnelles

A.1.1. Formalisme d'Anderson-Tsao-Curnutte (ATC)

La théorie la plus utilisée dans la détermination des largeurs collisionnelles est celle dite ATC [1] qui essaie d'élucider le phénomène d'élargissement en mettant en évidence deux sortes de transition entre les niveaux d'énergie des molécules actives ; l'une étant due à l'interaction avec la radiation et l'autre à l'interaction avec la molécule perturbatrice.

Les trois chercheurs centrent leur formalisme dans l'approximation d'impact, qui considère que les collisions sont très brèves et espacées dans le temps- ce qui rend le formalisme valable au voisinage des résonances-; à laquelle ils ajoutent un traitement semi-classique.

1. Détermination théorique des coefficients d'élargissement collisionnel

Le calcul des coefficients d'élargissement collisionnel nécessite de déterminer d'abord le coefficient d'absorption $k(\omega)$ qui est constant pour un type de transition -car lié à la partie imaginaire de l'indice de réfraction du milieu- et qui, par définition, est la quantité d'énergie absorbée à la pulsation ω , par unité de volume de gaz et par unité d'énergie incidente. L'expression de $k(\omega)$ étant fastidieuse, les hypothèses du modèle ATC vont permettre sa simplification.

Comme première simplification, on va considérer que le système physique est constitué d'un nombre restreint de molécules (1) optiquement actives mélangées à un grand nombre de molécules (2) perturbatrices inactives dans la zone spectrale considérée, le tout étant plongé dans un champ de radiation faible. Ainsi, l'hamiltonien du système devient en bonne approximation:

$$H = H_1 + H_2 + H_c(t) + H_R + H_{IR} \quad (\text{A.1})$$

où H_1 et H_2 contiennent les degrés de liberté internes des molécules actives (1) et perturbatrices (2) respectivement, $H_c(t)$ fonction du temps, traduit l'interaction entre les deux types de molécules, H_R l'hamiltonien du champ radiatif dans lequel baignent les molécules et H_{IR} est l'hamiltonien d'interaction rayonnement-molécules actives.

Pour le problème d'absorption, on considère un système dans un état initial (au temps $t=0$) $\psi(0)$ caractérisé par les états φ_1 et φ_2 de l'hamiltonien $H_1 + H_2$ et par un champ de radiation à n_ω photons de pulsation ω décrit par l'état ψ_{n_ω} tel que

$$\psi(0) = \varphi_i(0) \psi_{n_\omega} \quad (\text{A.2})$$

où $\varphi_i(0) = \varphi_1(0)\varphi_2(0)$; et un état final (au temps t), avec un champ de radiation de $(n_\omega-1)$ photons de pulsation ω .

Les fonctions $\varphi_n(0)$ de $H_1 + H_2$ étant stationnaires, on peut toujours trouver une fonction propre $\varphi_n(t)$ de l'hamiltonien moléculaire donné par :

$$H_m = H_1 + H_2 + H_c(t), \quad (\text{A.3})$$

telle que

$$\varphi_n(t) = U_m(t)\varphi_n(0) \quad (\text{A.4})$$

où U_m est l'opérateur unitaire d'évolution associé à H_m et donné, par définition, par l'expression:

$$U_m = \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_m(t') dt'\right). \quad (\text{A.5})$$

Pour déterminer l'évolution du système dans le temps, on résout l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned} H_m \varphi_n(t) &= i\hbar \dot{\varphi}_n(t) \\ &= i\hbar \dot{U}_m(t) \varphi_n(0) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow i\hbar \dot{U}_m(t) \varphi_n(0) &= H_m U_m(t) \varphi_n(0) \\ \Rightarrow i\hbar \dot{U}_m(t) &= H_m U_m(t); U_m(0) = 1 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

De même, on peut montrer que:

$$i\hbar \dot{U}_m^{-1}(t) = -U_m^{-1}(t) H_m; U_m^{-1}(0) = 1 \quad (\text{A.8})$$

La deuxième simplification consiste à supposer une interaction collisionnelle faible telle que l'état final soit $\varphi_n(t)$.

Signalons que le coefficient d'absorption est étroitement lié à la probabilité de transition P_{fi} d'un état initial i donné par (A.2) à un état final f donné par :

$$\psi(t) = \varphi_f(t) \psi_{n_\omega-1}. \quad (\text{A.9})$$

Cette probabilité est donnée par :

$$P_{fi} = \left| \langle \psi(t) | U | \psi(0) \rangle \right|^2 \quad (\text{A.10})$$

où U est l'opérateur d'évolution correspondant à l'hamiltonien total H .

Considérons l'hamiltonien suivant,

$$H_{0c} = H_1 + H_2 + H_R + H_c = H_0 + H_c = H_m + H_R = H - H_{1R}$$

où H_0 est l'hamiltonien non perturbé. L'opérateur d'évolution correspondant contient les opérateurs qui commutent U_m et U_R , $U_{0c} = U_m U_R = U_R U_m \Rightarrow U_{0c}^{-1} = U_R^{-1} U_m^{-1}$. Ainsi,

$$U_{0c}^{-1} \phi_f(t) \psi_{n_{0c}-1} = U_R^{-1} \psi_{n_{0c}-1} U_m^{-1} \phi_f(t) \quad (\text{A.11})$$

Or (A.4) implique que $U_m^{-1} \phi_f(t) = \phi_f(0)$ et la définition de l'opérateur d'évolution pour un hamiltonien indépendant du temps est donné par $U_R = \exp\left[(1/i\hbar) H_R t\right]$ de telle sorte que

$$U_{0c}^{-1} \phi_f(t) \psi_{n_{0c}-1} = \phi_f(0) \psi_{n_{0c}-1} \exp\left[(i/\hbar) E_{n_{0c}-1} t\right] \quad (\text{A.12})$$

avec $H_R \psi_{n_{0c}-1} = E_{n_{0c}-1} \psi_{n_{0c}-1}$.

En appliquant l'opérateur U_{0c}^{-1} à toutes les fonctions du produit scalaire (A.10) on a:

$$P_{fi} = \left| \langle \phi_f(0) \psi_{n_{0c}-1} | U_{0c}^{-1} U | \phi_i(0) \psi_{n_{0c}-1} \rangle \right|^2 \quad (\text{A.13})$$

Posons

$$V = U_{0c}^{-1} U \quad (\text{A.14})$$

En utilisant les équations du mouvement (A.7) et (A.8), on a:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} V &= i\hbar \frac{d}{dt} (U_{0c}^{-1} U) = i\hbar \left[\left(\frac{d}{dt} U_{0c}^{-1} \right) U + U_{0c}^{-1} \left(\frac{d}{dt} U \right) \right] \\ &= -U_{0c}^{-1} H_{0c} U + U_{0c}^{-1} H U = -U_{0c}^{-1} H_{0c} U + U_{0c}^{-1} (H_{0c} + H_{1R}) U \\ &= U_{0c}^{-1} H_{1R} U \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Des relations (A.14) et (A.15) on trouve l'équation du mouvement pour l'opérateur V

$$i\hbar \frac{d}{dt} V = (U_{0c}^{-1} H_{1R} U_{0c}) V \quad (\text{A.16})$$

Pour résoudre cette équation, on passe à une troisième approximation, l'approximation des champs faibles où V est développé jusqu'au 1^{er} ordre. En effet, de l'équation (A.16), on a:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} (U_{0c}^{-1} H_{IR} U_{0c}) dt \\ \Rightarrow V &= \exp \left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t U_{0c}^{-1} H_{IR} U_{0c} dt' \right) = V_0 + V_1 + \dots \end{aligned} \quad (A.17)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} V_0 = 1 \\ V_1 = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t U_{0c}^{-1} H_{IR} U_{0c} dt' \end{cases} \quad (A.18)$$

Comme V_0 n'a pas de contribution, l'équation (A.13) devient:

$$P_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \varphi_f(0) \psi_{n_{\omega}-1} \left| U_{0c}^{-1} H_{IR} U_{0c} \right| \varphi_i(0) \psi_{n_{\omega}} \right|^2 \quad (A.19)$$

Or

$$\begin{aligned} \varphi_f(0) \psi_{n_{\omega}-1} U_{0c}^{-1} &= \varphi_f(0) \psi_{n_{\omega}-1} U_m^{-1} \exp \left(-\frac{1}{i\hbar} E_{n_{\omega}-1} t \right) \\ U_{0c}(t) \varphi_i(0) \psi_{n_{\omega}} &= U_m \varphi_i(0) \psi_{n_{\omega}} \exp \left(\frac{1}{i\hbar} E_{n_{\omega}} t \right) \end{aligned}$$

L'équation (A.19) devient alors

$$P_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt \exp(-i\omega t) \left(\varphi_f(0) \psi_{n_{\omega}-1} \left| U_m^{-1} H_{IR} U_m \right| \varphi_i(0) \psi_{n_{\omega}} \right) \right|^2 \quad (A.20)$$

avec $\hbar\omega = E_{n_{\omega}} - E_{n_{\omega}-1}$ qui est l'énergie du photon absorbé.

La partie de la matrice concernant l'interaction rayonnement-molécules actives peut être traitée au moyen de la théorie quantique de la radiation en développant le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$ -se propageant sous forme ondulatoire- en modes normaux dans une cavité de côté L , de parois parfaitement réfléchissants avec des conditions aux limites périodiques et dans laquelle les valeurs du vecteur d'onde sont quantifiées.

Le potentiel vecteur peut être exprimé sous forme de combinaisons linéaires

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sqrt{4\pi c^2} \sum_k \sqrt{\left(\frac{\hbar}{2\omega_k} \right)} \left[a_k(t) \vec{u}_k(\vec{r}) + a_k^+(t) \vec{u}_k^*(\vec{r}) \right] \quad (A.21)$$

où $\vec{u}_k(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \vec{e}_k \exp(i\vec{k}_k \cdot \vec{r})$, $\vec{e}_k$ étant le vecteur de polarisation et $\vec{k}_k$ le vecteur nombre d'onde.

$a_k(t) = a_{k0} \exp(-i\omega_k t)$ et $a_k^+(t) = a_{k0}^+ \exp(+i\omega_k t)$ qui sont tels que $a_{k0}(t)\psi_{n_k} = \sqrt{n_k}\psi_{n_k-1}$ et $a_{k0}^+(t)\psi_{n_k} = \sqrt{n_k+1}\psi_{n_k+1}$ sont les opérateurs d'annihilation et de création de photons respectivement.

L'autre simplification consiste à considérer qu'il n'y a pas de corrélation entre les transitions radiatives subies par deux molécules simultanément, ce qui revient à réduire le problème à une seule molécule active plongée dans un « bain thermique » de molécules perturbatrices ; la dissipation par ce bain étant à l'origine de l'élargissement.

Or, on sait de par la théorie quantique des champs que l'hamiltonien d'une particule chargée dans un champ électromagnétique est:

$$\begin{aligned} H_{R-M} &= \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + eV \\ &= \frac{1}{2m} \left[\vec{p}^2 + \left(\frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - 2 \frac{e}{c} \vec{p} \vec{A} \right] + eV \end{aligned} \quad (A.22)$$

$\vec{p}$ étant l'impulsion cinétique, $\vec{A}$ et V les potentiels vecteur et scalaire respectivement qui dérivent le champ électromagnétique [2]. Ainsi, l'opérateur d'interaction entre une particule chargée et un champ de radiation, en ne considérant que les termes linéaires en $\vec{A}$, est donné par

$$H_{IR} = -\frac{e}{mc} \vec{p} \vec{A}; \quad \vec{p} = m\vec{v} + \frac{e}{c} \vec{A} \quad (A.23)$$

L'élément matriciel pour l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega_k$ de vecteur d'onde $\vec{k}_k$ polarisée suivant la direction $\vec{e}_k$ avec la particule qui passe de l'état initial i à l'état final f est donc:

$$\begin{aligned} \left(\varphi_f \psi_{n_{\omega}-1} | H_{IR} | \varphi_i \psi_{n_{\omega}} \right) &= -\frac{e}{m} \sqrt{4\pi c^2} \sqrt{\left(\frac{\hbar}{2\omega_k} \right)} \left(\varphi_f \psi_{n_{\omega}-1} | \vec{p} [a_{k0} \vec{u}_k(\vec{r}) + a_{k0}^+ \vec{u}_k(\vec{r})] | \varphi_i \psi_{n_{\omega}} \right) \\ \left(\varphi_f \psi_{n_{\omega}-1} | H_{IR} | \varphi_i \psi_{n_{\omega}} \right) &= -\frac{1}{\sqrt{L^3}} \frac{e}{m} \sqrt{4\pi c^2} \sqrt{\left(\frac{\hbar}{2\omega_k} \right)} \left(\varphi_f \psi_{n_{\omega}-1} | \vec{p} [a_{k0} + a_{k0}^+] \vec{e}_k \exp(i\vec{k}_k \cdot \vec{r}) | \varphi_i \psi_{n_{\omega}} \right) \end{aligned}$$

Comme les $\psi_{n_{\omega}}$ sont des fonctions d'onde orthonormales, on a

$$\begin{aligned}
 \left(\varphi_f(0) \psi_{n_{\omega}-1} \left[a_{k0} + a_{k0}^+ \right] \vec{p} \vec{e}_k \exp(i \vec{k}_k \cdot \vec{r}) \right| \varphi_i(0) \psi_{n_{\omega}} \Big) &= \left(\varphi_f(0) \psi_{n_{\omega}-1} \left| a_{k0} \vec{p} \vec{e}_k \exp(i \vec{k}_k \cdot \vec{r}) \right| \varphi_i(0) \psi_{n_{\omega}} \right) \\
 &+ \left(\varphi_f(0) \psi_{n_{\omega}-1} \left| a_{k0}^+ \vec{p} \vec{e}_k \exp(i \vec{k}_k \cdot \vec{r}) \right| \varphi_i(0) \psi_{n_{\omega}} \right) \\
 &= \sqrt{n_{\omega}} \left(\varphi_f(0) \left| \vec{p} \vec{e}_k \exp(i \vec{k}_k \cdot \vec{r}) \right| \varphi_i(0) \right) + 0 \\
 \left(\varphi_f(0) \psi_{n_{\omega}-1} \left| H_{IR} \right| \varphi_i(0) \psi_{n_{\omega}} \right) &= -\frac{1}{\sqrt{L^3}} \frac{e}{m} \sqrt{\left(\frac{2\pi\hbar}{\omega_k} \right)} \sqrt{(n_k)} \left(\varphi_f(0) \left| \vec{p} \cdot \vec{e}_k e^{(i \vec{k}_k \cdot \vec{r})} \right| \varphi_i(0) \right)
 \end{aligned}$$

Si on se place dans l'approximation d'une radiation dipolaire électrique -ce qui ne cause aucun problème dans le domaine de l'infrarouge et avec les dimensions des molécules actives qui nous intéressent de l'ordre d'Å -la polarisation $\vec{k}_k$ est perpendiculaire à la direction de propagation $\vec{r}$ et on a : $e^{(i \vec{k}_k \cdot \vec{r})} = 1$.

L'équation (A.20) devient alors

$$P_{fi} = \frac{1}{L^3} \frac{e^2}{m^2} \frac{2\pi}{\hbar \omega_k} n_k \left| \int_0^t dt \exp(-i\omega t) \left(\varphi_f(0) \left| U_m^{-1} \vec{p} \vec{e}_k U_m \right| \varphi_i(0) \right) \right|^2 \quad (\text{A.24})$$

Si l'onde est polarisée suivant l'axe des z, cette équation devient:

$$P_{fi} = \frac{1}{L^3} \cdot \frac{e^2}{m^2} \frac{2\pi}{\hbar \omega_k} n_k \left| \int_0^t dt \exp(-i\omega t) \left(\varphi_f(0) \left| U_m^{-1} p_z U_m \right| \varphi_i(0) \right) \right|^2 \quad (\text{A.25})$$

Comme $\vec{A}$ n'agit que sur le champ radiatif, on ne va considérer que $m\dot{z}$

$$P_{fi} = \frac{1}{L^3} \frac{2\pi e^2}{\hbar \omega_k} n_k \left| \int_0^t dt \exp(-i\omega t) \left(\varphi_f(0) \left| \frac{d}{dt} (U_m^{-1} z U_m) \right| \varphi_i(0) \right) \right|^2 \quad (\text{A.26})$$

$U_m^{-1} \dot{z} U_m$ est l'opérateur de Heisenberg de $\dot{z}(t)$ pour l'hamiltonien H_m avec $\dot{z}(t) = \frac{1}{i\hbar} [z(t), H_m]$

qui est l'équation d'évolution de Heisenberg, et $\frac{d}{dt} (U_m^{-1} z U_m) = U_m^{-1} \dot{z} U_m$.

En intégrant par partie l'équation (A.24) on a:

$$P_{fi} = \frac{1}{L^3} e^2 \frac{2\pi}{\hbar \omega_k} n_k \left| \left[\exp(-i\omega t) \left(\varphi_f(0) \left| (U_m^{-1} z U_m) \right| \varphi_i \right) \right]_0^t + i\omega \int_0^t dt \exp(-i\omega t) \left(\varphi_f(0) \left| (U_m^{-1} z U_m) \right| \varphi_i(0) \right) \right|^2 \quad (\text{A.27})$$

Pour un temps assez long, le 1^{er} terme peut être négligé par rapport au 2^{ième} et on a :

$$P_{fi} = -\frac{1}{L^3} e^2 \frac{2\pi\omega}{\hbar} n_k \left| \int_0^t dt \exp(-i\omega t) \left(\varphi_f(0) \left| \left(U_m^{-1} z U_m \right) \right| \varphi_i(0) \right) \right|^2 \quad (\text{A.28})$$

Comme les fréquences des photons sont inversement proportionnelles à l'arête de la cavité, les énergies des différents photons deviennent très serrées quand le volume de la cavité devient grand et on s'intéresse à la probabilité totale d'absorption des photons dont les énergies se trouvent dans l'intervalle $[\hbar\omega_k, \hbar(\omega_k + d\omega)]$ qui devient alors $P_{fi} \rho_\omega d\omega d\Omega$ où $\rho_\omega d\omega d\Omega = L^3 \cdot \omega_k^2 / 8\pi c^3 d\omega d\Omega$ représente le nombre d'états de photons ayant une même polarisation dans cet intervalle et se propageant dans un même angle solide $d\Omega$ et où la valeur de n_k devient ici le nombre moyen de photons ayant les énergies $\hbar d\omega_k$.

L'intensité du rayonnement incident à travers un angle solide $d\Omega$ pour une polarisation donnée est:

$$I(\omega) d\omega d\Omega = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3 c^2} n_k d\omega d\Omega \quad (\text{A.29})$$

où n_k est défini comme précédemment.

Le coefficient d'absorption, c'est-à-dire l'énergie moyenne comprise dans $\hbar d\omega$ et absorbée par la molécule active dans un intervalle de temps de 0 à t par unité d'intensité incidente pour les photons absorbés par une seule molécule est donnée par:

$$k_{fi} = \frac{P_{fi} \rho_\omega d\omega d\Omega \cdot \hbar\omega}{t \cdot I(\omega) d\omega d\Omega} \quad (\text{A.30})$$

En remplaçant les différentes valeurs on a:

$$k_{fi} = \frac{1}{t} \cdot \frac{2\pi\omega_k}{\hbar c} \left| \int_0^t dt \exp(-i\omega_k t) \left(\varphi_f(0) \left| \mu_z' \right| \varphi_i(0) \right) \right|^2 \quad (\text{A.31})$$

où $\mu_z' = U_m^{-1} \mu_z U_m$ est l'opérateur de Heisenberg correspondant à la projection du moment dipolaire électrique sur l'axe des z , $\mu_z = ez$. Ici e est la charge totale du dipôle moléculaire de la molécule absorbante.

Pour trouver le coefficient d'absorption $k(\omega_k)$, à une fréquence ω_k , l'expression (A.31) doit être sommée sur tous les états finaux et moyennée sur tous les états initiaux de la molécule active.

Comme les états finaux sont très serrés, on utilise une intégrale, ce qui donne

$$k(\omega_k) = \sum_f k_{fi} = \frac{1}{t} \cdot \frac{2\pi\omega_k}{\hbar c} \int_0^t dt \int_0^t dt' \exp[i\omega_k(t-t')] \left(\phi_i(0) \left| \mu'_z(t) \mu'_z(t') \right| \phi_i(0) \right) \quad (\text{A.32})$$

où on a utilisé la relation de fermeture et considéré le fait que l'opérateur $\mu'_z(t)$ est hermitien.

Pour effectuer la moyenne sur tous les états initiaux, on utilise la matrice densité qui implique les coordonnées internes et on a :

$$k(\omega_k) = \frac{1}{t} \cdot \frac{2\pi\omega_k}{\hbar c} \int_0^t dt \int_0^t dt' \exp[i\omega_k(t-t')] \text{Tr} \left[\rho_0 \mu'_z(t) \mu'_z(t') \right]. \quad (\text{A.33})$$

Pour que cette expression soit un coefficient, il faut prouver que l'intégrant est proportionnel à t . En effet, avec le découplage des coordonnées internes et externes de la molécule, l'opérateur densité évolue dans le temps suivant la relation:

$$\rho(t) = U_m(t) \rho_0 U_m^{-1}(t). \quad (\text{A.34})$$

La matrice densité étant diagonale dans les coordonnées internes, on peut la supposer stationnaire, c'est-à-dire: $\rho(t) \cong \rho_0$ et de (A.34) on a :

$$\rho_0 U_m = U_m \rho_0. \quad (\text{A.35})$$

Ainsi, on a

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left[\rho_0 \mu'_z(t) \mu'_z(t') \right] &= \text{Tr} \left[\rho_0 U_m^{-1}(t) \mu_z U_m(t) U_m^{-1}(t') \mu_z U_m(t') \right] \\ &= \text{Tr} \left[\rho_0 \mu_z U_m^{-1}(t \rightarrow t') \mu_z U_m(t \rightarrow t') \right] \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

avec $U_m(t \rightarrow t') = U_m(t') U_m^{-1}(t)$ l'opérateur représentant l'évolution du système dans le temps de t, t' à t, τ . Ici on a utilisé le fait que les opérateurs peuvent être permutés dans une trace.

Posons $\tau = t' - t$ et faisons une moyenne sur tous les chemins pour un temps τ donné. On peut remarquer que l'intégrant dépendra de la longueur de τ et non des valeurs initiale et finale de t .

Soit

$$F(\tau) = \exp(-i\omega_k \tau) \text{Tr} \left[\rho_0 \mu_z U_m^{-1}(\tau) \mu_z U_m(\tau) \right]_{\text{moy}} \quad (\text{A.37})$$

On peut montrer dans [1] que $F(-\tau) = F(\tau)^*$, et qu'en transformant les variables t, t' en t, τ , l'équation (A.31) devient:

$$k(\omega_k) = \frac{1}{t} \cdot \frac{2\pi\omega_k}{\hbar c} \left[\int_0^t d\tau F(\tau) \int_0^{t-\tau} d\tau + \int_{-\tau}^0 d\tau F(\tau) \int_{|\tau|}^t dt \right] \quad (\text{A.38})$$

On peut en outre prouver que le 2^{ème} terme est le complexe conjugué du 1^{er} de sorte que l'on ait:

$$k(\omega_k) = \frac{1}{t} \cdot \frac{2\pi\omega_k}{\hbar c} \Re \int_0^t d\tau (t-\tau) F(\tau) \quad (\text{A.39})$$

où $\Re$ indique la partie réelle. En tenant compte de la nature aléatoire des collisions, on peut supposer que $F(\tau)$ est très petit pour des temps suffisamment longs et que $t \rightarrow \infty$ de façon qu'on puisse négliger le second terme dans (A.39), ce qui donne :

$$k(\omega_k) = \frac{1}{t} \cdot \frac{2\pi\omega_k}{\hbar c} \Re \int_0^t t \cdot F(\tau) d\tau \quad (\text{A.40})$$

Le coefficient d'absorption devient alors:

$$k(\omega_k) = \frac{4\pi\omega_k}{\hbar c} \Re \int_0^\infty d\tau \exp(-i\omega_k \tau) \text{Tr} \left[\rho_0 \mu_z U_m^{-1}(\tau) \mu_z U_m(\tau) \right]_{\text{moy}} \quad (\text{A.41})$$

Cette expression montre que le coefficient d'absorption est proportionnel à la transformée de Fourier de la fonction d'auto corrélation de l'opérateur moment dipolaire.

Pour continuer le calcul, il importe de passer à une autre simplification consistant à ne considérer qu'une collision binaire. Pour cela on redéfinit l'hamiltonien moléculaire comme suit:

$$H_m = H^0 + H_c \quad (\text{A.42})$$

avec H_c défini comme précédemment et

$$H^0 = H_1 + H_2. \quad (\text{A.43})$$

Définissons un opérateur qui rend compte de l'influence des interactions entre les molécules comme dans (A.14):

$$T = U^{0-1} U_m \quad (\text{A.44})$$

où U^0 est l'opérateur d'évolution associé à H^0 .

L'équation du mouvement pour cet opérateur est comme dans (A.7) et (A.16):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} T &= (U^{0-1} H_c U^0) T \\ i\hbar \frac{d}{dt} (T^{-1}) &= -T^{-1} (U^{0-1} H_c U^0) \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Comme dans (A.17) et (A.18), l'opérateur T est donné en 1^{ère} approximation par :

$$T = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t (U^{0-1} H_c(t') U^0) dt' \quad (\text{A.46})$$

où on a supposé que les $H_c(t)$ et $H_c(t')$ commutent $\forall t, t'$, c'est-à-dire qu'on suppose que les collisions ne sont pas corrélées dans le temps. $T(0) = 1 \Rightarrow U^0(0) = U_m(0)$. L'équation (A.41) devient alors, pour une seule molécule active:

$$k(\omega_k) = \frac{4\pi\omega_k}{\hbar c} \Re \int_0^\infty d\tau \exp(-i\omega_k \tau) \text{Tr} [\rho \mu_z T^{-1}(\tau) U^{0-1}(\tau) \mu_z U^0(\tau) T(\tau)]_{\text{moy}} \quad (\text{A.47})$$

Développons la trace sur les fonctions propres de l'hamiltonien H^0 comprenant les états propres des deux molécules non perturbés (a, b, c, d, ...). Pour cela, on utilise le fait que $(a | U^0(\tau) | b) = \delta_{ab} \exp\left(\frac{1}{i\hbar} E_a \tau\right)$ et que l'opérateur densité est diagonal. Ainsi on a:

$$\text{Tr} [\rho \mu_z T^{-1} U^{0-1} \mu_z U^0 T] = \sum_{a,b,c,d} \exp(i\omega_{cd} \tau) \rho_{aa} (a | \mu_z | b) (b | T^{-1}(\tau) | c) (c | \mu_z | d) (d | T(\tau) | a)_{\text{moy}} \quad (\text{A.48})$$

où $\omega_{cd} = \frac{E_c - E_d}{\hbar}$ est la pulsation de Bohr associée aux énergies des états c et d.

Dans l'approximation d'impact, c'est-à-dire quand la durée des collisions est très courte comparée à l'intervalle de temps entre deux collisions, on démontre que les seuls termes à être considérés dans l'expression (A.48) sont ceux dont

$$\omega_{bc} + \omega_{da} = 0. \quad (\text{A.49})$$

Comme μ_z ne se réfère qu'à la molécule active, il est diagonal par rapport aux états de la molécule perturbatrice. En explicitant les états moléculaires tout en factorisant l'opérateur densité on a :

$$\text{Tr}[\dots] = \sum_{\substack{J_i, J_i', J_f, J_f', J_2, J_2' \\ m_i, m_i', m_f, m_f', m_2, m_2'}} \begin{bmatrix} \exp(i\omega_{fi}\tau) \rho_{J_i m_i} \rho_{J_2 m_2} \\ x(v_i J_i m_i; v_2 J_2 m_2 | \mu_z | J_f m_f; v_2 J_2 m_2) \\ x(v_f J_f m_f; v_2 J_2 m_2 | T^{-1}(\tau) | v_i' J_i' m_i'; v_2' J_2' m_2') \\ x(v_i' J_i' m_i'; v_2' J_2' m_2' | \mu_z | v_i J_i m_i; v_2 J_2 m_2) \\ x(v_i' J_i' m_i'; v_2' J_2' m_2' | T(\tau) | v_i J_i m_i; v_2 J_2 m_2) \end{bmatrix} \quad (\text{A.50})$$

$$\begin{aligned} a &= v_i J_i m_i; v_2 J_2 m_2 \\ b &= v_f J_f m_f; v_2 J_2 m_2 \\ \text{où} \quad c &= v_f' J_f' m_f'; v_2' J_2' m_2' \\ d &= v_i' J_i' m_i'; v_2' J_2' m_2' \end{aligned}$$

sont les nombres quantiques des états propres rovibrationnels des deux molécules en interaction, v étant le nombre quantique vibrationnel, J le nombre quantique rotationnel principal, m le nombre quantique magnétique et où on a $K=0$ pour les molécules linéaires (condition de Saytzev). Les indices i et f indiquent les états initial et final de la molécule active et l'indice 2 indique la molécule perturbatrice.

A ce niveau nous pouvons nous rendre compte qu'on a affaire à deux sortes de transition possibles, les transitions radiatives entre les états initial et final (i et f ou i' et f') sans modifier les états relatifs à la molécule perturbatrice pilotées par les éléments de matrice de μ_z et les transitions collisionnelles dues aux éléments matriciels de T .

Il a été montré dans la référence [1] que l'expression (A.49) donne pour la molécule active :

$$\omega_{fi} = \frac{E_{J_f m_f} - E_{J_i m_i}}{\hbar} = \frac{E_{J_f' m_f'} - E_{J_i' m_i'}}{\hbar} \quad (\text{A.51})$$

Or on sait que:

$$\rho_{J_i m_i} = \frac{\rho_{J_i}}{2J_i + 1} \quad \text{et} \quad \rho_{J_2 m_2} = \frac{\rho_{J_2}}{2J_2 + 1}.$$

Si les raies d'absorption sont parfaitement monochromatiques on a $J_i = J_i'$ et $J_f = J_f'$, et le coefficient d'absorption devient :

$$k(\omega) = \frac{4\pi\omega}{\hbar c} \sum_{\substack{J_i, J_f \\ v_i, v_f}} \frac{\rho_{v_i J_i}}{2J_i + 1} \Re \int_0^\infty d\tau \exp[-i(\omega - \omega_{fi})\tau] \phi(\tau)_{\text{moy}} \quad (\text{A.52})$$

avec

$$[\varphi(\tau)]_{\text{moy}} = \sum_{v_2, J_2} \frac{\rho_{v_2 J_2}}{2J_2 + 1} \sum_{\substack{J_2', m_i, m_i' \\ m_f, m_f' \\ m_2, m_2'}} \left[\begin{array}{l} (v_i J_i m_i | \mu_z | v_f J_f m_f) \\ x \left(v_f J_f m_f; v_2 J_2 m_2 \middle| T^{-1}(\tau) \middle| v_f J_f m_f'; v_2' J_2' m_2' \right) \\ x \left(v_f J_f m_f' | \mu_z | v_i J_i m_i' \right) \\ x \left(v_i J_i m_i'; v_2' J_2' m_2' \middle| T(\tau) \middle| v_i J_i m_i; v_2 J_2 m_2 \right) \end{array} \right]_{\text{moy}} \quad (\text{A.53})$$

Comme les collisions sont isotropes, la moyenne de l'opérateur $T^{-1}(\tau)\mu_z T(\tau)$ sur toutes les collisions, si on ne considère que la molécule active, est indépendante de la position réelle de l'axe des z et se transforme comme la composante z d'un opérateur vectoriel par rapport aux coordonnées spatiales de cette molécule. Par contre, cette moyenne se transforme sous forme d'un scalaire par rapport à celles de la molécule perturbatrice. Les éléments matriciels de ce vecteur (ou de ce scalaire) peuvent être écrits sous forme :

$$\begin{aligned} (v_f J_f m_f; v_2 J_2 m_2 | T^{-1}(\tau)\mu_z T(\tau) | v_i J_i m_i; v_2' J_2' m_2')_{\text{moy}} \\ = (v_f J_f m_f | \mu_z | v_i J_i m_i) \delta_{v_2 v_2'} \delta_{J_2 J_2'} \delta_{m_2 m_2'} F(\tau, J_f, J_i) \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

où la fonction $F(\tau, J_f, J_i)$ est indépendante des nombres quantiques magnétiques et des nombres quantiques J_2 . En substituant dans (A.53) tout en sommant sur m_2 on a :

$$[\varphi(\tau)]_{\text{moy}} = \sum_{m_i, m_f} \left| (v_f J_f m_f | \mu_z | v_i J_i m_i) \right|^2 F(\tau). \quad (\text{A.55})$$

Cette notation peut être synthétisée comme

$$[\varphi(\tau)]_{\text{moy}} = \text{Tr} \left[\mu_z^{\text{if}} \mu_z^{\text{fi}} \right] F(\tau) \quad (\text{A.56})$$

où la trace ne se rapporte qu'au nombre quantique magnétique.

Pour déterminer la valeur de la fonction $F(\tau)$, on essaie de trouver une équation différentielle à laquelle elle doit obéir. Pour cela, soit $d\tau$ un intervalle de temps plus grand que la durée d'une collision mais plus petit que l'intervalle de temps entre deux collisions de façon qu'il renferme au plus une seule collision et définissons l'opérateur

$$T(\tau + d\tau) = T(\tau \rightarrow \tau + d\tau)T(\tau).$$

Comme les collisions sont aléatoires, les phénomènes qui se passent dans τ et dans $d\tau$ sont indépendants de sorte que $T(\tau \rightarrow \tau + d\tau)$ commute avec $T(\tau)$ et les moyennes sur les deux

intervalles de temps puissent être prises séparément. En utilisant la même simplification que dans (A.54), on a :

$$\begin{aligned}
 [\varphi(\tau + d\tau)]_{\text{moy}} &= \sum_{v_2, J_2} \frac{\rho_{v_2 J_2}}{2J_2 + 1} \sum_{\substack{J_2', m_i, m_i' \\ m_f, m_f' \\ m_2, m_2'}} (v_i J_i m_i | \mu_z | v_f J_f m_f) \\
 &\quad \times \left(v_f J_f m_f; v_2 J_2 m_2 \left| T^{-1}(\tau \rightarrow \tau + d\tau) \right| v_f J_f m_f'; v_2' J_2' m_2' \right) \\
 &\quad \times \left(v_f J_f m_f' | \mu_z | v_i J_i m_i' \right) \\
 &\quad \times \left(v_i J_i m_i'; v_2' J_2' m_2' \left| T(\tau \rightarrow \tau + d\tau) \right| v_i J_i m_i; v_2 J_2 m_2 \right)_{\text{moy}} F(\tau).
 \end{aligned} \tag{A.57}$$

En utilisant la notation (A.56),

$$[\varphi(\tau + d\tau)]_{\text{moy}} = \sum_{v_2, J_2} \frac{\rho_{v_2 J_2}}{2J_2 + 1} \sum_{v_2' J_2'} \text{Tr} \left(\mu_z^{\text{if}} T^{-1}(d\sigma)^{f;22'} \mu_z^{\text{fi}} T(d\sigma)^{i;22'} \right)_{\text{moy}} F(\tau) \tag{A.58}$$

où σ représente la section efficace d'absorption i.e. le rapport entre le nombre de particules absorbées par unité de temps et par le flux incident et $d\sigma$ représente les types de collisions qui se font durant l'intervalle de temps $d\tau$. Rappelons en passant que toute collision entre particules peut théoriquement être décrite par une section efficace différentielle caractéristique du phénomène étudié.

Supposons que la probabilité qu'une collision se passe dans l'intervalle de temps $d\tau$ soit donnée par :

$$P_{\text{coll}}(d\sigma) = d\tau n_2 \vec{v} f(\vec{v}) d\sigma \tag{A.59}$$

où $n_2 (\text{cm}^{-3})$ représente la densité de molécules perturbatrices et $f(\vec{v})$ la fonction de distribution des vitesses.

En moyennant sur toutes ces collisions, on aura :

$$d\varphi(\tau) = d\tau n_2 \int v f(v) d\sigma [\varphi(\tau + d\tau) - \varphi(\tau)]. \tag{A.60}$$

Ceci permet d'écrire l'équation différentielle souhaitée :

$$\frac{dF(\tau)}{d\tau} = -n_2 \vec{v} f(\vec{v}) d\vec{v} \sigma F(\tau) \tag{A.61}$$

$$\Rightarrow F(\tau) = \exp \left[-n_2 \int d\vec{v} \vec{v} f(\vec{v}) \sigma \tau \right] \tag{A.62}$$

où

$$\sigma = \int d\sigma \left[1 - \frac{\sum_{j_2} \frac{\rho_{j_2}}{2J_2 + 1} \sum_{j_2'} \text{Tr}(\mu_z^{\text{if}} T^{-1} (d\sigma)^{f;22'} \mu_z^{\text{fi}} T (d\sigma)^{i;22'})}{\text{Tr}[\mu_z^{\text{if}} \mu_z^{\text{fi}}]} \right] \quad (\text{A.63})$$

Cette expression peut être écrite comme :

$$\sigma = \sum_{v_2, J_2} \rho_{v_2 J_2} \sigma_{J_2} \quad (\text{A.64})$$

avec

$$\sigma_{J_2} = \int d\sigma \left[1 - \frac{\sum_{j_2'} \text{Tr}(\mu_z^{\text{if}} T^{-1} (d\sigma)^{f;22'} \mu_z^{\text{fi}} T (d\sigma)^{i;22'})}{(2J_2 + 1) \text{Tr}[\mu_z^{\text{if}} \mu_z^{\text{fi}}]} \right] \quad (\text{A.65})$$

et où on a posé $\sum_{J_2} \rho_{J_2} = 1$.

Déterminons les deux traces dans l'équation précédente. Pour cela, on choisit l'axe des z le long de l'axe de quantification et on utilise le théorème de Wigner-Eckart et les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordon ce qui donne :

$$\text{Tr}[\mu_z^{\text{if}} \mu_z^{\text{fi}}] = F'^2 \cdot (-1)^{J_f - J_i} \cdot \frac{1}{3} \sqrt{(2J_i + 1)(2J_f + 1)} \quad (\text{A.66})$$

où F' représente une quantité indépendante des constantes magnétiques m .

Pour la trace du numérateur, soulignons que pour un paramètre d'impact b donné, la trace doit être moyennée sur toutes les directions de collision. Or comme la trace ne dépend pas de l'axe de quantification, on peut le prendre dans la direction du paramètre d'impact. Ainsi, au lieu de faire la moyenne sur toutes les directions de collision, les éléments matriciels de T peuvent être calculés par rapport à une direction b fixée et la trace est ainsi moyennée sur toutes les directions de μ_z . Après avoir fait toutes les moyennes, on se rend compte que la probabilité (A.59) devient la probabilité qu'une molécule perturbatrice ayant un paramètre d'impact entre b et $b + db$, et ayant une vitesse relative de collision $\bar{v}$ passe au voisinage d'une molécule active pendant l'intervalle de temps dt et on a :

$$P_{\text{coll}} = n_2 \bar{v} 2\pi b db dt \quad (\text{A.67})$$

où on a remplacé la fonction de distribution des vitesses par la vitesse relative, ce qui constitue une des limites de la théorie ATC. Ainsi la relation (A.65) prend la forme :

$$\sigma_{J_2} = \int_0^{\infty} 2\pi b S(b) db \quad (\text{A.68})$$

où

$$S(b) = 1 - \sum_{\substack{m_i, m_i' \\ m_{fi}, m_{fi}' \\ m_2, m_2' \\ M}} \sum_{J_2'} \frac{\left(J_f l m_f M \middle| J_i m_i \right) J_f m_f' M \middle| J_i m_i}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} \times \left(J_i m_i' J_2' m_2' \middle| T(b) \middle| J_i m_i J_2 m_2 \right) \times \left(J_f m_f J_2 m_2 \middle| T^{-1}(b) \middle| J_f m_f' J_2' m_2' \right) \quad (\text{A.69})$$

parfois appelé fonction d'interruption, rend compte de l'efficacité qu'une collision de paramètre d'impact b possède à interrompre l'absorption. Ainsi, à partir de (A.63), (A.55) et (A.52) et après avoir fait une intégration sur db on obtient un profil lorentzien de la forme :

$$k(\omega) = \frac{4\pi\omega}{\hbar c} \sum_{J_i, J_f} \frac{\rho_{J_i K_i}}{2J_i + 1} \sum_{m_i, m_f} \left| \left(J_i m_i \middle| \mu_z \middle| J_f m_f \right) \right|^2 \times \frac{n_2 \bar{v} \sigma_{re}}{(\omega - \omega_{fi} + N_2 \bar{v} \sigma_i)^2 + (N_2 \bar{v} \sigma_{re})^2} \quad (\text{A.70})$$

où on a posé

$$\sigma = \sigma_{re} + i\sigma_i \quad (\text{A.71})$$

avec σ_{re} et σ_i qui sont les composantes réelle et imaginaire de la section efficace d'absorption σ .

Pour des raies isolées, on a montré que le déplacement est, en nombre d'ondes, donné par :

$$\delta_c = -\frac{n_2 \bar{v}}{2\pi c} \sigma_i \text{ (en cm}^{-1}\text{)} \quad (\text{A.72})$$

tandis que la demi largeur à mi-hauteur du profil est donné par :

$$\gamma_c = \frac{n_2 \bar{v}}{2\pi c} \sigma_{re} \text{ (en cm}^{-1}\text{)}. \quad (\text{A.73})$$

De ce qui précède, on se rend compte que pour déterminer les paramètres collisionnels d'une raie d'absorption en général et les largeurs collisionnelles en particulier, on doit d'abord calculer la section efficace de collision donnée par (A.64) dont seule la partie réelle est nécessaire au calcul des largeurs collisionnelles [3][4].

Si on moyenne séparément la vitesse relative et la section efficace de collision on a l'expression $\gamma_c + i\delta_c = \frac{n_2 \bar{v} \sigma_{\text{eff}}}{2\pi c}$.

2. Détermination de la fonction d'interruption

Pour déterminer les coefficients d'élargissement collisionnel des raies d'absorption, nous devons évaluer la partie réelle de l'expression (A.68) donnant la section efficace en fonction de la fonction d'interruption. C'est ainsi que les différentes approches développées s'attèlent à la détermination de la fonction d'interruption qui dépend du potentiel d'interaction entre la molécule active et la molécule perturbatrice. Pour cela, les calculs *ab initio* se présentent comme étant les meilleurs pour traiter les contributions de l'énergie potentielle à l'élargissement de raies. Cependant, ces calculs ne sont pas disponibles pour des systèmes complexes d'intérêt pratique [5]. C'est ainsi que dans la pratique, pour évaluer la valeur de $S(b)$, on doit passer par une modélisation de l'interaction entre les deux molécules, laquelle modélisation doit être correctement faite car c'est de son exactitude que dépendra celle des valeurs des paramètres de raies. C'est ici alors que les mesures au laboratoire des paramètres de raies peuvent s'avérer incontournables dans le souci de valider le modèle utilisé.

L'approche du modèle ATC tente un développement en série de Taylor de la fonction potentielle limité à l'ordre 2. En effet,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dT}{dt} &= (U^{0-1} H_c U^0) T \Leftrightarrow \frac{dT}{T} = \frac{1}{i\hbar} (U^{0-1} H_c U^0) dt \\ \Rightarrow T &= T_0 + T_1 + T_2 + \dots \\ &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t (U^{0-1} H_c(t') U^0) dt' - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t (U^{0-1} H_c(t') U^0) dt' \int_0^t (U^{0-1} H_c(t'') U^0) dt'' + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.74})$$

Posons P , un opérateur défini par :

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (U^{0-1} H_c(t') U^0) dt' \\ \Rightarrow P &= iT_1 \end{aligned} \quad (\text{A.75})$$

et dont les éléments de matrice entre les états propres de H^0 sont :

$$(m|P|n) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega_{mn}t) (m|H_c(t)|n) dt. \quad (\text{A.76})$$

Or de (A.45), on a

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \frac{dT}{dt} &= (U^{0-1} H_c U^0) T \\ i\hbar \frac{d(T^{-1})}{dt} &= -T^{-1} (U^{0-1} H_c U^0) \end{aligned} \right\} \Leftrightarrow T_1^{-1} = -T_1 \quad (\text{A.77})$$

En négligeant les termes non commutatifs de $H_c(t')$ et $H_c(t'')$ on a :

$$T_2 = T_2^{-1} = -\frac{1}{2} P^2 \quad (\text{A.78})$$

En substituant ces valeurs de T dans (A.69), on a :

$$\begin{aligned} S(b) &= S_0(b) + S_1(b) + S_2(b) \\ &= 0 + i \left[\sum_{m_i m_2} \frac{J_i m_i J_2 m_2 |P| J_i m_i J_2 m_2}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m_f m_2} \frac{J_f m_f J_2 m_2 |P| J_f m_f J_2 m_2}{(2J_f + 1)(2J_2 + 1)} \right] + S_2(b) \end{aligned} \quad (\text{A.79})$$

où

$$S_2(b) = S_2^{\text{outer}}(b) + S_2^{\text{middle}}(b) \quad (\text{A.80})$$

avec :

$$\begin{aligned} S_2^{\text{outer}}(b) &= \frac{1}{2} \left[\sum_{m_i m_2} \frac{(J_i m_i J_2 m_2 |P^2| J_i m_i J_2 m_2)}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m_f m_2} \frac{(J_f m_f J_2 m_2 |P^2| J_f m_f J_2 m_2)}{(2J_f + 1)(2J_2 + 1)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.81})$$

$$\begin{aligned} S_2^{\text{middle}}(b) &= - \sum_{\substack{m_i m_i' \\ m_f m_f' \\ m_2 m_2' \\ M}} \sum_{J_2'} \frac{(J_f l m_f M |J_i m_i)(J_f l m_f' M |J_i m_i')}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} \\ &\quad \times (J_f m_f J_2 m_2 |P| J_f m_f' J_2' m_2') (J_i m_i' J_2' m_2' |P| J_i m_i J_2 m_2) \end{aligned} \quad (\text{A.82})$$

On se rend compte que :

1°) il n'y a pas d'interaction à l'ordre zéro ($S_0(b) = 0$)

2°) il n'y a pas de contribution à l'ordre 1, $S_1(b)$ étant purement imaginaire, n'intervient qu'au calcul des déplacements collisionnels.

3°) la contribution $S_2(b)$, à l'ordre 2 est réelle et intervient ainsi dans le phénomène des élargissements collisionnels. Cependant, il a été montré qu'en toute rigueur ce terme n'est pas purement réel mais possède une partie imaginaire provenant de la non commutativité de l'hamiltonien d'interaction $H_c(t)$ à deux instants différents et qui peut être négligé pour notre cas puisqu'on a supposé la non corrélation temporelle de l'absorption.

Ainsi, pour la détermination des largeurs collisionnelles, il importe de déterminer la valeur de $S_2(b)$ pour pouvoir intégrer l'expression (A.65) et enfin l'injecter dans l'expression (A.63) de la section efficace dont la partie réelle est proportionnelle à la largeur collisionnelle.

Cependant, le calcul de $S_2(b)$ est loin d'être évident, de prime abord, on se rend compte que la forme de $S(b)$ pour de petits paramètres d'impact change puisque le développement en série de P tel que proposé précédemment n'est plus correct pour de petites valeurs de b . En effet, la modélisation de l'interaction entre les molécules devient quasi impossible car elle conduirait à une divergence de la section efficace. Toutefois, on peut toujours se convaincre que, quand le paramètre b devient très petit, la collision devient très forte de telle sorte qu'elle interrompe complètement l'absorption de la radiation électromagnétique tout en changeant les états non dégénérés de la molécule active. Ainsi, les éléments matriciels de T deviennent nuls et le deuxième terme de (A.69) peut être négligé car la probabilité que la molécule active soit seulement réorientée devient quasiment nulle. On a alors:

$$\begin{cases} S(b) = 1 \\ S_0(b) = 0 \end{cases} \Rightarrow S_2(b) = 1. \quad (\text{A.83})$$

Ainsi il est évident que la valeur maximale que peut prendre $S_2(b)$ est comprise entre 0 et 1, et le problème qui se pose est de savoir comment passer de la valeur donnée par (A.80) à celle donnée par (A.83). Ainsi, Anderson proposa la méthode de coupure (cut-off) dont la signification physique reste très peu justifiée et qui consiste à supposer que $S_2(b) = 1$ pour $b \in [0, b_0]$ avec $S_2(b_0) = 1$, où b_0 est le diamètre de collision optique et qu'elle varie avec la valeur de b pour $b \in [b_0, \infty[$. A partir de là, on peut donner une estimation de la largeur collisionnelle (à partir des deux courbes de la figure suivante) mais la manière dont les deux courbes doivent être reliées reste toujours incertaine.

La section efficace devient alors

$$\sigma_{fi} = \pi b_0^2 + \int_{b_0}^{+\infty} 2\pi b S_2(b) db . \quad (\text{A.84})$$

A partir de la relation (A.73) la demi largeur à mi-hauteur d'une raie d'absorption $J_i \rightarrow J_f$ devient :

$$\gamma_{fi} = \frac{n_2 \bar{v}}{2c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \left[b_0^2 + \int_{b_0}^{+\infty} 2b S_2(b) db \right] \quad (\text{A.85})$$

Pratiquement, b_0 est déterminé en résolvant l'équation $S_2(b) = 1$. Physiquement la valeur de b_0 a une limite inférieure qui est logiquement la distance minimale d'approche pour une collision « frontale », r_0 [6]. Si la collision est très forte c'est-à-dire que $r_0 \ll b_0$ la théorie ATC peut donner de bons résultats ; mais si par contre les interactions collisionnelles sont faibles ($r_0 \gg b_0$) on ne peut pas déterminer laquelle des courbes utiliser. Ainsi, dans la pratique et dans ce dernier cas on considère $b_0 \equiv r_0$.

Cette théorie qui ne prend en compte que les interactions électrostatiques (forces dominantes à longue portée), s'avère inappropriée pour traiter les collisions des molécules avec d'autres molécules non polaires, pour lesquelles les contributions des interactions électrostatiques sont nulles ou ne sont pas dominantes par rapport aux autres contributions.

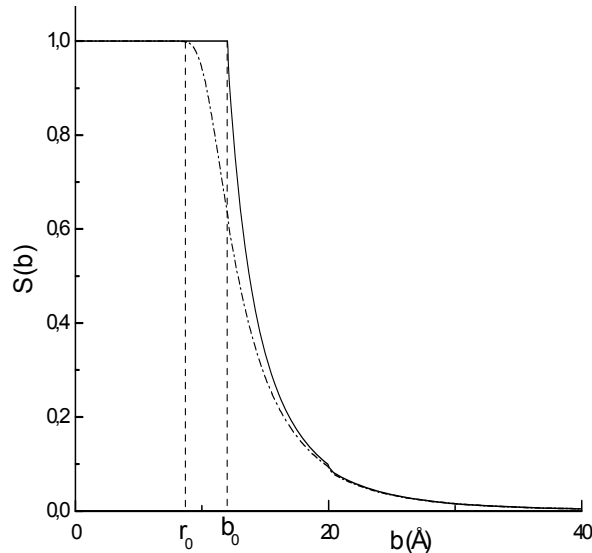


Fig. A.1. Procédure de coupure proposée par Anderson [7].

Il est très important surtout dans les calculs théoriques que l'opérateur d'interaction puisse être écrit comme une somme d'harmoniques tel que :

$$P = \sum_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \\ k_1 k_2 \\ \beta}} C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2}(\beta) Y_{\lambda_1}^{k_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\lambda_2}^{k_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (\text{A.86})$$

où les Y sont les harmoniques sphériques des coordonnées internes des deux molécules en interaction, les θ_i et φ_i sont les angles polaires représentant la direction de leurs axes de symétrie. L'indice β caractérise l'interaction mise en jeu (dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle, quadripôle-quadripôle, ...). La dépendance temporelle de l'opérateur d'interaction est due au mouvement de translation des molécules, supposé ici rectiligne uniforme, et non de leur état interne. Ce découplage permet d'intégrer l'équation (A.75) indépendamment des éléments matriciels. Les éléments matriciels de l'opérateur P entre les états propres de H^0 sont donnés par :

$$(J_1 m_1; J_2 m_2 | P | J_1' m_1'; J_2' m_2') = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\frac{E(J_1', m_1') - E(J_1, m_1)}{\hbar} + \frac{E(J_2', m_2') - E(J_2, m_2)}{\hbar} \right] t \times (J_1 m_1; J_2 m_2 \left| \sum_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \\ k_1 k_2 \\ \beta}} C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2}(\beta) Y_{\lambda_1}^{k_1}(\omega_1) Y_{\lambda_2}^{k_2}(\omega_2) \right| J_1' m_1'; J_2' m_2') dt \quad (\text{A.87})$$

$$(J_1 m_1; J_2 m_2 | P | J_1' m_1'; J_2' m_2') = \sum_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \\ k_1 k_2}} A^{(k_1 k_2 \lambda)} (J_1 m_1; J_2 m_2 | Y_{\lambda_1}^{k_1}(\omega_1) Y_{\lambda_2}^{k_2}(\omega_2) | J_1' m_1'; J_2' m_2') dt \quad (\text{A.88})$$

où la dépendance du potentiel vis-à-vis de la vibration est ignorée; les coefficients $A^{(k_1 k_2 \lambda)}$ dépendent non seulement des coefficients C mais également du résultat d'intégration de l'équation (A.75) par rapport au temps.

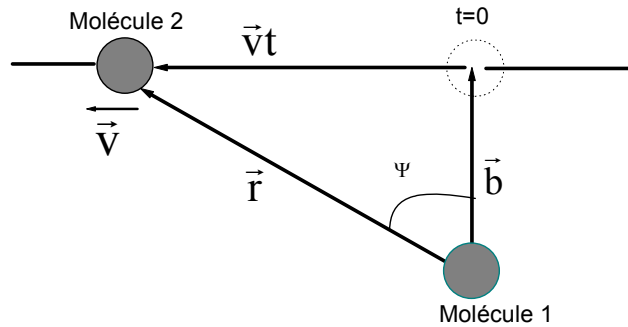


Fig. A.2 Trajectoire des molécules dans le formalisme ATC où Ψ est l'angle de collision, b le paramètre d'impact, $\vec{r}$ la distance entre les deux molécules en interaction et $\vec{v}$ est la vitesse relative des deux molécules.

Les éléments matriciels des harmoniques sphériques pour des molécules linéaires peuvent être calculés (voir l'Appendice B de la référence [1]) et on a :

$$(J_2 m_2 | Y_m^j | J_1 m_1) = \left[\frac{(2J_1 + 1)(2j + 1)}{4\pi(2J_2 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} (J_1 j 0 0 | J_2 0) (J_1 j m_1 M | J_2 m_2) \quad (\text{A.89})$$

Ainsi, en utilisant les propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordon et en introduisant les coefficients de Racah, le calcul de $S_2(b)$ nous donne dans le cas du modèle ATC :

$$S_2(b) = S_{2,i}^{\text{outer}}(b) + S_{2,f}^{\text{outer}}(b) + S_2^{\text{middle}}(b) \quad (\text{A.90})$$

avec

$$S_{2,i}^{\text{outer}}(b) = \frac{1}{32\pi^2} \sum_{\substack{J_i', J_2' \\ k_1, k_2 \\ \lambda_1, \lambda_2 \\ \beta}} \left| A^{(\beta k_1 k_2 \lambda_1 \lambda_2 j)} \right|^2 \left(J_i k_1 0 0 | J_i' 0 \right)^2 \left(J_2 k_2 0 0 | J_2' 0 \right)^2 \quad (\text{A.91})$$

$$S_{2,f}^{\text{outer}}(b) = \frac{1}{32\pi^2} \sum_{\substack{J_f', J_2' \\ k_1, k_2 \\ \lambda_1, \lambda_2 \\ \beta}} \left| A^{(\beta k_1 k_2 \lambda_1 \lambda_2 j)} \right|^2 \left(J_f k_1 0 0 | J_f' 0 \right)^2 \left(J_2 k_2 0 0 | J_2' 0 \right)^2 \quad (\text{A.92})$$

$$S_2^{\text{middle}}(b) = (-1)^{J_i + J_f} \frac{\sqrt{(2J_i + 1)(2J_f + 1)}}{16\pi^2} \times \sum_{\substack{J_2' \\ k_1, k_2 \\ \lambda_1, \lambda_2 \\ \beta}} \left[\begin{aligned} & x (-1)^{k_1 + \lambda_1 + \lambda_2} (J_i k_1 0 0 | J_i 0) (J_f k_1 0 0 | J_f 0) \\ & x \left[(J_2 k_2 0 0 | J_2' 0) \right]^2 W(J_i J_f J_i J_f; 1 k_1) \\ & x A^{(\beta k_1 k_2 \lambda_1 \lambda_2 j)} A^{(\beta k_1 k_2 - \lambda_1 - \lambda_2 j')} \end{aligned} \right] \quad (\text{A.93})$$

où $W(J_i J_f J_i J_f; 1 k_1)$ est un coefficient de Racah.

Remarquons qu'on peut pousser encore plus loin dans la détermination de la fonction d'interruption en exprimant la dépendance angulaire des harmoniques sphériques en fonction de polynômes de Legendre. Ainsi, les équations précédentes donnant les contributions à $S_2(b)$ seront exprimées en fonction des fonctions dites de résonance qui dépendent de la vitesse et de l'amplitude de la différence d'énergie entre l'état du système moléculaire avant et après la collision.

Ces fonctions rendent compte des collisions qui influencent de façon considérable le phénomène d'élargissement des raies d'absorption, c'est-à-dire celles dont la différence d'énergie du système avant et après la collision est très différente de zéro. Elles dépendent non seulement du type d'interaction entre les molécules active et perturbatrice mais également de la température. Pour plus de précision, le lecteur est renvoyé à la référence [1].

A.1.2. Modèles de potentiels intermoléculaires

1. Introduction

Comme on vient de le voir, la détermination des paramètres de raie doit passer par une modélisation du potentiel d'interaction entre les molécules. Ainsi, il s'avère important de rappeler les différentes contributions au potentiel intermoléculaire. En effet, lorsque deux molécules neutres s'approchent l'une de l'autre, différentes interactions (attractives et/ou répulsives) entre les électrons et les noyaux d'une molécule et les électrons et les noyaux de l'autre molécule se font sentir et génèrent une énergie potentielle d'interaction. A de très grandes distances de séparation entre les molécules, c'est-à-dire là où il n'y a pas d'interaction, on peut arbitrairement définir l'énergie potentielle du système à zéro. Par convention, l'énergie d'interaction répulsive (attractive) est positive (négative) et l'énergie d'interaction totale est donnée par la somme de toutes les contributions, i.e. interactions attractives et répulsives.

D'une façon générale, l'interaction entre les molécules actives et perturbatrices est souvent approchée à une somme de partie radiale (souvent potentiel de Lennard-Jones (12, 6)) et de partie non radiale qui consiste en une somme tronquée de termes multipolaires, d'induction et de dispersion [8].

2. Interactions électriques

Quand deux molécules sont suffisamment éloignées pour qu'il n'y ait pas de recouvrement de leur nuage électroniques et suffisamment rapprochées pour qu'il y ait interaction, une partie de l'énergie d'interaction peut être interprétée comme étant électrique et est due aux forces de Coulomb entre les deux nuages de charge ; ce sont des forces à longue portée. Cette contribution peut être évaluée classiquement en calculant le champ électrique s'exerçant sur une molécule dû à l'autre. Ce champ est souvent approximé par une série multipolaire qui est valable si la distance r entre les molécules est supérieure aux dimensions du nuage électronique des molécules. En effet, on développe le potentiel

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{q_i}{(\vec{r} - \vec{r}_i)} = V_{D-D}(\vec{r}) + V_{D-Q}(\vec{r}) + V_{Q-Q}(\vec{r}) + V_{Q-\Phi}(\vec{r}) + V_{\Phi-\Phi}(\vec{r}) + \dots \quad (\text{A.94})$$

où D, Q et Φ dénotent l'interaction dipolaire, quadripolaire et hexadécapolaire respectivement. Pour les molécules linéaires, le moment quadripolaire est donné par :

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i q_i (3z_i^2 - r_i^2) \\ &= \sum_i q_i r_i^2 P_2(\cos \theta_i) \end{aligned} \quad (\text{A.95})$$

P_2 étant le polynôme de Legendre d'ordre 2.

3. Interactions d'induction

La distribution de charge des molécules est en réponse au champ appliqué, c'est-à-dire qu'elles sont polarisables. Ceci dit, la contribution d'induction apparaît parce que chacune des molécules en collision baigne dans un champ électrique des autres. Or quand un champ électrostatique externe est appliqué à une molécule, un moment dipolaire proportionnel au champ est induit :

$$\mu_{\text{induit}} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (\text{A.96})$$

avec $\vec{\alpha}$ le tenseur de polarisabilité moléculaire.

Ce dipôle induit est susceptible de réagir avec tous les moments permanents de l'autre molécule. L'énergie d'interaction associée est donnée par :

$$V_{\text{ind}} = -\frac{1}{2} (\alpha_{xx} \cdot E_{xx}^2 + \alpha_{yy} \cdot E_{yy}^2 + \alpha_{zz} \cdot E_{zz}^2) \quad (\text{A.97})$$

si on considère les axes principaux où $\vec{\alpha}$ est diagonal. Les forces d'induction entre des molécules sont attractives pour toutes les orientations. En général, on a :

$$\alpha_{\mu\nu} = \sum U_{\mu\alpha} U_{\nu\beta} \alpha_{\alpha\beta}$$

avec $U_{\nu\beta}$ une matrice de transformation unitaire.

Pour les molécules linéaires le seul terme non nul est proportionnel à la polarisabilité anisotrope :

$$\gamma = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}} \quad (\text{A.98})$$

où $\alpha_{//} = \alpha_{zz}$ et $\alpha_{\perp} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ et où $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp})$ est la polarisabilité moyenne (isotrope).

Ainsi, γ mesure l'anisotropie car il disparaît quand la molécule est sphérique.

4. Interactions de London (ou forces de dispersion)

En réalité, la distribution symétrique de la densité d'électrons autour d'un noyau signifie qu'elle est moyennée sur une certaine échelle de temps (par exemple un temps suffisamment long pour réaliser une mesure expérimentale). Cependant, on observe des déviations instantanées de la distribution symétrique, ce qui signifie qu'à chaque instant une distribution non symétrique induit un dipôle dans la molécule pouvant réagir avec une autre molécule créant ainsi des interactions « nettes » attractives entre les molécules. Ces interactions, existant entre les molécules non polaires, ne peuvent pas être complètement déterminées classiquement et pour cela, on doit résoudre l'équation de Schrödinger pour l'énergie de l'état fondamental électronique $E(r_n)$ pour la paire moléculaire et pour une configuration donnée r_n . Les forces de dispersion sont attractives pour toutes les orientations et sont toujours présentes entre les molécules.

Tipping et Herman [9] proposent pour les énergies d'induction et de dispersion une expression de la forme

$$V = 4\varepsilon \left\{ \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \left[R_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - A_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] P_1(\cos \theta) + \left[R_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \right\} \quad (\text{A.99})$$

avec $R_1 = 2A_1 = 12d_{mc}/\sigma$ (où d_{mc} est la distance entre le centre de masse et le centre de charges négatives de la molécule 1 ; $d_{mc} = 0$ pour les molécules symétriques) ; $R_2 = A_2 = \gamma_1$ où γ_1 représente l'anisotropie de polarisabilité de la molécule 1 donné par (7.98). P_1 et P_2 sont les polynômes de Legendre de 1^{er} et de 2nd ordre. Les lettres R et A tiennent pour les termes de répulsion et d'attraction respectivement tandis que r est la distance entre les centres de masse des deux molécules (active et perturbatrice) et θ est l'angle entre l'axe de symétrie de la molécule 1 et l'axe intermoléculaire. Ce potentiel ne diffère de celui de Smith *et al* [10] que par le terme en $R_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13}$ ici considéré au lieu de $R_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}$.

Lorsque l'interaction électrostatique entre les deux molécules est prépondérante Bouanich [11] propose de considérer, en plus de cette interaction, le terme de dispersion-induction (terme de dispersion de Tipping et Herman) donné par $-4\varepsilon_m A_2 \left(\frac{\sigma_m}{r} \right)^6 P_2(\cos \theta)$, le terme en $P_1(\cos \theta)$ étant nul en raison de la symétrie de la molécule CS₂.

5. Interactions de recouvrement.

Elles apparaissent quand il y a recouvrement des nuages électroniques des deux molécules et, d'après le principe de Pauli, les électrons de même spin s'évitent et modifient ainsi leur trajectoire. En réalité à courte portée, on retrouve également des interactions coulombiennes (contributions électrons-électrons, électrons-noyaux, noyaux-noyaux) mais qui sont beaucoup moins importantes que les interactions d'échange sauf dans le cas où les deux noyaux sont très proches l'un de l'autre et se repoussent fortement. A courte portée, l'échange d'électrons est important, les molécules perdent leur identité et on ne peut pas exprimer cette énergie rigoureusement en fonction des propriétés des molécules isolées tel que faire les expansions multipolaires ou de perturbation, on doit résoudre l'équation de Schrödinger par d'autres méthodes comme Hartree-Fock, variationnelle..., aussi recourt-on au potentiel atome-atome comme on va le voir dans la suite.

6. Partie isotrope et anisotrope

Pour certaines applications, celles qui impliquent l'orientation relative des deux molécules en l'occurrence, il s'avère nécessaire de séparer le potentiel en parties isotrope et anisotrope où la partie isotrope qui pilote la trajectoire ne dépend que de la distance r entre les molécules,

$$V(r\omega_1\omega_2) = V_{\text{iso}}(r) + V_{\text{aniso}}(r\omega_1\omega_2) \quad (\text{A.100})$$

Cette décomposition n'est pas unique mais le choix le plus convenable est que la première partie corresponde à la moyenne du potentiel total sur toutes les orientations possibles. La partie anisotrope dépend de la distance intermoléculaire mais aussi de l'orientation relative des molécules ; le 2^{ème} terme de (A.100) pouvant se décomposer en une somme de termes représentant les interactions électrostatiques, d'induction et de dispersion :

$$V_{\text{aniso}}(r\omega_1\omega_2) = V_{\text{élect}}(r\omega_1\omega_2) + V_{\text{ind}}(r\omega_1\omega_2) + V_{\text{disp}}(r\omega_1\omega_2) \quad (\text{A.101})$$

A.1.3. Formalisme de Robert-Bonamy

1. Introduction

Dans la théorie ATC, la fonction d'interruption S est approximée par un développement du potentiel limité à l'ordre 2 et les trajectoires classiques des molécules en collision sont supposées rectilignes et uniformes. Cette méthode tend à obscurcir l'analyse physique car elle suppose que les molécules en collision se rentrent dedans les unes les autres pour de petites valeurs du paramètre d'impact, ce qui rend la matrice S divergente. En voulant remédier à ce problème de divergence de la section efficace pour de petites valeurs du paramètre d'impact, ce modèle recourt à une procédure de coupure dont l'interprétation physique reste quelque peu énigmatique. Pour améliorer le modèle ATC, plusieurs modèles ont été développés surtout dans le but de modifier le modèle des trajectoires en faveur d'une représentation plus ou moins réaliste surtout au voisinage des collisions. C'est ainsi que D. Robert et J. Bonamy [12] tout en se basant sur le modèle ATC, ont développé le formalisme dit R-B qui propose entre autre:

- 1- d'utiliser une forme exponentielle de la fonction d'interruption S pour éviter la méthode de coupure de rayon et permettre de tenir compte des contributions d'ordre supérieur à 2 ; ce qui évite le traitement perturbatif et étend la théorie aux interactions autre qu'électrostatiques.
- 2- de considérer des trajectoires courbes (paraboliques) plus réalistes au voisinage des collisions.
- 3- de prendre en compte les interactions à courtes et moyennes portées, ajustées par les interactions atome-atome ; ce qui a permis une généralisation du formalisme aux systèmes moléculaires non polaires à l'instar de $\text{CS}_2 + \text{N}_2$, $\text{CS}_2 + \text{O}_2$, $\text{CS}_2 + \text{Ar}$ et $\text{CS}_2 + \text{CS}_2$.

2. Calcul des largeurs collisionnelles

D. Robert et J. Bonamy ont appliqué la théorie des cumulants de la fonction d'interruption qui permet d'obtenir, grâce à une technique de resommation partielle de tous les ordres du potentiel d'interaction P , une forme exponentielle de la fonction d'interruption telle que:

$$S(b, v, J_2) = 1 - \left(1 - S_{2, f_2 i_2}^{(L)}\right) \exp \left[- \left(S_{2, i_2} + S_{2, f_2} + S_{2, f_2 i_2}^{(C)} \right) \right] \quad (\text{A.102})$$

Les détails de ce calcul peuvent être consultés dans la référence [12].

On peut montrer qu'on retrouve les mêmes résultats que dans le modèle ATC. En effet, les termes S_{2,i_2} et S_{2,f_2} sont identiques aux termes « outer » de l'approche ATC et décrivent les collisions élastiques et inélastiques impliquées pour les états initial et final de la molécule optiquement active. $S_{2,f_2i_2}^{(L)}$ (L : « linked ») et $S_{2,f_2i_2}^{(C)}$ (« connected ») qui prennent en compte respectivement la partie diagonale et la partie non diagonale sur les états de la molécule perturbatrice sont assimilables au terme « middle ».

La faible contribution du terme $S_{2,f_2i_2}^{(L)}$ permet de simplifier l'expression précédente ; ce qui donne :

$$S(b,v,J_2)=1-\exp\left[-\left(S_{2,i_2}+S_{2,f_2}+S_{2,f_2i_2}\right)\right] \quad (\text{A.103})$$

où on a posé $S_{2,f_2i_2} = S_{2,f_2i_2}^{(L)} + S_{2,f_2i_2}^{(C)} = S_2^{\text{middle}}$

Ainsi, ce formalisme assure la convergence de $S_2(v,b)$ pour les faibles valeurs de b et on n'a plus besoin de recourir à la méthode de coupure. La demi largeur à mi-hauteur d'une raie d'absorption $i \rightarrow f$ pour une pression d'un atmosphère peut alors être calculée et on a :

$$\gamma_{fi} = \frac{N_2 \bar{v}}{2\pi c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty 2\pi b \left\{ 1 - \exp\left[-\left(S_{2,i_2}+S_{2,f_2}+S_{2,f_2i_2}\right)\right] \right\} db \quad (\text{A.104})$$

où l'intégrale ne peut être évaluée que numériquement.

3. Energie potentielle à courte et à moyenne distance

Il a été rapporté que l'énergie d'interaction à courte approche joue un rôle important dans l'élargissement collisionnel des raies d'absorption. Or ces interactions ne peuvent qu'être modélisées. C'est ainsi que pour des molécules linéaires, J. Bonamy et D. Robert [13], pour tenir compte des interactions à courte et moyenne portées, considèrent comme proposé par C.G. Gray and K.E. Gubbins (1984) [8], en plus des interactions électrostatiques à grande distance un potentiel atome-atome constitué d'une somme d'interactions de type Lennard-Jones (12,6) entre chaque paire d'atomes constituant les deux molécules en collision:

$$V_{a-a} = \sum_{i,j} \left[\frac{d_{ij}}{(r_{i,2j})^{12}} - \frac{e_{ij}}{(r_{i,2j})^6} \right] \quad (\text{A.105})$$

$1i$ et $2j$ sont le $i^{\text{ème}}$ atome de la molécule (1) et le $j^{\text{ème}}$ atome de la molécule (2) ; r_{1i} , r_{2j} est la distance entre ces deux molécules ; d_{ij} et e_{ij} sont les paramètres d'énergie. Le premier terme représente les répulsions entre les molécules et le deuxième leur attraction. Ainsi, le potentiel intermoléculaire total devient :

$$V = V_{a-a} + V_{\text{elect}} = \sum_{i,j} \left[\frac{d_{ij}}{(r_{1i,2j})^{12}} - \frac{e_{ij}}{(r_{1i,2j})^6} \right] + V_{\text{elect}} \quad (\text{A.106})$$

où V_{elect} est l'interaction électrostatique.

La première partie du potentiel est développée en série de puissances de la distance intermoléculaire r , jusqu'aux termes en r^{-16} pour la partie répulsive et en r^{-10} pour la partie attractive du potentiel atome-atome et seules les puissances paires de r^{-1} dans le développement des molécules symétriques sont considérées. Radialement tronqué et dans le système d'axe fixe de la figure A.3, le potentiel total peut être exprimé en fonction des distances intramoléculaires r_{1i} et r_{2j} et en fonction des harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(\omega)$ associés à chaque molécule, ceci pour faciliter les calculs:

$$V = 4\pi \sum_{\ell_1, \ell_2} \sum_{m=-\inf(\ell_1, \ell_2)}^{+\inf(\ell_1, \ell_2)} U_{\ell_1 \ell_2 m}(r) Y_{\ell_1 m}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell_2 (-m)}(\theta_2, \varphi_2) \quad (\text{A.107})$$

où φ_1 , θ_1 , φ_2 et θ_2 sont les angles polaires caractérisant l'orientation de l'axe de symétrie des molécules 1 et 2 et où ℓ_1 et ℓ_2 représentent l'ordre des harmoniques sphériques pour la molécule active (1) et la molécule perturbatrice (2) et doivent être pairs pour les molécules linéaires symétriques ; U_{000} , la moyenne sur toutes les orientations du potentiel, est la partie isotrope du potentiel.

4. Modélisation des trajectoires

Il reste alors à modéliser les trajectoires de façon cohérente car on sait déjà que l'intégration par rapport au temps, dans la détermination des fonctions d'interruption est une intégration selon chaque trajectoire. Logiquement, la trajectoire suivie par une molécule perturbatrice en interaction avec une molécule optiquement active ne peut pas être rectiligne et parcourue à une vitesse constante comme le laisse croire le modèle ATC. Ceci n'est valable que quand les deux molécules

sont suffisamment éloignées l'une de l'autre, c'est-à-dire pour de grands paramètres d'impact, que ce soit avant ou après la collision (cf. figure A.2):

$$r(t) = \sqrt{(\vec{b})^2 + (\vec{v}t)^2} \quad (\text{A.108})$$

$$\psi(t) = \arcsin\left(\frac{vt}{\sqrt{b^2 + (vt)^2}}\right) \quad (\text{A.109})$$

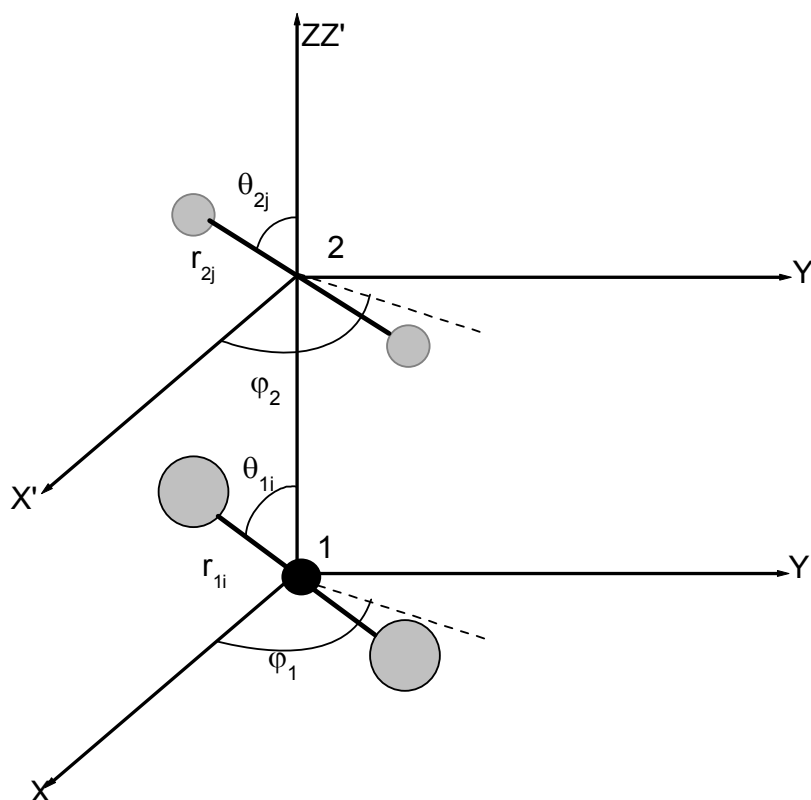


Fig. A.3 Coordonnées radiales et angulaires de deux molécules linéaires en interaction.

Par contre, pour de faibles paramètres d'impact et quand la distance $r \rightarrow 0$, les molécules se repoussent fortement et la molécule perturbatrice se retrouve déviée de sa trajectoire initiale alors qu'au voisinage de la molécule active la molécule perturbatrice sera fortement accélérée ou décélérée ; le cas le plus parlant étant celui d'une collision « frontale » ($b=0$) où elle peut être amenée à rebrousser chemin. Ainsi pour être plus réaliste, il faut tenir compte de la courbure des trajectoires au moins près de la distance de plus courte approche r_c . J. Bonamy *et al* [14] ont démontré que U_{000} n'intervient pas dans l'élargissement des raies mais dans la modélisation des trajectoires c'est-à-dire que, dans ce modèle, il est supposé que la déviation à la trajectoire provient de la partie isotrope du potentiel intermoléculaire U_{000} .

Etant donné que les collisions sont supposées extrêmement brèves, le vecteur $\vec{r}(t)$ peut être développé jusqu'à l'ordre 2 et on aura :

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_c + \vec{v}_c t + \frac{\vec{F}_c t^2}{2m^*} \quad (\text{A.110})$$

où $\vec{v}_c$ est la vitesse relative de la molécule perturbatrice à la distance de plus courte approche $\vec{r}_c$, m^* est la masse réduite des molécules 1 et 2, et $\vec{F}_c$ est la force à laquelle est soumise la molécule perturbatrice à la distance $\vec{r}_c$; elle dérive du potentiel isotrope $V_{\text{iso}}(r) \equiv U_{000}(r)$.

$$\vec{F}_c = - \left. \frac{dV_{\text{iso}}(r)}{dr} \right|_{r=r_c} \frac{\vec{r}_c}{r_c} \quad (\text{A.111})$$

Le potentiel isotrope peut être pris comme un potentiel de Lennard-Jones (6,12) et ainsi on a :

$$\vec{F}_c = \frac{24}{\sigma} \varepsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^7 \right] \frac{\vec{r}_c}{r_c} \quad (\text{A.112})$$

où ε et σ sont les constantes de Lennard-Jones, la première mesurant l'amplitude du puits du potentiel et la seconde la distance de séparation pour laquelle le potentiel s'annule. C'est le modèle à accélération constante qui approche la trajectoire par une parabole qui lui est tangente au point de courte approche.

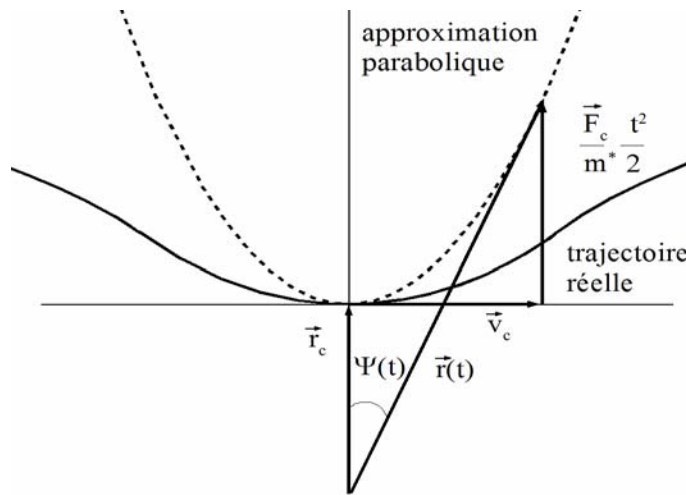


Fig. A.4 Modèle de la trajectoire parabolique

Robert et Bonamy ont constaté que ce modèle présente un inconvénient car il faut revoir toutes les fonctions de résonance du formalisme ; ce qui les ont conduit à proposer d'approcher la trajectoire réelle à une trajectoire fictive rectiligne, tangente à la trajectoire réelle au point de courte approche et parcourue à la vitesse relative apparente constante v'_c donnée par l'expression :

$$v'_c = \sqrt{v_c^2 + \frac{\vec{F}_c \cdot \vec{r}_c}{m^*}}. \quad (\text{A.113})$$

Dans ce cas le module de $r(t)$ et l'angle de collision deviennent:

$$r(t) = \sqrt{r_c^2 + (v'_c t)^2} \quad (\text{A.114})$$

$$\Psi(t) = \arcsin \frac{v'_c t}{\sqrt{r_c^2 + (v'_c t)^2}}. \quad (\text{A.115})$$

C'est la trajectoire rectiligne « équivalente ».

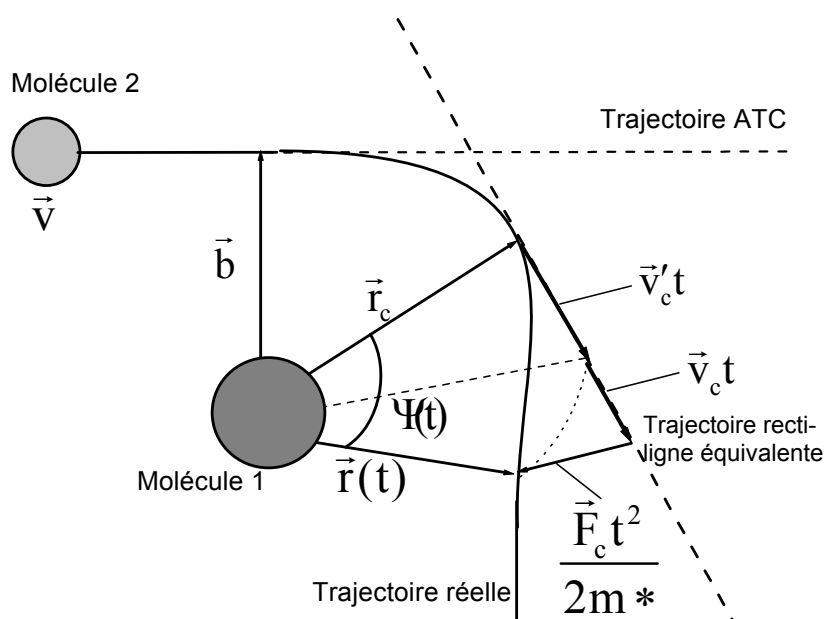


Fig. A.5 Modèle de la trajectoire « équivalente »

Références de l'annexe 1

- [1] C.J. Tsao and B. Curnutte, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2 (1962) 41-91.
- [2] A. Messiah, PhD., "Mécanique quantique", Tome1, Dunod Paris 1962.
- [3] C. Boulet and D. Robert, *Chem. Phys. Lett.* 60 (1978) 162-168.
- [4] N. Lacome, A. Levy, and C. Boulet, *J. Mol. Spectrosc.* 97 (1983) 139-153.
- [5] T. T. L. Nguyen, "Analyse théorique et expérimentale du profil de raies spectrales pour le diagnostic optique d'espèces d'intérêt atmosphérique : de la molécule linéaire à la toupie asymétrique", thèse de doctorat, Université de Franche-Comté (2006).
- [6] J.-P. Bouanich and G. Blanquet *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 40, n° 3 (1988) 205-220.
- [7] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 76 (1949) 647-661.
- [8] C.G. Gray and K.E Gubbins, "Theory of Molecular Fluids", Oxford. Univ. Press , Oxford, 1984.
- [9] R. H. Tipping and R. M Herman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 10 n° 8 (1970) 881-896.
- [10] E.W.Smith, M. Giraud, and J. Cooper, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 1256-1267.
- [11] J.-P. Bouanich, "Action de perturbateurs sur le spectre rovibrationnel de l'oxyde de carbone", thèse de doctorat, Université de Paris VI (1973).
- [12] D. Robert and J. Bonamy, *J. Phys.* 40 (1979) 923-943.
- [13] J. Bonamy and D. Robert, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 16 (1976) 185-190.
- [14] J. Bonamy, L. Bonamy, and D. Robert, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4441- 4453.

Annexe2 : Calcul de la pression partielle

P(40)

La pression du CS₂ que nous avons considérée est de $P_0 = 0,7169 \text{ mbar} = 7,08 \times 10^{-4} \text{ atm}$

Rautian

$$P_1 = \frac{0,01059}{15,8} \pm \frac{0,01059}{15,8} \times \frac{0,5}{15,8} = (6,70 \pm 0,21) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{0,01105}{15,8} \pm \frac{0,01105}{15,8} \times \frac{0,5}{15,8} = (7,30 \pm 0,22) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,01156}{15,8} \pm \frac{0,01156}{15,8} \times \frac{0,5}{15,8} = (7,32 \pm 0,23) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_4 = \frac{0,01171}{15,8} \pm \frac{0,01171}{15,8} \times \frac{0,5}{15,8} = (7,71 \pm 0,23) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{0\text{moyenne}} = \frac{(7,71 + 7,32 + 7,30 + 6,70) \pm (0,23 + 0,23 + 0,22 + 0,21)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$
$$= (7,18 \pm 0,11) 10^{-4} \text{ atm}$$

Voigt

$$P_1 = \frac{0,01032}{15,4} \pm \frac{0,01032}{15,4} \times \frac{1,3}{15,4} = (6,70 \pm 0,57) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{0,01088}{15,4} \pm \frac{0,01088}{15,4} \times \frac{1,3}{15,4} = (7,06 \pm 0,60) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,01098}{15,4} \pm \frac{0,01098}{15,4} \times \frac{1,3}{15,4} = (7,13 \pm 0,60) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_4 = \frac{0,01142}{15,4} \pm \frac{0,01142}{15,4} \times \frac{1,3}{15,4} = (7,42 \pm 0,63) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{0\text{moyenne}} = \frac{(7,42 + 7,13 + 7,06 + 6,70) \pm (0,63 + 0,60 + 0,60 + 0,57)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$
$$= (7,08 \pm 0,30) 10^{-4} \text{ atm}$$

P(44)

La pression du CS₂ que nous avons considérée est de $P_0 = 0,6615 \text{ mbar} = 6,53 \times 10^{-4} \text{ atm}$

Rautian

$$P_1 = \frac{0,00930}{14,3} \pm \frac{0,00930}{14,3} \times \frac{0,7}{14,3} = (6,50 \pm 0,32) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{0,00951}{14,3} \pm \frac{0,00951}{14,3} \times \frac{0,7}{14,3} = (6,65 \pm 0,33) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,00931}{14,3} \pm \frac{0,00931}{14,3} \times \frac{0,7}{14,3} = (6,61 \pm 0,32) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_4 = \frac{0,00951}{14,3} \pm \frac{0,00951}{14,3} \times \frac{0,7}{14,3} = (6,65 \pm 0,33) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{0\text{moyenne}} = \frac{(6,50 + 6,65 + 6,65 + 6,51) \pm (0,33 + 0,32 + 0,32 + 0,33)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$

$$= (6,58 \pm 0,16) 10^{-4} \text{ atm}$$

Voigt

$$P_1 = \frac{0,0092}{13,8} \pm \frac{0,0092}{13,8} \times \frac{0,7}{13,8} = (6,67 \pm 0,34) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{0,00947}{13,8} \pm \frac{0,00947}{13,8} \times \frac{0,7}{13,8} = (6,87 \pm 0,35) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,00931}{13,8} \pm \frac{0,00931}{13,8} \times \frac{0,7}{13,8} = (6,75 \pm 0,34) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_4 = \frac{0,00950}{13,8} \pm \frac{0,00950}{13,8} \times \frac{0,7}{13,8} = (6,89 \pm 0,35) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{0\text{moyenne}} = \frac{(6,67 + 6,87 + 6,75 + 6,89) \pm (0,34 + 0,35 + 0,34 + 0,35)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$

$$= (6,80 \pm 0,17) 10^{-4} \text{ atm}$$

R(46)

La pression du CS₂ que nous avons considérée est de $P_0 = 0,9112 \text{ mbar} = 9,00 \times 10^{-4} \text{ atm}$

Rautian

$$P_1 = \frac{0,01222}{14,7} \pm \frac{0,01222}{14,7} \times \frac{0,6}{14,7} = (8,31 \pm 0,34) 10^{-4} \text{ atm} .$$

$$P_2 = \frac{0,01331}{14,7} \pm \frac{0,01331}{14,7} \times \frac{0,6}{14,7} = (9,05 \pm 0,33) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,01305}{14,7} \pm \frac{0,01305}{14,7} \times \frac{0,6}{14,7} = (8,88 \pm 0,36) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_4 = \frac{0,01305}{14,7} \pm \frac{0,01305}{14,7} \times \frac{0,6}{14,7} = (9,24 \pm 0,38) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{0\text{moyenne}} = \frac{(8,31 + 9,05 + 8,88 + 9,24) \pm (0,34 + 0,37 + 0,36 + 0,38)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$

$$= (8,87 \pm 0,19) 10^{-4} \text{ atm}$$

Voigt

$$P_1 = \frac{0,01195}{14,1} \pm \frac{0,01195}{14,1} \times \frac{0,6}{14,1} = (8,48 \pm 0,36) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{0,0131}{14,1} \pm \frac{0,0131}{14,1} \times \frac{0,6}{14,1} = (9,44 \pm 0,40) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,01295}{14,1} \pm \frac{0,01295}{14,1} \times \frac{0,6}{14,1} = (9,18 \pm 0,39) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_4 = \frac{0,01360}{14,1} \pm \frac{0,01360}{14,1} \times \frac{0,6}{14,1} = (9,65 \pm 0,41) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{0\text{moyenne}} = \frac{(8,48 + 9,44 + 9,18 + 9,65) \pm (0,36 + 0,40 + 0,39 + 0,41)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$

$$= (9,19 \pm 0,20) 10^{-4} \text{ atm}$$

R(48)

La pression du CS₂ que nous avons considérée est de $P_0 = 0,9320 \text{ mbar} = 9,20 \times 10^{-4} \text{ atm}$

Rautian

$$P_1 = \frac{0,01222}{13,4} \pm \frac{0,01222}{13,4} \times \frac{0,5}{13,4} = (9,12 \pm 0,34) 10^{-4} \text{ atm} .$$

$$P_2 = \frac{0,01271}{13,4} \pm \frac{0,01271}{13,4} \times \frac{0,5}{13,4} = (9,49 \pm 0,35) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,01310}{13,4} \pm \frac{0,01310}{13,4} \times \frac{0,5}{13,4} = (9,78 \pm 0,36) 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$$

$$P_4 = \frac{0,01262}{13,4} \pm \frac{0,01262}{13,4} \times \frac{0,5}{13,4} = (9,42 \pm 0,37) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{0\text{moyenne}} = \frac{(9,12 + 9,49 + 9,78 + 9,42) \pm (0,34 + 0,35 + 0,36 + 0,37)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$

$$= (9,45 \pm 0,18) 10^{-4} \text{ atm}$$

Voigt

$$P_1 = \frac{0,01175}{12,9} \pm \frac{0,01175}{12,9} \times \frac{0,5}{12,9} = (9,11 \pm 0,35) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{0,01247}{12,9} \pm \frac{0,01247}{12,9} \times \frac{0,5}{12,9} = (9,67 \pm 0,37) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,01276}{12,9} \pm \frac{0,01276}{12,9} \times \frac{0,5}{12,9} = (9,89 \pm 0,38) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_4 = \frac{0,01261}{12,9} \pm \frac{0,01261}{12,9} \times \frac{0,5}{12,9} = (9,78 \pm 0,38) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_0 \text{ moyenne} = \frac{(9,11+9,67+9,89+9,78) \pm (0,35+0,37+0,38+0,38)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$

$$= (9,61 \pm 0,19) 10^{-4} \text{ atm}$$

R(50)

La pression du CS₂ que nous avons considérée est de $P_0 = 0,7687 \text{ mbar} = 7,59 10^{-4} \text{ atm}$

Rautian

$$P_1 = \frac{0,00893}{12,7} \pm \frac{0,00893}{12,7} \times \frac{0,3}{12,7} = (7,03 \pm 0,17) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{0,00986}{12,7} \pm \frac{0,00986}{12,7} \times \frac{0,3}{12,7} = (7,76 \pm 0,18) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,01003}{12,7} \pm \frac{0,01003}{12,7} \times \frac{0,3}{12,7} = (7,90 \pm 0,19) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_4 = \frac{0,00966}{12,7} \pm \frac{0,00966}{12,7} \times \frac{0,3}{12,7} = (7,61 \pm 0,18) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_0 \text{ moyenne} = \frac{(7,03+7,76+7,90+7,61) \pm (0,17+0,18+0,19+0,18)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$

$$= (7,58 \pm 0,09) 10^{-4} \text{ atm}$$

Voigt

$$P_1 = \frac{0,00822}{12,0} \pm \frac{0,00822}{12,0} \times \frac{0,3}{12,0} = (6,85 \pm 0,17) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{0,00988}{12,0} \pm \frac{0,00988}{12,0} \times \frac{0,3}{12,0} = (8,23 \pm 0,21) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_3 = \frac{0,0104}{12,0} \pm \frac{0,0104}{12,0} \times \frac{0,3}{12,0} = (8,67 \pm 0,22) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_4 = \frac{0,00963}{12,0} \pm \frac{0,00963}{12,0} \times \frac{0,3}{12,0} = (8,03 \pm 0,20) 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_0 \text{ moyenne} = \frac{(6,85+8,23+8,67+8,03) \pm (0,17+0,21+0,22+0,20)}{4} 10^{-4} \text{ atm}$$

$$= (7,94 \pm 0,10) 10^{-4} \text{ atm}$$